

CONCEPTES DE TERMODINÀMICA QUÍMICA I CINÈTICA

Enric Brillas
Rosa Maria Bastida
Francesc Centellas
Xavier Domènech

Publicacions i Edicions



UNIVERSITAT DE BARCELONA



CONCEPTES DE TERMODINÀMICA QUÍMICA I CINÈTICA

Enric Brillas
Rosa Maria Bastida
Francesc Centellas
Xavier Domènech

Publicacions i Edicions



UNIVERSITAT DE BARCELONA



ÍNDEX

Pròleg	9
1. Estats d'agregació de la matèria	11
1.1. L'estat gasós	12
1.2. Gasos ideals	13
1.3. Mescla de gasos ideals	18
1.4. Densitat dels gasos ideals	20
1.5. Difusió i efusió dels gasos	22
1.6. Teoria cinètico-molecular dels gasos ideals	24
1.7. Principi d'equipartició de l'energia. Energia interna d'un gas ideal	30
1.8. Gasos reals	33
1.9. Equació de Van der Waals	36
1.10. Forces intermoleculars en els gasos reals	41
1.11. L'estat líquid	43
2. Termodinàmica	51
2.1. Sistemes termodinàmics	52
2.2. L'equilibri termodinàmic	53
2.3. Transformacions d'un sistema	58
2.4. Transferència de calor i de treball en un procés	59
2.5. Primer principi de la termodinàmica	64
2.6. Capacitat calorífica. Calor molar	70
2.7. Termoquímica	74
2.8. Segon principi de la termodinàmica	90
2.9. El cicle de Carnot	93
2.10. Entropia	97
2.11. Interpretació molecular de l'entropia	105
2.12. Tercer principi de la termodinàmica	107
2.13. Espontaneïtat i equilibri material.	109
2.14. Energies de Gibbs i de Helmholtz	111
2.15. Càlcul de l'energia de Gibbs estàndard d'una reacció química	116

3. L'equilibri de fases	121
3.1. Condició d'equilibri de fases	121
3.2. Potencial químic i composició d'una substància	123
3.3. La regla de les fases	125
3.4. Substàncies pures	127
3.5. L'equació de Clapeyron	132
3.6. Dissolucions	136
3.7. Propietats de les dissolucions líquid-líquid	143
3.8. L'equilibri líquid-vapor per a dissolucions líquid-líquid	154
3.9. Propietats col·ligatives	164
3.10. La llei de distribució de Nernst	176
4. L'equilibri químic	181
4.1. Característiques fenomenològiques de l'equilibri químic	182
4.2. Condició d'equilibri químic d'una reacció	184
4.3. Constant d'equilibri termodinàmica d'una reacció	188
4.4. Equilibri químic en mescles de gasos ideals	189
4.5. Càlculs d'equilibri en reaccions entre gasos ideals	193
4.6. Influència de la temperatura en l'equilibri químic	198
4.7. Desplaçament de l'equilibri químic	202
4.8. Equilibri químic en sistemes heterogenis ideals	206
5. Dissolucions d'electròlits	209
5.1. Tipus d'electròlits. Teoria d'Arrhenius	209
5.2. Conductivitat elèctrica de les dissolucions d'electròlits	212
5.3. Lleis de Kohlrausch	216
5.4. Grau de dissociació d'un electròlit feble	224
5.5. Propietats col·ligatives de les dissolucions d'electròlits	225
5.6. Solvatació iònica	228
5.7. Interacció iònica	233
5.8. Propietats termodinàmiques de dissolucions d'electròlits	239
6. L'equilibri àcid-base	243
6.1. Els primers conceptes sobre els àcids i les bases	243
6.2. Els àcids i les bases segons Arrhenius	244
6.3. Els equilibris d'ionització: la força dels àcids i les bases	247
6.4. El grau d'ionització α	251
6.5. Els àcids i les bases segons Brønsted i Lowry	254
6.6. El producte iònic de l'aigua	256
6.7. El pH de les dissolucions aquoses	258
6.8. L'equació de Henderson-Hasselbach. Efecte del pH sobre el grau d'ionització d'àcids i bases	261
6.9. Indicadors àcid-base	267
6.10. Els àcids i les bases segons Lewis	271
6.11. La hidròlisi de les sals	273

6.12. Equilibris d'hidròlisi. Constant d'hidròlisi	275
6.13. Les equacions de Noyes	278
6.14. Efecte de l'ió comú en els equilibris àcid-base	281
6.15. Dissolucions amortidores	283
6.16. Valoracions àcid-base: corbes de valoració	289
6.17. Equilibris àcid-base en medis no aquosos	307
7. Reaccions de formació de complexos i de precipitació	311
7.1. Estructura, nomenclatura i propietats dels complexos	311
7.2. Equilibri d'ions complexos	319
7.3. Els complexos en aplicacions analítiques i a la natura	323
7.4. Solubilitat i precipitació de sals	325
7.5. Equilibri iònic de sals poc solubles	327
7.6. Modificació de la solubilitat de sals poc solubles	331
7.7. Separació selectiva d'ions	335
7.8. Dissolució de precipitats	337
8. Processos redox	341
8.1. Nombre d'oxidació	342
8.2. Igualació de les reaccions redox	343
8.3. Sistemes electroquímics	348
8.4. Tipus d'elèctrodes reversibles	354
8.5. Piles galvàniques	356
8.6. Diagrames de piles	360
8.7. Mesura de la fem de les piles	362
8.8. Cel·les electrolítiques. Lleis de Faraday	362
8.9. Potencials estàndard d'elèctrode	366
8.10. L'equació de Nernst de l'equilibri electroquímic	368
8.11. Aplicacions de l'equació de Nernst	371
8.12. Piles d'interès tecnològic	376
8.13. Processos redox en els éssers vius	378
9. Cinètica de les reaccions químiques	381
9.1. Velocitat de reacció	382
9.2. Equació de velocitat	384
9.3. Determinació experimental de l'equació de velocitat	392
9.4. Mecanismes de reacció	396
9.5. Equació de velocitat associada a un mecanisme de reacció	398
9.6. Dependència de la constant de velocitat amb la temperatura	406
9.7. Teoria d'Arrhenius de les reaccions elementals	408
9.8. Reaccions unimoleculars	412
9.9. Reaccions en cadena	414
9.10. Reaccions catalitzades	415
Apèndixs	425
Índex alfabètic	429

1. ESTATS D'AGREGACIÓ DE LA MATÈRIA

La matèria està constituïda per conjunts de partícules (àtoms, molècules, ions) que es poden presentar macroscòpicament sota quatre formes diferents, anomenades estats d'agregació de la matèria.

Els tres estats d'agregació més comuns en què es presenta la matèria a la Terra són els estats sòlid, líquid i gasós. Hi ha un gran nombre de substàncies pures que, en determinades condicions, poden assolir tots tres estats d'agregació. Un exemple ben conegut n'és l'aigua, la qual en forma de vapor és present a l'atmosfera; líquida forma rius, llacs i oceans, i sòlida (gel) es troba, per exemple, en els casquets polars.

Els sòlids es caracteritzen per tenir forma i volum definits, gràcies a que les seves partícules constituents pràcticament no es desplacen i s'exerceixen forces de cohesió molts elevades. L'estudi de l'energia associada a la formació d'un cristall iònic (energia reticular) es desenvoluparà a la secció 2.7. de Termoquímica corresponent al capítol dedicat a la Termodinàmica.

Els líquids i els gasos reben el nom genèric de fluids, perquè no tenen una forma definida i les seves partícules constituents poden desplaçar-se fàcilment (fluir). Els líquids posseeixen volum propi, però adopten la forma del recipient que els conté. Les forces intermoleculars en els líquids són grans, motiu pel qual són pràcticament incompressibles i la seva densitat és similar a la dels sòlids corresponents. En canvi, les forces intermoleculars en els gasos són molt petites, la qual cosa explica que els gasos ocupin tot el volum del recipient que els conté (no tenen volum propi), siguin fàcilment compressibles i presentin una baixa densitat.

La majoria de la matèria que forma l'univers, prop del 99 %, es troba en un estat d'agregació anomenat plasma. En són exemples els nuclis de les estrelles i el camí per on es descarrega un raig fins a arribar a terra. Els plasmes són gasos ionitzats, bons conductors del corrent elèctric, que estan constituïts per una mescla de molts tipus de partícules: àtoms, molècules, fotons, electrons i ions positius (atòmics i moleculars). La interpretació de les propietats d'aquest quart estat d'agregació de la matèria és, no obstant això, molt complexa i no serà considerada en aquest llibre.

En aquest capítol s'estudiaran les propietats físiques i les lleis més interessants dels gasos i dels líquids.

1.1. L'estat gasós

Experimentalment, s'ha trobat que tots els gasos, tant si són formats per una substància pura com si ho són per una mescla d'elements i compostos, es comporten d'una manera molt similar. Qualsevol gas es pot descriure en funció de les propietats fonamentals: pressió (P), volum (V), temperatura (T) i massa (m), les quals es mesuren amb facilitat. L'estudi d'aquestes propietats fent servir l'aire com a material de treball va permetre d'establir unes relacions quantitatives entre elles, que van conduir a l'establiment de l'equació d'estat dels gasos ideals. Actualment, se sap que els gasos reals (que són els gasos que es troben a la natura) només compleixen aquesta equació quan la pressió que exerceixen les seves partícules sobre les parets del recipient que les conté és molt petita ($P \longrightarrow 0$). En aquest cas, es considera que les forces intermoleculars són pràcticament nul·les.

Pressió atmosfèrica

L'any 1643, Torricelli realitzà el primer estudi sobre les propietats de l'aire, tot mesurant la pressió que exerceix l'atmosfera sobre la superfície terrestre. Aquest físic italià va usar un tub de vidre d'aproximadament 1 m de longitud, tancat per un extrem i ple de mercuri (fig. 1.1.). L'extrem obert del tub es tanca momentàniament i, tot seguit, s'introdueix en un recipient que conté mercuri. En obrir l'extrem del tub submergit en mercuri, s'observa que el mercuri de l'interior del tub baixa fins a arribar a una alçada, h_{Hg} , d'uns 760 mm sobre el nivell del mercuri en el recipient, independentment del diàmetre del tub. A la part superior del tub hi queda un volum sense Hg on s'ha fet el buit, assolint-se l'equilibri perquè la pressió hidrostàtica de la columna de mercuri, $P_{\text{hidrostàtica}} = \rho_{\text{Hg}} g h_{\text{Hg}}$ (on ρ_{Hg} és la densitat del mercuri i g la gravetat), és contrarestada per la pressió atmosfèrica sobre la superfície de mercuri en el recipient. L'alçada de la columna de mercuri dóna, doncs, una mesura de la pressió atmosfèrica.

Qualsevol instrument que permeti mesurar la pressió atmosfèrica s'anomena baròmetre i el tipus dissenyat per Torricelli es coneix com baròmetre de mercuri (fig. 1.1.).

L'alçada de la columna del baròmetre de mercuri a nivell del mar i a 0°C és de 760 mm. Això va permetre definir inicialment l'atmosfera normal (atm) com la pressió atmosfèrica que equilibra una columna de 760 mm de mercuri (mm Hg). Aquesta unitat és molt usada per expressar la pressió dels gasos. Com que el mm de mercuri es coneix també amb el nom de Torr (en honor a Torricelli), es té:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ Torr}$$

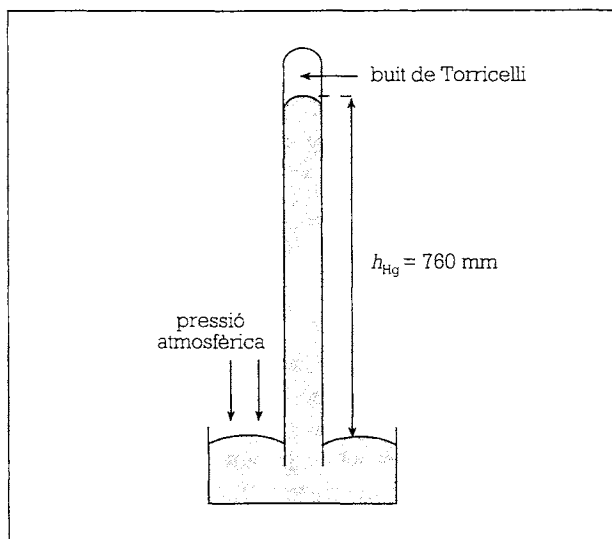


Figura 1.1. Baròmetre de mercuri

Avui dia, es tendeix a utilitzar la unitat de pressió del SI, el pascal (Pa), que es defineix com 1 N m^{-2} . A la pràctica, s'usa també el kPa ($= 10^3 \text{ Pa}$).

La relació entre l'atmosfera normal i el pascal pot trobar-se en considerar que el baròmetre de mercuri (fig. 1.1.) assoleix l'equilibri per a una pressió atmosfèrica d'1 atm quan l'alçada de la seva columna de mercuri és de 760 mm. Com que la pressió hidrostàtica d'aquesta columna de mercuri ha de ser d'1 atm, hom pot escriure:

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= \rho_{\text{Hg}} g h_{\text{Hg}} = 1,359 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3} \times 9,807 \text{ m s}^{-2} \times 0,760 \text{ m} = \\ &= 1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 101,325 \text{ kPa} \end{aligned}$$

D'acord amb aquesta relació, es prefereix definir actualment l'atmosfera normal com la pressió que correspon a 101,325 kPa.

1.2. Gasos ideals

Els estudis realitzats entre els segles XVII i XIX sobre el comportament de l'aire i d'altres gasos van conduir a l'establiment d'unes lleis, molt senzilles, que relacionen les propietats P - V , P - T i V - T per a qualsevol gas pur o mescla de gasos. La combinació d'aquestes lleis permet d'obtenir l'equació d'estat dels gasos ideals, que dona la relació general entre les propietats P , V , T i m dels ga-

sos. Aquesta equació no descriu sempre el comportament dels gasos reals, motiu pel qual hom suposa que es compleix per uns gasos hipotètics, anomenats *gasos ideals*. Experimentalment s'ha trobat que tots els gasos reals segueixen l'equació d'estat dels gasos ideals quan $P \rightarrow 0$. Les característiques d'un gas ideal es veuran més endavant en tractar la teoria cinètico-molecular dels gasos ideals.

Llei de Boyle-Mariotte

Boyle (1662) i Mariotte (1676), de manera independent, van estudiar la compressibilitat de l'aire a temperatura constant, tot trobant que el volum d'una quantitat determinada de gas disminueix quan augmenta la pressió, mentre que si la pressió es fa més petita, el seu volum augmenta. Estudis posteriors han permès comprovar que tots els gasos ideals compleixen la següent relació entre P i V :

$$PV = \text{constant} \quad (m \text{ i } T \text{ constants})$$

que és anomenada llei de Boyle-Mariotte i estableix que el producte de la pressió pel volum que ocupa una massa donada d'un gas és constant, sempre que la temperatura es mantingui constant.

En ser la pressió i el volum d'un gas inversament proporcionals, la representació gràfica de la variació de P davant V (corba P - V) és una hipèrbola. En canvi, si es representen gràficament $1/P$ davant V , o bé P davant $1/V$, s'obtenen senyals línies rectes.

La figura 1.2. presenta les diferents maneres gràfiques d'expressar la llei de Boyle-Mariotte.

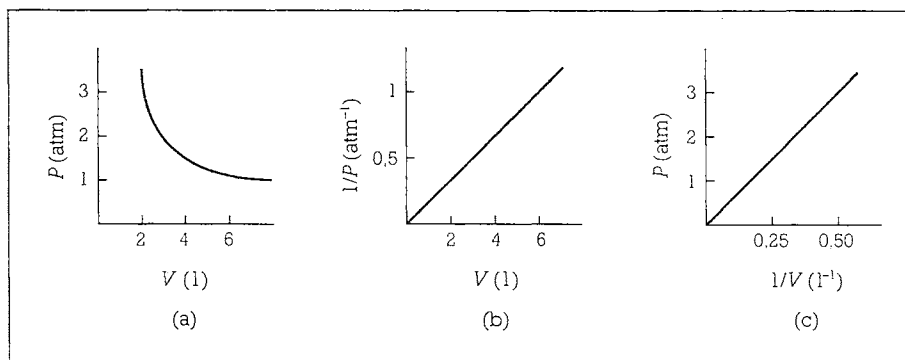


Figura 1.2. Llei de Boyle-Mariotte. Representació de: (a) P davant V ; (b) $1/P$ davant V ; (c) P davant $1/V$

Lleis de Charles-Gay Lussac

Uns cent anys després dels treballs de Boyle i Mariotte, Charles (1787) i, més tard, Gay-Lussac (1802), van estudiar l'efecte de la temperatura sobre un volum d'aire, tot mantenint la pressió constant (dilatació de l'aire). Sota aquestes condicions s'observa que el gas s'expansiona en escalfar-se, mentre que es comprimeix en refredar-se. Ambdós científics van trobar que el quocient V/V_0 , on V és el volum d'una massa d'aire a una temperatura t (en l'escala celsius) i V_0 el volum a 0°C , varia linealment amb t d'acord amb l'expressió:

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \alpha_0 t \quad (m \text{ i } P \text{ constants})$$

on α_0 és el coeficient de dilatació cúbica de l'aire. Avui dia se sap que tots els gasos que es comporten idealment (a $P \longrightarrow 0$) compleixen aquesta relació, amb un valor d' α_0 igual a:

$$\alpha_0 = \frac{1}{273,15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

D'acord amb aquests fets, hom pot preveure que el volum d'un gas ha de ser nul quan:

$$t = -\frac{1}{\alpha_0} = -273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

La temperatura de $-273,15^\circ\text{C}$ serà, doncs, la més baixa que podrà assolir un gas ideal atès que el seu volum no pot ser negatiu, raó per la qual és anomenada zero absolut de temperatura.

A la pràctica, els gasos no poden assolir el zero absolut perquè líquien o solidifiquen abans d'arribar-hi. Això no obstant, lord Kelvin (1848) proposà prendre el zero absolut com l'origen de l'escala absoluta de temperatura o escala termodinàmica de temperatura. La temperatura en aquesta escala se simbolitza per T i té com a unitat el Kelvin (K). El valor de T es calcula sumant 273,15 a la temperatura t en l'escala celsius:

$$T = t + 273,15$$

D'aquesta manera es té que $0 \text{ K} = -273,15^\circ\text{C}$ i $T_0 = 273,15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$.

El quocient V/V_0 per a un gas es pot expressar en funció de la temperatura absoluta:

$$\frac{V}{V_0} = 1 + \alpha_0 t = 1 + \frac{t}{273,15} = \frac{273,15 + t}{273,15} = \frac{T}{T_0}$$

és a dir:

$$V = \text{constant} \times T \quad (m \text{ i } P \text{ constants})$$

Aquesta és la primera llei de Charles-Gay Lussac, que diu que el volum que ocupa una massa donada d'un gas, a pressió constant, és directament proporcional a la seva temperatura absoluta.

Quan es va estudiar l'efecte de la temperatura sobre la pressió que exerceix una massa d'un gas a volum constant, es va establir per a tots els gasos que el quocient P/P_0 entre les pressions mesurades a una temperatura t i a 0°C s'expressa com:

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \beta_0 t \quad (m \text{ i } V \text{ constants})$$

on β_0 (el coeficient tèrmic de la pressió) és numèricament igual a α_0 :

$$\beta_0 = \alpha_0 = \frac{1}{273,15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

En conseqüència, hom pot escriure la següent relació entre P i T , anomenada segona llei de Charles-Gay Lussac:

$$P = \text{constant} \times T \quad (m \text{ i } V \text{ constants})$$

que estableix que la pressió que exerceix una massa donada d'un gas, a volum constant, és directament proporcional a la seva temperatura absoluta.

A la figura 1.3. s'han representat gràficament les relacions lineals V - T i P - T corresponents a la primera i segona lleis de Charles-Gay Lussac.

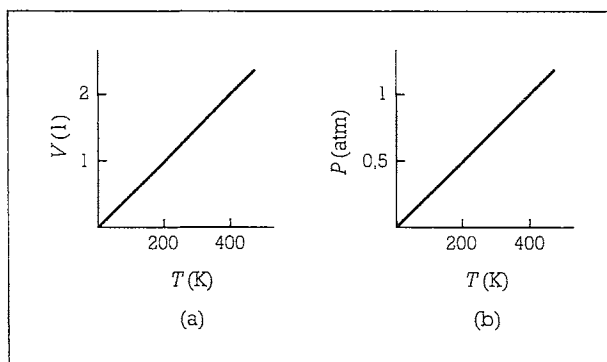


Figura 1.3. (a) Primera llei de Charles-Gay Lussac: variació lineal de V davant T . (b) Segona llei de Charles-Gay Lussac: variació lineal de P davant T

Llei combinada dels gasos: Equació de Clapeyron

Les lleis de Boyle-Mariotte i de Charles-Gay Lussac es poden combinar per trobar la relació entre les propietats P , V i T per a una massa m d'un gas ideal.

Suposem una massa m d'un gas que evoluciona des d'un estat inicial de pressió P_i , volum V_i i temperatura T_i , fins a un estat final de pressió P_f , volum V_f i temperatura T_f . Com que el pas d'un estat a l'altre es pot dur a terme fent variar P , V i T de manera independent, hom pot suposar l'existència d'un estat intermedi de pressió P_{int} , volum V_f i temperatura T_i (fig. 1.4.).

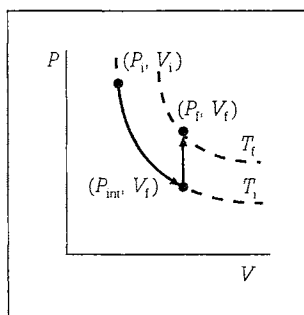


Figura 1.4. Evolució d'un gas ideal des d'un estat inicial a un estat final a través d'un estat intermedi

Quan el gas passa de l'estat inicial a l'intermedi (a T_i constant), es compleix segons la llei de Boyle-Mariotte que $P_i V_i = P_{int} V_f$. Per tant, la pressió de l'estat intermedi valdrà:

$$P_{int} = \frac{P_i V_i}{V_f}$$

D'altra banda, el pas de l'estat intermedi al final té lloc a V_f constant. En fer ús de la segona llei de Charles-Gay Lussac, s'obté:

$$\frac{P_{int}}{T_i} = \frac{P_f}{T_f} \quad \text{o} \quad P_{int} = \frac{P_f T_i}{T_f}$$

Igualant totes dues expressions que donen P_{int} , es dedueix que:

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}$$

Aquesta relació entre P , V i T és l'equació de Clapeyron, que estableix que el producte de la pressió pel volum que ocupa una massa donada d'un gas és directament proporcional a la seva temperatura absoluta, és a dir:

$$\frac{PV}{T} = \text{constant} \quad (m \text{ constant})$$

Equació d'estat dels gasos ideals

La constant de proporcionalitat que apareix en l'equació de Clapeyron depèn de la massa de gas i , per tant, del seu nombre de mols n . Per a 1 mol de gas que ocupa un volum molar V_m , aquesta constant es designa amb el símbol R i s'anomena constant dels gasos ideals. La hipòtesi d'Avogadro estableix que tots els gasos ideals presenten un mateix volum molar en condicions iguals de pressió i temperatura, la qual cosa implica que la constant R té el mateix valor per a qualsevol gas i és, per tant, una constant universal. Per a 1 mol de gas ideal l'equació de Clapeyron s'escriu, doncs, com:

$$P V_m = R T$$

Quan es tenen n mols d'un gas ideal que ocupen un volum V , el volum molar V_m és V/n . Substituint aquesta condició en l'equació anterior s'obté l'equació d'estat dels gasos ideals:

$$P V = n R T$$

que dóna la relació general entre les propietats P , V , T i m (o n) d'un gas ideal.

Es diu que un gas està en condicions normals (CN) quan es troba a la pressió d'1 atm (101,325 kPa) i a la temperatura de 0°C (273,15 K). El volum molar d'un gas ideal en CN és 22,415 l mol⁻¹. El valor de la constant R es calcula aplicant l'equació d'estat dels gasos ideals a 1 mol de gas ideal en CN:

$$R = \frac{1 \text{ atm} \times 22,415 \text{ l}}{1 \text{ mol} \times 273,15 \text{ K}} = 0,08206 \text{ atm l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Similarment, la constant R en el SI val:

$$R = \frac{1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \times 22,415 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273,15 \text{ K}} = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

1.3. Mescla de gasos ideals

L'equació d'estat dels gasos ideals descriu tant el comportament dels gasos purs com el de les mescles gasoses. En aquest darrer cas, el nombre total de

mols que hi ha en la mescla, n_t , ha de ser la suma del nombre de mols de tots els gasos constituents (1, 2, 3 ...):

$$n_t = n_1 + n_2 + n_3 \dots = \sum_i n_i$$

i l'equació d'estat per a una mescla de gasos ideals serà:

$$P V = (\sum_i n_i) R T$$

A partir d'aquesta equació es deduiran, tot seguit, dues lleis molt interessants, que relacionen les propietats de la mescla de gasos amb la seva composició: la llei de Dalton de les pressions parcials i la llei d'Amagat dels volums parcials.

Llei de Dalton de les pressions parcials

Per a una mescla de gasos ideals, es defineix la pressió parcial d'un component i , p_i , com la pressió que exerciria aquest gas si ell sol ocupés el recipient de volum V que conté la mescla a la mateixa temperatura T . La pressió parcial del gas ideal i és:

$$p_i = \frac{n_i R T}{V}$$

Si se sumen les pressions parcials de tots els gasos de la mescla s'obté:

$$\sum_i p_i = p_1 + p_2 + p_3 \dots = (n_1 + n_2 + n_3 \dots) \frac{R T}{V} = (\sum_i n_i) \frac{R T}{V}$$

Comparant aquesta equació amb la d'estat de la mescla, $P V = (\sum_i n_i) R T$, es dedueix la forma matemàtica de la llei de Dalton de les pressions parcials:

$$P = \sum_i p_i$$

que estableix que la pressió total d'una mescla de gasos ideals és igual a la suma de les pressions parcials dels gasos constituents.

Una manera alternativa d'enunciar la llei de Dalton es troba en dividir l'equació de la pressió parcial $p_i = n_i R T / V$ per la d'estat de la mescla $P = (\sum_i n_i) R T / V$. Així, s'obté:

$$\frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = x_i$$

on x_i és la fracció molar del gas i en la mescla. Per tant, també es podrà escriure la llei de Dalton de la següent manera:

$$p_i = x_i P$$

que indica que la pressió parcial d'un gas en una mescla de gasos ideals és igual al producte de la seva fracció molar per la pressió total.

Considerant ambdós enunciats, és evident que la suma de les fraccions molars x_i de tots els gasos ideals de la mescla és igual a 1:

$$\sum_i x_i = 1$$

Llei d'Amagat dels volums parcials

Es defineix el volum parcial d'un gas i , v_i , en una mescla de gasos ideals com el volum que ocuparia aquest gas si es trobés tot sol a la mateixa temperatura T i pressió P que la mescla. Fent un raonament similar al de l'apartat anterior, es pot deduir molt fàcilment que:

$$V = \sum_i v_i$$

Aquesta equació és anomenada la llei d'Amagat dels volums parcials i estableix que el volum d'una mescla de gasos ideals és igual a la suma dels volums parcials dels gasos constituents. Alternativament, aquesta llei es pot expressar com:

$$v_i = x_i V$$

és a dir, el volum parcial d'un gas en una mescla de gasos ideals és igual al producte de la seva fracció molar pel volum total. Per tant, el quocient v_i/V , o tant per un en volum del gas en la mescla, és igual a la seva fracció molar x_i .

1.4. Densitat dels gasos ideals

L'equació d'estat dels gasos ideals permet d'obtenir una relació molt senzilla entre la densitat d'un gas pur $\rho = m/V$ i la seva massa molar M . Tenint en compte que el nombre de mols n d'un gas pur és m/M , hom pot escriure:

$$P V = n R T = \left(\frac{m}{M} \right) R T$$

que es reordena de la següent manera per trobar la densitat del gas:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{P M}{R T} = \frac{M}{V_m}$$

Aquesta equació indica que la densitat d'un gas pur, a pressió i temperatura constants, és directament proporcional a la seva massa molar. La densitat de qualsevol gas pur es pot mesurar experimentalment a uns valors donats de P i T (per exemple, en CN) i llavors, la seva massa molar es pot obtenir a partir de l'equació anterior.

Quan es té una mescla de gasos ideals, la seva massa total, m , és igual a la suma de les masses de tots els gasos constituents, $m_1 + m_2 + m_3 \dots = \sum_i m_i$. Això permet calcular la densitat de la mescla, ρ_{mescla} , com la suma de les densitats dels gasos components, ρ_i :

$$\rho_{\text{mescla}} = \frac{m}{V} = \sum_i \left(\frac{m_i}{V} \right) = \sum_i \rho_i$$

La densitat ρ_i és la densitat que tindria el component i si tot sol ocupés el recipient que conté la mescla a la mateixa temperatura T i, per tant, exercís una pressió igual a la seva pressió parcial p_i . Per tant, la densitat ρ_i es calcula com si fos la d'un gas pur:

$$\rho_i = \frac{p_i M_i}{R T}$$

on M_i és la massa molar del gas i . Tenint en compte la llei de Dalton de les pressions parcials, $p_i = x_i P$, es pot escriure l'equació anterior de la següent forma:

$$\rho_i = \frac{x_i P M_i}{R T} = (x_i M_i) \frac{P}{R T}$$

Sumant les densitats de tots els components, es dedueix que:

$$\rho_{\text{mescla}} = \sum_i \rho_i = \left(\sum_i x_i M_i \right) \frac{P}{R T}$$

Per obtenir una expressió similar a la de la densitat d'un gas pur, es defineix la massa molar aparent, M_{ap} , d'una mescla de gasos ideals com la suma, per a tots els components, del producte de la fracció molar de cada gas per la seva massa molar:

$$M_{\text{ap}} = \sum_i x_i M_i$$

S'estableix, així, que:

$$\rho_{\text{mescla}} = \frac{P M_{\text{ap}}}{R T} = \frac{M_{\text{ap}}}{V_{\text{m}}}$$

Aquesta equació permet calcular la massa molar aparent d'una mescla si prèviament s'ha determinat la seva densitat. Per exemple, si es coneix M_{ap} per a una mescla de dos components 1 i 2, es pot trobar la seva composició a partir de les equacions $M_{\text{ap}} = x_1 M_1 + x_2 M_2$ i $x_1 + x_2 = 1$.

El valor de M_{ap} d'una mescla gasosa i la seva densitat a unes condicions determinades també es poden obtenir en conèixer la composició de la mescla. Com a exemple, calculem la massa molar aparent i la densitat en CN ($P = 1 \text{ atm}$ i $T_0 = 273,15 \text{ K}$) de l'aire eixut. La seva anàlisi química mostra que està compost per 78,04 % de N_2 , 20,99 % d' O_2 , 0,94 % d'Ar i 0,03 % de CO_2 (% en volum). Si se suposa que la mescla és constituïda per gasos ideals, el tant per u en volum de cada gas coincideix amb la seva fracció molar, d'acord amb la llei d'Amagat. Així, es té:

$$x_{\text{N}_2} = 0,7804 \quad x_{\text{O}_2} = 0,2099 \quad x_{\text{Ar}} = 0,0094 \quad x_{\text{CO}_2} = 0,0003$$

Sabent que $M(\text{N}_2) = 28,01 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{Ar}) = 39,95 \text{ g mol}^{-1}$ i $M(\text{CO}_2) = 44,01 \text{ g mol}^{-1}$, la massa molar aparent de l'aire eixut és:

$$\begin{aligned} M_{\text{aire}} &= \sum_i x_i M_i = [(0,7804 \times 28,01) + (0,2099 \times 32,00) + \\ &+ (0,0094 \times 39,95) + (0,0003 \times 44,01)] \text{ g mol}^{-1} = 28,96 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

i com que $V_{\text{m}} = 22,415 \text{ l mol}^{-1}$ si és un gas ideal, la densitat en CN val:

$$\rho_{\text{aire}} = \frac{M_{\text{aire}}}{V_{\text{m}}} = \frac{28,96 \text{ g mol}^{-1}}{22,415 \text{ l mol}^{-1}} = 1,292 \text{ g l}^{-1} = 1,292 \text{ g dm}^{-3} = 1,292 \text{ kg m}^{-3}$$

1.5. Difusió i efusió dels gasos

S'entén per difusió d'un gas el seu procés de mescla amb un altre gas. Un gas es difon en el si d'un altre gas fins a ocupar tot el volum del recipient i constituir una mescla uniforme. Per exemple, si es posen en contacte dos recipients que contenen gasos hidrogen i nitrogen mitjançant una membrana porosa, cada gas es difon en el si de l'altre fins a assolir l'equilibri (fig. 1.5.).

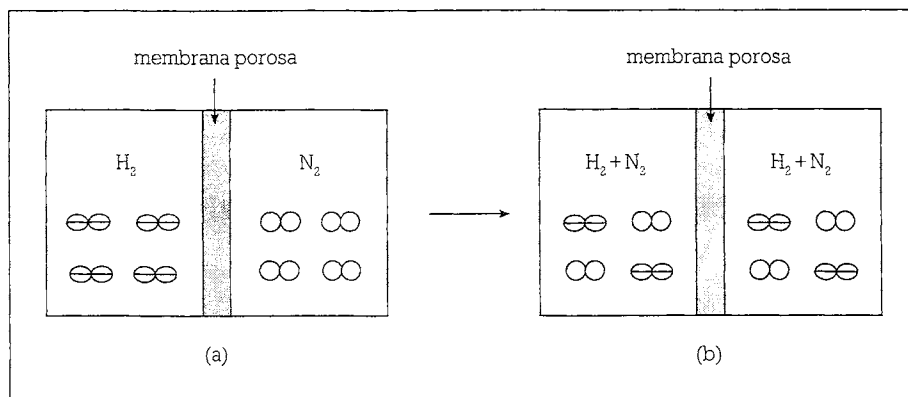


Figura 1.5. Difusió dels gasos H_2 i N_2 : (a) estat inicial; (b) estat d'equilibri

En canvi, el procés de pèrdua d'un gas del recipient que el conté a través d'un forat molt petit (porus) s'anomena efusió. Aquest procés succeeix si a l'exterior del recipient hi ha el buit o bé un gas de pressió més petita. Per exemple, si un pneumàtic d'un cotxe té un porus, l'aire que conté la seva càmera s'efon lentament i el pneumàtic es va desinflant.

El 1829, Graham va demostrar experimentalment que tant la velocitat de difusió d'un gas com la seva velocitat d'efusió són inversament proporcionals a l'arrel quadrada de la seva densitat. Així, per a un gas i es compleix:

$$u_{\text{dif},i} = \frac{\text{constant}}{\sqrt{\rho_i}} \qquad u_{\text{ef},i} = \frac{\text{constant}}{\sqrt{\rho_i}}$$

Ambdues expressions es coneixen amb el nom de llei de Graham. Aquesta llei estableix les següents relacions entre les velocitats de difusió i d'efusió dels gasos 1 i 2:

$$\frac{u_{\text{dif},1}}{u_{\text{dif},2}} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} \qquad \frac{u_{\text{ef},1}}{u_{\text{ef},2}} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$$

les quals palesen que els gasos més lleugers es difonen més ràpidament que els gasos més pesats. L'hidrogen és el gas més lleuger i, per tant, serà el gas que tingui major velocitat de difusió i d'efusió.

Calculem, per exemple, la velocitat relativa de difusió de l' H_2 respecte a l' O_2 en CN, tot sabent que la densitat d'aquests gasos són $0,090$ i $1,429 \text{ kg m}^{-3}$, respectivament. Aplicant la llei de Graham, s'obté:

$$\frac{u_{\text{dif}}(H_2)}{u_{\text{dif}}(O_2)} = \sqrt{\frac{\rho_{O_2}}{\rho_{H_2}}} = \sqrt{\frac{1,429 \text{ kg m}^{-3}}{0,090 \text{ kg m}^{-3}}} = 3,988$$

que indica que l'hidrogen es difon (i s'efon) quasi quatre vegades més ràpidament que l'oxigen.

1.6. Teoria cinètico-molecular dels gasos ideals

El fet que qualsevol gas a pressions prou baixes (gas ideal) presentés el mateix comportament, va suggerir, ja des del segle XVII, que tots els gasos havien de tenir la mateixa estructura. El 1857, Clausius va establir un model cinètic senzill que interpreta el comportament i les lleis dels gasos ideals, tot considerant que un gas és constituït per un gran nombre de partícules (àtoms o molècules), tal com s'ha comprovat experimentalment.

Actualment, aquest model s'anomena teoria cinètico-molecular dels gasos ideals i es basa en les hipòtesis següents:

1) Els gasos són constituïts per un gran nombre de molècules. Totes les partícules són puntuals, és a dir, amb massa però sense volum propi.

2) Les molècules del gas es troben separades entre si per distàncies molt grans, i per tant, la major part del volum ocupat pel gas és buit.

3) El moviment de les molècules és a l'atzar, sense cap direcció privilegiada. Les molècules es desplacen en línia recta fins a xocar amb altres molècules o amb les parets del recipient que les conté, i poden assolir qualsevol velocitat compresa entre 0 i ∞ .

4) Les forces d'interacció entre les molècules (forces intermoleculars) són nul·les. Quan les molècules xoquen, totes les col·lisions són elàstiques, és a dir, es conserva l'energia total de les molècules i la quantitat de moviment.

5) L'energia cinètica mitjana per molècula, $\bar{\epsilon}_c$, és directament proporcional a la temperatura absoluta T .

Un gas que compleix totes aquestes hipòtesis es diu que és un *gas ideal*. Com que el nombre de molècules en un gas és molt gran, la teoria cinètico-molecular utilitzarà mètodes estadístics, els quals permeten d'expressar les propietats macroscòpiques observades pel gas en funció del valor mitjà de les propietats microscòpiques de les seves molècules.

Comprovació de la llei de Boyle-Mariotte

La teoria cinètico-molecular dels gasos ideals permet comprovar la llei de Boyle-Mariotte si se suposa que la pressió d'un gas és igual a la força mitjana

per unitat d'àrea que exerceixen les molècules quan xoquen amb les parets del recipient que les conté.

Considerem que un recipient cúbic, d'aresta l , conté N molècules idèntiques d'un gas ideal de massa m . Cada molècula té una velocitat, de mòdul u i components u_x , u_y i u_z . Els eixos de les coordenades X , Y , Z es prenen perpendiculars a les cares del cub (fig. 1.6.).

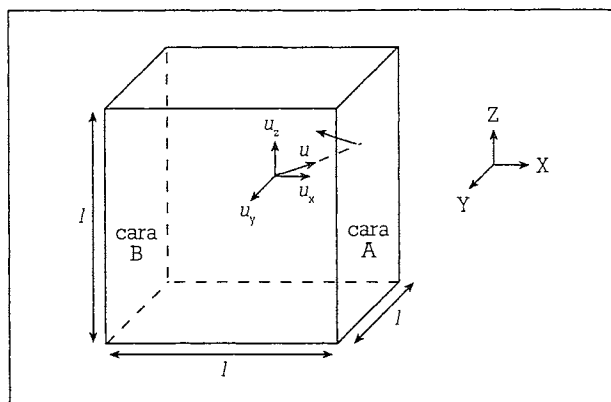


Figura 1.6. Xoc d'una molècula d'un gas contra la cara A d'un recipient cúbic

La força F que exerceix una molècula que xoca elàsticament amb la cara A perpendicular a l'eix X (fig. 1.6.) es determina a partir de la segona llei de Newton de la dinàmica:

$$F = (\text{variació de la quantitat de moviment en un xoc}) \times (\text{nombre de xocs per segon})$$

La quantitat de moviment de la molècula és un vector de mòdul $m u$ i components $m u_x$, $m u_y$ i $m u_z$. Atès que la col·lisió és elàstica, el mòdul $m u$ i els seus components $m u_y$ i $m u_z$ es mantenen constants, mentre que el component $m u_x$ abans del xoc s'inverteix i val $-m u_x$ després del xoc. La variació de la quantitat de moviment en un xoc és:

$$m u_x - (-m u_x) = 2 m u_x$$

El nombre de xocs per segon es determina com $u_x/2l$, on u_x és l'espai que recorre la molècula en la direcció X durant 1 s, i $2l$ és la distància entre dos xocs consecutius (viatge des de la cara A a la B i tornada). Per tant, la força F exercida per una molècula és:

$$F = 2 m u_x \frac{u_x}{2l} = \frac{m u_x^2}{l}$$

Per trobar la força mitjana, $\bar{F}$, que exerceixen les N molècules que hi ha en el recipient sobre la cara A, cal tenir en compte que les molècules tenen di-

ferents velocitats i components u_x . És necessari introduir, doncs, el valor mitjà d' u_x^2 , el qual es designa per $u_{qm,x}^2$ i es defineix com el quadrat de la component X de la velocitat quadràtica mitjana u_{qm} ($= \sqrt{u^2}$, que és l'arrel quadrada del valor mitjà del quadrat de les velocitats moleculars). La força mitjana que exerceixen les N molècules s'escriurà així:

$$\bar{F} = \frac{N m u_{qm,x}^2}{l}$$

La velocitat quadràtica mitjana u_{qm} és el mòdul d'un vector de components $u_{qm,x}$, $u_{qm,y}$ i $u_{qm,z}$. La relació entre u_{qm} i els seus components és:

$$u_{qm}^2 = u_{qm,x}^2 + u_{qm,y}^2 + u_{qm,z}^2$$

Com que les molècules del gas es distribueixen uniformement i no hi ha cap direcció privilegiada $u_{qm,x}^2 = u_{qm,y}^2 = u_{qm,z}^2$ i, per tant:

$$u_{qm}^2 = 3 u_{qm,x}^2 \quad \text{o} \quad u_{qm,x}^2 = \frac{1}{3} u_{qm}^2$$

Substituint aquesta última expressió en l'equació anterior d' $\bar{F}$ s'obté:

$$\bar{F} = \frac{N m u_{qm}^2}{3 l}$$

i la pressió P que exerceix el gas sobre la cara A d'àrea $\bar{A} = l^2$ és:

$$P = \frac{\bar{F}}{\bar{A}} = \frac{\bar{F}}{l^2} = \frac{N m u_{qm}^2}{3 l^3}$$

Atès que l^3 és igual al volum del cub V , aquesta expressió es pot escriure com:

$$P V = \frac{1}{3} N m u_{qm}^2$$

El producte de la pressió del gas pel volum que ocupa és, doncs, funció del nombre de molècules que conté, de la seva massa i del quadrat de la velocitat quadràtica mitjana.

Tenint en compte que l'energia cinètica d'una molècula és $\epsilon_c = 1/2 m u^2$, l'energia cinètica mitjana per molècula d'un gas ideal serà:

$$\bar{\epsilon}_c = \frac{1}{2} m u_{qm}^2$$

que substituïda en l'equació anterior dóna la següent relació entre el producte $P V$ i $\bar{\epsilon}_c$:

$$P V = \frac{2}{3} N \bar{\epsilon}_c$$

Aquesta equació està d'acord amb la llei de Boyle-Mariotte, ja que l'energia cinètica mitjana per molècula és directament proporcional a la temperatura absoluta, d'acord amb la cinquena hipòtesi de la teoria cinètico-molecular dels gasos ideals.

Relació entre l'energia cinètica de les molècules i la temperatura

Comparant l'equació de la llei de Boyle-Mariotte, $P V = 2/3 N \bar{\epsilon}_c$, amb l'equació d'estat dels gasos ideals obtinguda experimentalment, $P V = n R T$, es té:

$$\frac{2}{3} N \bar{\epsilon}_c = n R T$$

i com que $n = N/N_A$, on N_A és el nombre d'Avogadro, es dedueix que:

$$\bar{\epsilon}_c = \frac{3}{2} \left(\frac{R}{N_A} \right) T$$

La constant $k = R/N_A$ s'anomena constant de Boltzmann. El seu valor en el SI és:

$$k = \frac{8,314 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{6,022 \times 10^{23} \text{ molècula mol}^{-1}} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \text{ molècula}^{-1}$$

Per tant, l'energia cinètica mitjana per molècula d'un gas ideal s'expressa com:

$$\bar{\epsilon}_c = \frac{3}{2} k T$$

la qual palesa que $\bar{\epsilon}_c$ és directament proporcional a la temperatura absoluta, cosa que ja es postula en la teoria cinètico-molecular. Amb això es vol indicar que la temperatura d'un gas és una característica del conjunt de molècules i no d'una molècula individual.

Anàlogament, l'energia cinètica mitjana molar d'un gas ideal, $\bar{E}_c$, serà:

$$\bar{E}_c = N_A \bar{\epsilon}_c = \frac{3}{2} R T$$

Tenint en compte les relacions:

$$\bar{\epsilon}_c = \frac{1}{2} m u_{\text{qm}}^2 = \frac{3}{2} k T \quad \text{i} \quad \bar{E}_c = \frac{1}{2} M u_{\text{qm}}^2 = \frac{3}{2} R T$$

on M és la massa molar del gas, es dedueix que:

$$u_{\text{qm}} = \sqrt{\frac{3 k T}{m}} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}}$$

La velocitat quadràtica mitjana és, doncs, directament proporcional a l'arrel quadrada de la temperatura absoluta i inversament proporcional a l'arrel quadrada de la massa molar del gas. Així, u_{qm} per a un gas augmenta en augmentar la seva temperatura. En canvi, a T constant, u_{qm} és més gran per als gasos amb menor massa molar (el valor màxim serà per al gas hidrogen).

La distribució de velocitats moleculars de Maxwell-Boltzmann

La teoria cinètico-molecular dels gasos ideals suposa que les molècules d'un gas es mouen a l'atzar, canviant molt sovint de velocitat a causa de les col·lisions que realitzen. El fet que en un gas hi hagi un gran nombre de molècules va permetre a Maxwell i Boltzmann, l'any 1860, desenvolupar un mètode estadístic per trobar la distribució de velocitats moleculars d'un gas a temperatura constant, és a dir, la fracció de molècules $F(u)$ que tenen una velocitat u determinada. En el cas d'un gas pur, constituït per molècules de massa m , la llei de distribució de velocitats moleculars de Maxwell-Boltzmann (fig. 1.7.) és:

$$F(u) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} u^2 e^{-m u^2 / k T}$$

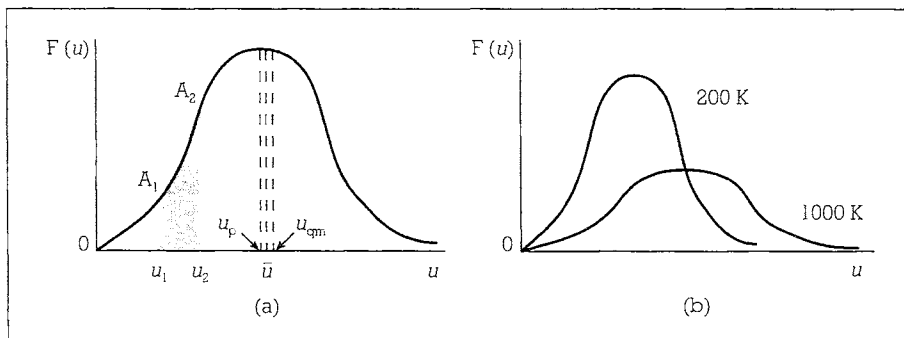


Figura 1.7. (a) Funció de distribució de velocitats moleculars de Maxwell-Boltzmann. (b) Variació de la funció de distribució amb la temperatura

La integració d'aquesta funció entre els límits u_1 i u_2 dóna la fracció de molècules (en tant per un) que posseeixen una velocitat compresa entre les velocitats esmentades, la qual correspon a l'àrea $u_1 A_1 A_2 u_2$ de la figura 1.7.(a). D'altra banda, les molècules poden assolir qualsevol velocitat compresa entre 0 i ∞ , la qual cosa implica que el valor de l'àrea sota la corba $F(u)$ és la unitat:

$$\int_0^{\infty} F(u) du = 1$$

A partir de la funció $F(u)$ es pot conèixer el valor de la velocitat més probable, u_p , per a la qual aquesta funció és màxima, així com els valors de la velocitat mitjana, $\bar{u}$, i de la velocitat quadràtica mitjana, u_{qm} , que es defineixen de la següent forma:

$$\bar{u} = \int_0^{\infty} u F(u) du \qquad u_{qm} = \sqrt{\int_0^{\infty} u^2 F(u) du}$$

La velocitat més probable s'obté en aplicar la condició de màxim ($dF(u)/du = 0$). Les velocitats mitjana i quadràtica mitjana es troben en calcular les integrals anteriors. Les expressions d'aquests tres paràmetres són:

$$u_p = \sqrt{\frac{2 k T}{m}} \qquad \bar{u} = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}} \qquad u_{qm} = \sqrt{\frac{3 k T}{m}}$$

i la seva relació (fig. 1.7.a) és:

$$u_p : \bar{u} : u_{qm} = 1 : 1,13 : 1,22$$

Tanmateix es pot veure que l'equació d' u_{qm} coincideix amb la deduïda abans en considerar l'energia cinètica mitjana per molècula.

La figura 1.7.(b) mostra l'efecte de la temperatura sobre la funció $F(u)$. En augmentar la temperatura, els valors de les velocitats u_p , $\bar{u}$ i u_{qm} es fan més grans i les corbes s'eixamplen, atès que les seves àrees totals han de ser sempre iguals a la unitat.

Comprovació de la llei de Graham

Els processos de difusió i d'efusió d'un gas es deuen als moviments a l'atzar de les seves molècules constituents. Per a dos gasos 1 i 2, a la mateixa temperatura T , la teoria cinètico-molecular estableix que:

$$\frac{1}{2} m_1 u_{qm,1}^2 = \frac{1}{2} m_2 u_{qm,2}^2$$

Substituint en aquesta expressió les relacions:

$$u_{qm,1} = \sqrt{\frac{3 R T}{M_1}} \quad \text{i} \quad u_{qm,2} = \sqrt{\frac{3 R T}{M_2}}$$

s'obté:

$$\frac{u_{qm,1}}{u_{qm,2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

que indica que la velocitat quadràtica mitjana d'un gas és inversament proporcional a l'arrel quadrada de la seva massa molar. Els gasos 1 i 2 són ideals i tenen, doncs, el mateix volum molar V_m . Multiplicant i dividint la part dreta de l'equació anterior per $(V_m)^{1/2}$, resulta:

$$\frac{u_{qm,1}}{u_{qm,2}} = \sqrt{\frac{M_2/V_m}{M_1/V_m}} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}$$

d'on es dedueix que les velocitats de difusió i d'efusió d'un gas són inversament proporcionals a l'arrel quadrada de la seva massa molar, tal com preveu la llei de Graham.

1.7. Principi d'equipartició de l'energia. Energia interna d'un gas ideal

Les molècules d'un gas poden estar constituïdes per 1 àtom (gasos monoatòmics) o bé, en general, per N àtoms (gasos poliatòmics). L'energia que tenen les molècules d'un gas a causa de la temperatura s'anomena energia tèrmica. Les molècules d'un gas poliatòmic tenen tres tipus d'energia tèrmica: *energia de translació*, que prové dels seus moviments de desplaçament en el si del gas, *energia de rotació*, que prové del moviment dels àtoms al voltant dels eixos moleculars de rotació, i *energia de vibració*, deguda al moviment d'oscil·lació dels àtoms respecte a les seves posicions d'equilibri en la molècula. Les molècules d'un gas monoatòmic només posseeixen la component translacional.

Cada moviment independent que té lloc en una molècula rep el nom de grau de llibertat. Totes les molècules tenen 3 graus de llibertat de translació que corresponen als moviments en els tres eixos de coordenades X , Y i Z . Re-

ferent als moviments de rotació, cal distingir entre les molècules poliàtòmiques lineals amb 2 eixos moleculars de rotació (2 graus de llibertat) i les no lineals amb 3 eixos de rotació (3 graus de llibertat). El nombre de graus de llibertat de vibració també depèn de si la molècula poliàtòmica és o no lineal.

En general, una molècula amb N àtoms té $3N$ graus de llibertat. Això permet d'establir que una molècula lineal té 3 graus de llibertat de translació, 2 de rotació i $3N-5$ de vibració, i que una molècula no lineal té 3 graus de llibertat de translació, 3 de rotació i $3N-6$ de vibració.

Per exemple, un gas monoatòmic té 3 graus de llibertat de translació i un gas diatòmic (amb dos àtoms) en té 3 de translació, 2 de rotació i 1 de vibració, atès que és lineal. La figura 1.8. representa els moviments de rotació i de vibració d'una molècula diatòmica.

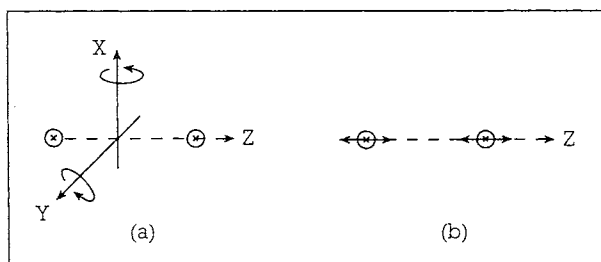


Figura 1.8. Moviments d'una molècula diatòmica: (a) rotació al voltant dels eixos X i Y; (b) vibració en l'eix internuclear Z. (Les fletxes rectes indiquen el sentit de l'oscil·lació)

Cada grau de llibertat translacional d'un gas ideal té associada una energia de translació de valor igual al d'un component de la seva energia cinètica mitjana molar. Segons la teoria cinètico-molecular, l'energia cinètica mitjana molar d'un gas ideal és:

$$\bar{E}_c = \frac{1}{2} M u_{qm}^2 = \frac{3}{2} R T$$

Tenint en compte que $u_{qm}^2 = u_{qm,x}^2 + u_{qm,y}^2 + u_{qm,z}^2$, aquesta energia es pot desglossar com a suma de les seves components $\bar{E}_{c,x}$, $\bar{E}_{c,y}$ i $\bar{E}_{c,z}$:

$$\bar{E}_c = \frac{1}{2} M u_{qm,x}^2 + \frac{1}{2} M u_{qm,y}^2 + \frac{1}{2} M u_{qm,z}^2 = \bar{E}_{c,x} + \bar{E}_{c,y} + \bar{E}_{c,z}$$

i com que $u_{qm,x}^2 = u_{qm,y}^2 = u_{qm,z}^2$, es dedueix que:

$$\bar{E}_{c,x} = \bar{E}_{c,y} = \bar{E}_{c,z} = \frac{1}{2} R T$$

Això palesa que l'energia translacional molar, U_{trans} , d'un gas ideal és igual a $3/2 RT$ i l'energia translacional molar que correspon a cada grau de llibertat de translació val $1/2 RT$. La generalització d'aquesta condició a tots els graus de llibertat d'un gas ha permès d'establir el principi d'equipartició de l'energia, que diu que a cadascuna de les energies associades a un grau de llibertat d'un gas ideal li correspon una energia molar igual a $1/2 RT$.

D'acord amb aquest principi, a cada grau de llibertat de rotació (que té associat una única energia de rotació) li correspon una energia rotacional molar de $1/2 RT$. En canvi, cada grau de llibertat de vibració té dues energies associades, l'energia potencial de vibració i l'energia cinètica, motiu pel qual li ha de correspondre una energia vibracional molar igual a $R T$. Això no obstant, s'ha trobat experimentalment que aquest valor de l'energia vibracional és només assolit pels gasos a temperatures molt elevades, normalment per sobre dels 1500 K. A temperatures per sota dels 500 K, que són les més usuals quan es treballa amb els gasos, pot considerar-se que la contribució energètica vibracional és zero.

El principi d'equipartició de l'energia permet calcular l'energia tèrmica molar, U_{term} , d'un gas ideal com a suma de l'energia translacional molar, U_{trans} , de l'energia rotacional molar, U_{rot} , i l'energia vibracional molar, U_{vib} . Tanmateix, a temperatures ordinàries (inferiors a 500 K) només cal considerar les dues primeres contribucions:

$$U_{\text{term}} = U_{\text{trans}} + U_{\text{rot}} = \frac{3}{2}RT + U_{\text{rot}} \quad (1 \text{ mol de gas ideal})$$

Sota aquestes condicions, per exemple, l'energia tèrmica molar d'un gas ideal diatòmic amb 2 graus de llibertat de rotació serà de $5/2 RT$. L'energia tèrmica molar d'un gas ideal monoatòmic sempre val $3/2 RT$.

Un gas pot presentar altres contribucions energètiques: l'*energia a 0 K*, U_0 , que és la suma de l'energia dels electrons en l'estat fonamental i de l'energia nuclear (a 0 K no hi ha cap moviment molecular), l'*energia d'activació electrònica*, U_{elec} , que és l'energia necessària per passar els electrons de l'estat electrònic fonamental als excitats, i l'*energia de potencial intermolecular*, U_{int} , deguda a les forces intermoleculars. En sumar aquestes tres contribucions energètiques per mol amb l'energia tèrmica molar s'obté l'energia total molar del gas, anomenada *energia interna molar*, U_{m} :

$$U_{\text{m}} = U_0 + U_{\text{elec}} + U_{\text{int}} + U_{\text{term}} \quad (1 \text{ mol de gas})$$

Per a un gas ideal, $U_{\text{int}} = 0$ perquè les seves forces intermoleculars són nul·les, $U_{\text{elec}} = 0$ perquè totes les molècules es troben en el nivell electrònic fonamental (fins i tot a temperatures molt elevades), i U_0 s'agafa com el zero energètic perquè és el valor més baix d'energia molecular. Això implica que *l'energia interna molar d'un gas ideal és igual a la seva energia tèrmica molar*:

$$U_m = U_{\text{term}} \quad (1 \text{ mol de gas ideal})$$

L'energia interna molar d'un gas ideal, doncs, depèn únicament de la temperatura, igual que la seva energia tèrmica. Així, les energies internes molars d'un gas ideal monoatòmic i d'un gas ideal diatòmic a temperatures ordinàries són:

$$U_m = \frac{3}{2} R T \quad (1 \text{ mol de gas ideal monoatòmic})$$

$$U_m = \frac{5}{2} R T \quad (1 \text{ mol gas ideal diatòmic})$$

1.8. Gasos reals

Experimentalment, l'equació d'estat dels gasos ideals, $P V = n R T$, és només aplicable als gasos reals a pressions molt baixes. En augmentar la pressió, s'observa que els gasos reals presenten desviacions importants del comportament ideal. La magnitud d'aquestes desviacions s'expressa mitjançant el factor de compressibilitat del gas, que es designa amb el símbol z i es defineix com el quocient entre el volum molar del gas real, V_m , i el volum molar ideal, $V_{m(\text{ideal})} = R T/P$:

$$z = \frac{V_m}{V_{m(\text{ideal})}} = \frac{P V_m}{R T}$$

El valor de z és 1 per a un gas ideal a qualsevol P i T . Per a un gas real, però, z depèn de P , de T i del tipus de gas. La figura 1.9.(a) mostra la variació de z amb P per a diferents gasos a 273,15 K. S'observa que en la regió d'elevades pressions el valor de z de tots els gasos varia linealment amb P , mentre que s'aproxima a la unitat quan $P \rightarrow 0$, on els gasos presenten un comportament ideal. A grans pressions i segons el gas considerat, z pot assolir valors més petits (quan $V_m < V_{m(\text{ideal})}$) o bé més grans (quan $V_m > V_{m(\text{ideal})}$) que la unitat, cosa que fa que els gasos s'allunyin del comportament ideal.

Les desviacions d'un gas real a causa de la temperatura s'estudien mitjançant un diagrama d'Amagat en què es representa el producte $P V_m$ davant P a diferents valors de T (fig. 1.9.b). A grans temperatures, el producte $P V_m$ augmenta lleugerament en augmentar la pressió, mentre que a baixes temperatures presenta un mínim en la regió de pressions moderades, que es fa més pronunciat a mesura que T disminueix. Aquest comportament s'explica per l'existència de forces d'atracció i de repulsió entre les molècules dels gasos reals: a grans pressions predominen les forces repulsives i a baixes pressions

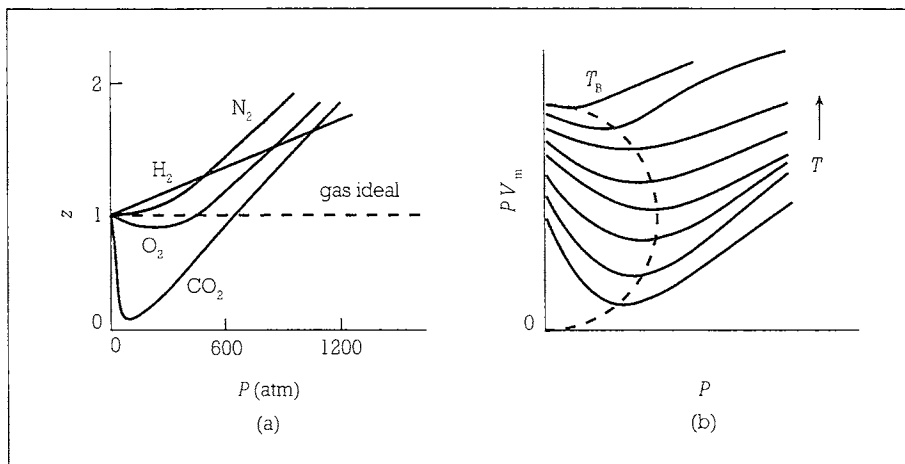


Figura 1.9. (a) Representació del factor de compressibilitat z en funció de P per a diversos gasos a 273,15 K. (b) Diagrama d'Amagat d'un gas real a diferents temperatures

les atractives. El producte $P V_m$ assoleix el mínim quan ambdós tipus de forces s'igualen (forces intermoleculars nul·les) i, per tant, sota aquestes condicions els gasos reals es comporten idealment. La corba que uneix tots els mínims coincideix a baixes pressions, per sota d'1 atm, amb la primera corba $P V_m$ sense mínim (fig. 1.9.b) i que correspon a la temperatura de Boyle T_B . Quan un gas real es troba a la temperatura de Boyle i a pressions inferiors a 1 atm, segueix l'equació d'estat dels gasos ideals, perquè les forces intermoleculars entre les seves partícules són nul·les.

Liquació dels gasos reals

Una propietat molt important dels gasos reals és que es poden liquidar a baixes temperatures per compressió isotèrmica (a T constant). La liquació dels gasos es produeix gràcies a les forces intermoleculars d'atracció que existeixen entre les seves molècules.

A la figura 1.10, s'ha representat la variació de P amb V_m quan un gas (vapor d'aigua) es comprimeix, per exemple, a una temperatura T_1 partint del punt A. El gas comença a liquidar en el punt G, convertint-se completament en líquid en arribar al punt L. Durant la liquació en el tram GL, la pressió es manté constant, tot i que el volum de la fase gasosa disminueix progressivament. Per disminuir el volum per sota del punt L (on tan sols hi ha líquid), cal augmentar enormement la pressió sobre el líquid a causa de la seva baixa compressibilitat. Aquest mateix tipus de variació entre P i V_m s'observa en la figura 1.10. a una temperatura T_2 superior a T_1 , tot i que la pressió de liquació és

més gran i el tram G'L' és més curt. La tendència a l'augment de la pressió de liquació i de disminució del tram GL segueix en augmentar la temperatura fins que s'arriba a una temperatura T_c , característica del gas, en què el tram GL es converteix en el punt C. A temperatures més grans que T_c (per exemple, T_3) ja no és possible liquar el gas.

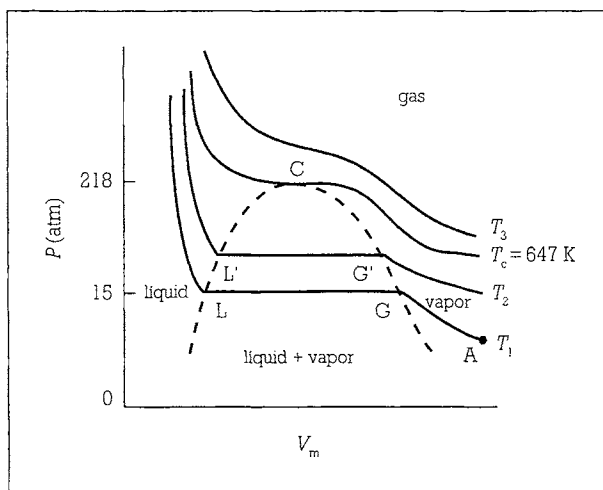


Figura 1.10. Diagrama d'Andrews de l'aigua

La temperatura T_c per sobre la qual no es pot liquar un gas real per compressió isotèrmica s'anomena la temperatura crítica del gas. El punt C rep el nom de *punt crític* i ve definit per la pressió crítica P_c i el volum molar crític $V_{m,c}$ del gas real. Els valors crítics d'alguns gasos es recullen a la taula 1.1.

Un gas real que es troba a una temperatura menor que T_c és anomenat vapor. L'única diferència entre vapor i gas consisteix, doncs, en què un vapor liqua per compressió isotèrmica ($T < T_c$), mentre que un gas no pot fer-ho ($T > T_c$).

La unió dels punts G, G', etc., amb el punt crític C i amb els punts L, L', etc., permet dividir el diagrama P - V de la figura 1.10. en quatre regions on existeixen el gas real, el vapor, el vapor en equilibri amb el líquid i el líquid. Un diagrama P - V que mostra totes aquestes regions s'anomena diagrama d'Andrews.

Equacions d'estat dels gasos reals

Per tal d'explicar el comportament dels gasos reals s'han establert diferents equacions d'estat en què intervenen paràmetres característics de cada gas. Les equacions d'estat que potser descriuen millor els gasos reals són les equacions virials, que adopten una forma polinòmica com aquesta:

$$z = \frac{P V_m}{R T} = 1 + B(T) P + C(T) P^2 + D(T) P^3$$

on els coeficients $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$, etc., que són funció de la temperatura, s'anomenen segon, tercer, quart, etc., coeficients virials, respectivament. El primer coeficient virial val 1 perquè els gasos reals es comporten idealment quan $P \rightarrow 0$. A baixes pressions, tots els coeficients d'ordre superior al segon són nuls i, llavors, z ha de ser una funció lineal de P , tal com es troba experimentalment (fig. 1.9.a):

$$z = 1 + B(T) P$$

Les equacions virials dels gasos reals tenen l'inconvenient de ser equacions empíriques de difícil interpretació teòrica. Per aquesta raó, se solen usar altres equacions d'estat que només descriuen el comportament dels gasos reals sota unes condicions determinades, però que suposen el compliment d'un model teòric per a un gas real. A continuació, estudiarem una d'aquestes equacions, l'equació de Van der Waals, que descriu bastant bé el comportament d'un gas real als voltants del seu punt crític.

1.9. Equació de Van der Waals

L'equació de Van der Waals sorgeix de modificar dues hipòtesis de la teoria cinètico-molecular dels gasos ideals: les molècules dels gasos reals tenen volum propi i entre elles s'exerceixen forces intermoleculars d'atracció.

Considerem, en primer lloc, que les molècules d'un gas real tinguin un volum propi. Això comporta que les molècules ja no poden ocupar tot el volum del gas, sinó que hi haurà un volum exclòs o prohibit en el seu desplaçament.

gas	P_c (10^5 Pa)	$V_{m,c}$ (10^{-6} m ³ mol ⁻¹)	T_c (K)	a (N m ⁴ mol ⁻²)	b (10^{-6} m ³ mol ⁻¹)
He	2,3	72,7	6,6	0,034	23,4
Ne	27,6	41,7	44,4	0,021	16,7
H ₂	13,0	84,7	43,3	0,025	26,6
O ₂	50,4	74,9	154,4	0,138	31,8
N ₂	33,9	89,5	126,1	0,141	39,1
HCl	83,1	81,0	324,6	0,365	40,6
H ₂ O	220,5	56,0	647,1	0,547	30,5
CO ₂	73,8	94,0	304,2	0,366	42,9

Taula 1.1. Valors crítics i constants de Van der Waals per a alguns gasos

El volum exclòs per al moviment d'1 mol de molècules es defineix com el covolum d'un gas i es designa amb el símbol b .

El càlcul del covolum d'un gas es pot fer molt fàcilment si hom suposa que totes les molècules són esferes rígides de radi r i, per tant, amb un volum $V_{\text{molècula}} = \frac{4}{3} \pi r^3$.

Quan un parell de molècules xoquen (fig. 1.11.), la distància mínima d'aproximació dels seus centres és $2r$. Això és igual que suposar que la col·lisió té lloc entre una molècula de radi $2r$ i una segona molècula de massa puntual situada sobre la superfície de la primera. El volum de la molècula de radi $2r$ serà el volum exclòs (que no poden ocupar) per a un parell de molècules puntuals en una col·lisió:

$$\text{Volum exclòs per parell de molècules} = \frac{4}{3} \pi (2r)^3 = 8 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) = 8V_{\text{molècula}}$$

Per tant, el volum exclòs per molècula és $4 V_{\text{molècula}}$ i el covolum o volum exclòs per mol de molècules és:

$$b = 4 N_A V_{\text{molècula}}$$

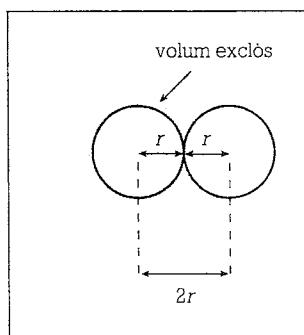


Figura 1.11. Volum exclòs en la col·lisió d'un parell de molècules rígides de radi r

Si les molècules d'un gas real tenen volum propi, el volum molar que queda lliure per al moviment d'1 mol de molècules comportant-se idealment, $V_{\text{m(ideal)}}$, ha de ser la diferència entre el volum molar del gas real, V_{m} , i el seu covolum b :

$$V_{\text{m(ideal)}} = V_{\text{m}} - b$$

Substituint aquesta expressió en l'equació d'estat dels gasos ideals $P_{\text{ideal}} V_{\text{m(ideal)}} = R T$, s'obté:

$$P_{\text{ideal}} (V_{\text{m}} - b) = R T$$

d'on es dedueix que el factor de compressibilitat z del gas real és:

$$z = 1 + \left(\frac{b}{R T} \right) P_{\text{ideal}}$$

Aquesta relació lineal entre z i P , amb un pendent positiu igual a $b/R T$, explica el comportament a baixes pressions dels gasos reals amb punts d'ebullició molt petits, com ara l'hidrogen i l'heli, però no pot explicar el comportament d'altres gasos, com l'oxigen i el diòxid de carboni, que presenten variacions lineals z - P amb pendent negatiu (fig. 1.9.a).

Per tant, la suposició que les molècules tenen volum propi no és suficient per descriure el comportament dels gasos reals. És també necessari considerar que les molècules exerceixen entre si forces intermoleculars d'atracció, les quals expliquen la liquació dels gasos per compressió isotèrmica i la presència de mínims en els diagrames d'Amagat.

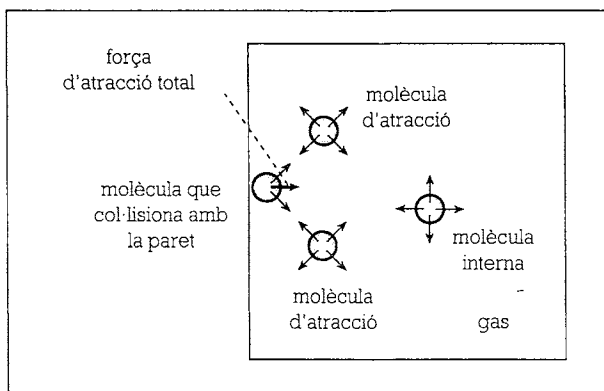


Figura 1.12. Forces intermoleculars d'atracció per a les molècules d'un gas en un recipient

La figura 1.12. mostra que la força intermolecular d'atracció total és nul·la per a les molècules situades a l'interior d'un gas real (es poden moure lliurement), mentre que és no nul·la i dirigida cap a l'interior del gas per a les molècules que col·lidionen amb la paret del recipient que el conté. Aquesta força d'atracció causa que la pressió P exercida pel gas real sigui més petita que la pressió P_{ideal} del gas sota comportament ideal:

$$P = P_{\text{ideal}} - \Delta P$$

La disminució de pressió ΔP és proporcional al producte de la concentració c_1 de molècules en l'element de volum a prop de la paret (les que són atretes) per la concentració c_2 de molècules en l'element de volum veí a la paret (les que exerceixen l'atracció):

$$\Delta P = a c_1 c_2$$

on a és una constant característica de les forces intermoleculars del gas. Atès que la concentració del gas és uniforme, es compleix que:

$$c_1 = c_2 = c = \frac{n}{V} = \frac{1}{V_m}$$

i, per tant:

$$\Delta P = \frac{a}{V_m^2}$$

Aquesta expressió vol dir que $P = P_{\text{ideal}} - a/V_m^2$. Així doncs, la pressió del gas ideal serà:

$$P_{\text{ideal}} = P + \frac{a}{V_m^2}$$

que substituïda en l'equació d'estat $P_{\text{ideal}} (V_m - b) = R T$, on ja es té en compte el volum propi de les molècules, dóna l'equació de Van der Waals referida a 1 mol de gas:

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

Com que $V_m = n V$, l'equació de Van der Waals referida a n mols de gas és:

$$\left(P + \frac{na}{V^2} \right) (V - nb) = n R T$$

Aquesta equació, proposada per Van der Waals el 1873, conté dos paràmetres que depenen del gas real considerat i que s'anomenen genèricament constants de Van der Waals a i b . Els valors d'aquestes constants per a alguns gasos es recullen a la taula 1.1.

L'equació de Van der Waals esdevé l'equació d'estat dels gasos ideals quan s'opera a molt baixes pressions i a elevades temperatures, perquè sota aquestes condicions el volum molar dels gasos reals és tan gran que $(P + a/V_m^2) (V_m - b)$ és pràcticament igual a $P V_m$.

Equació reduïda de Van der Waals

La isoterma crítica de Van der Waals (temperatura T_c) de qualsevol gas real presenta un punt d'inflexió amb tangent paral·lela a l'eix d'abscisses en el punt

crític (fig. 1.10.). Això vol dir que tant la primera com la segona derivades de la pressió respecte al volum en el punt crític han de ser zero. De l'equació de Van der Waals a la temperatura T_c :

$$P = \frac{R T_c}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

es dedueix que:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_{T_c, \text{ punt crític}} &= 0 = - \frac{R T_c}{(V_{m,c} - b)^2} + \frac{2a}{V_{m,c}^3} \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right)_{T_c, \text{ punt crític}} &= 0 = \frac{2 R T_c}{(V_{m,c} - b)^3} - \frac{6a}{V_{m,c}^4} \end{aligned}$$

D'aquestes expressions i de l'equació de Van der Waals en el punt crític:

$$\left(P_c + \frac{a}{V_{m,c}^2} \right) (V_{m,c} - b) = R T_c$$

s'obtenen les següents relacions entre els valors crítics P_c , $V_{m,c}$, T_c i les constants a , b i R :

$$P_c = \frac{a}{27 b^2} \qquad V_{m,c} = 3 b \qquad T_c = \frac{8 a}{27 b R}$$

Per tant, determinant experimentalment els valors crítics (P_c , $V_{m,c}$, T_c), hom pot trobar les constants de Van der Waals a i b . Atès que es disposa de tres equacions amb dues incògnites, a l'hora d'establir els valors d' a i b se solen considerar únicament les equacions corresponents a la pressió i temperatura crítiques, de les quals s'obté:

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \qquad b = \frac{R T_c}{8 P_c}$$

El factor de compressibilitat d'un gas en el punt crític, z_c , s'escriu com:

$$z_c = \frac{P_c V_{m,c}}{R T_c}$$

Substituint les expressions anteriors dels valors crítics en aquesta equació, resulta:

$$z_c = \frac{3}{8} = 0,375$$

Experimentalment, es troba que la majoria de gasos tenen un valor de z_c comprès entre 0,25 i 0,30, fet que palesa que l'equació de Van der Waals només descriu de manera molt aproximada el comportament dels gasos reals, tot i que suposi una millora respecte a l'equació d'estat dels gasos ideals.

El quocient entre una magnitud i el seu valor en condicions crítiques és anomenat magnitud reduïda. Es defineixen així la pressió reduïda, P_r , el volum molar reduït, $V_{m,r}$, i la temperatura reduïda, T_r :

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad V_{m,r} = \frac{V_m}{V_{m,c}} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Posant ara els valors crítics en funció d' a , b i R , es té:

$$P = \left(\frac{a}{27 b^2} \right) P_r \quad V_m = 3 b V_{m,r} \quad T = \left(\frac{8a}{27 b R} \right) T_r$$

En substituir aquestes relacions en l'equació de Van der Waals, s'obté la següent expressió:

$$\left(P_r + \frac{3}{V_{m,r}^2} \right) \left(V_{m,r} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r$$

que rep el nom d'equació reduïda de Van der Waals i és general per a qualsevol gas real. Això permet d'enunciar la llei dels estats corresponents, que estableix que tots els gasos reals ocupen el mateix volum molar reduït en condicions iguals de pressió i temperatura reduïdes. Aquesta llei és similar a la hipòtesi d'Avogadro per als gasos ideals, tret que en ella s'usen les magnituds reduïdes.

Una conseqüència molt important de la llei dels estats corresponents és que tots els gasos reals, en condicions iguals de pressió i de temperatura reduïdes, tenen el mateix valor del factor de compressibilitat z . Això ha permès construir corbes de compressibilitat generalitzades que són aplicables a qualsevol gas. Aquestes corbes presenten la variació de z en funció de P_r per a diferents temperatures reduïdes i permeten el càlcul d'una propietat d'un gas (P , T o V) si es coneixen els valors de les altres dues propietats i els valors de P_c i T_c . Tot seguit, es fa un èmfasi especial sobre els tipus d'interaccions que s'exerceixen els gasos reals.

1.10. Forces intermoleculars en els gasos reals

Les forces intermoleculars que existeixen en un gas real poden ser d'atracció o de repulsió.

Les forces d'atracció s'anomenen forces de Van der Waals i tenen el seu origen en les propietats elèctriques de la matèria. Aquestes forces es classifiquen segons les seves característiques físiques en: *forces dipol-dipol*, *forces d'inducció* (dipol-dipol induït i ió-dipol induït) i *forces de dispersió*.

Les forces dipol-dipol existeixen entre molècules polars, que es comporten com a dipols elèctrics amb un moment dipolar permanent. L'atracció entre els pols contraris de les molècules polars causa que els seus dipols s'orientin paral·lelament i l'energia potencial intermolecular disminueixi. D'altra banda, les molècules amb dipol permanent originen una inducció de càrrega elèctrica en les molècules veïnes (amb o sense moment dipolar permanent), que distorsiona els seus núvols electrònics i dona lloc a dipols induïts. La interacció dipol permanent-dipol induït o ió-dipol induït també causa una energia potencial d'atracció. Les forces de dispersió es presenten entre àtoms i molècules no polars, els quals tenen una distribució de càrregues (electrons i nuclis) simètrica en promig temporal, que fa que el seus moments dipolars permanents siguin zero. Això no obstant, el núvol electrònic d'aquestes espècies no polars pot distorsionar-se durant un instant de temps i originar un moment dipolar instantani que dona lloc a un dipol induït en una molècula veïna. L'estudi teòric de la interacció d'atracció dipol instantani-dipol induït fou realitzat per London el 1930 mitjançant la mecànica quàntica. En honor d'aquest científic, les forces de dispersió es coneixen com a forces de London.

L'energia potencial d'atracció total, $V_{\text{atracció}}$, entre dues molècules ha de ser la suma de les contribucions dipol-dipol, dipol-dipol induït i dipol instantani-dipol induït. Teòricament, es demostra que aquesta energia, per a un parell de molècules neutres, és del tipus $-B/r^6$, on B és una constant positiva i r la distància intermolecular. Això fa que la força de Van der Waals que sorgeix de tots tres efectes, que correspon a la derivada canviada de signe de $V_{\text{atracció}}$ respecte a r , sigui proporcional a $1/r^7$. En molècules polars petites (per exemple, H_2O i HCN) predominen les forces dipol-dipol, però quan les molècules polars contenen àtoms amb més de 12 electrons (per exemple, HCl , CH_2Cl_2 i SO_2) són més importants les forces de dispersió, que augmenten amb el nombre d'electrons. Els àtoms i les molècules no polars (per exemple, Ar , Br_2 i O_2) presenten únicament forces atractives de dispersió, les quals fan que aquestes substàncies puguin liquar i solidificar, formant-se sòlids moleculars on els àtoms o molècules són situats en els nusos del reticle cristal·lí.

Les forces intermoleculars de repulsió es manifesten quan les distàncies entre les dues molècules neutres són molt petites i originen una energia potencial de repulsió total, $V_{\text{repulsió}}$, del tipus A/r^n , on A és una constant positiva i n un nombre enter que val entre 8 i 18. L'existència d'aquestes forces explica la incompressibilitat dels sòlids i dels líquids.

Aleshores, l'energia potencial intermolecular total per a dues molècules neutres, V , ha de ser la suma de les energies potencials d'atracció i de repulsió:

$$V = V_{\text{atracció}} + V_{\text{repulsió}} = \left(\frac{A}{r^n} \right) - \left(\frac{B}{r^6} \right)$$

El tipus de potencial intermolecular més usual que es presenta entre dos àtoms o molècules neutres és el potencial de Lennard-Jones (fig. 1.13.), que s'expressa com:

$$V = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

on ϵ és el valor mínim del potencial i σ la distància intermolecular quan $V = 0$. El valor de σ és aproximadament igual a la suma dels radis de les dues molècules. Si $r < \sigma$, predominen les forces repulsives i V augmenta bruscament en disminuir r . Per a $r > \sigma$ predominen les forces atractives i V decreix a mesura que r disminueix fins a assolir el mínim ϵ . La presència d'un mínim en el potencial intermolecular justifica que s'hagin detectat molècules en estat gasós unides per forces de Van der Waals, com ara el Ne_2 , Ar_2 , $(\text{O}_2)_2$, $(\text{N}_2)_2$ i Ar-HCl .

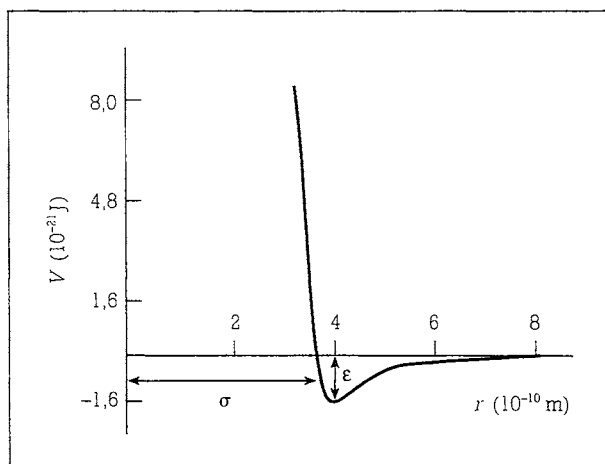


Figura 1.13. Potencial de Lennard-Jones de l'Ar

1.11. L'estat líquid

L'estructura dels líquids és difícil d'establir, atès que les seves partícules constituents no estan totalment ordenades, com en els sòlids, ni completament desordenades, com en els gasos.

Fins fa uns 50 anys, es creia que un líquid tenia una estructura semblant a la d'un gas, de manera que les seves molècules es podien moure en el seu si, mantenint-se condensades en tenir unes forces intermoleculars d'atracció molt més grans que les dels gasos. També se suposava que el moviment de totes les molècules era incessant i a l'atzar, com a resultat de les col·lisions constants amb les molècules que les envolten. Aquest tipus de moviment s'anomena moviment brownià (fig. 1.14.a), en honor a Brown, que l'any 1827 el va observar en partícules molt petites, de 10^{-6} cm de diàmetre (mida col·loïdal), suspeses en líquids.

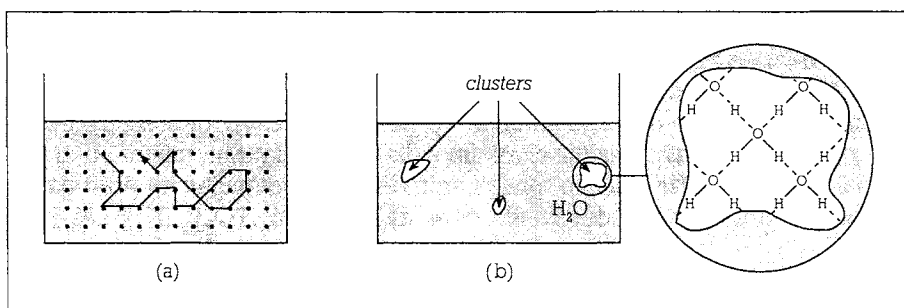


Figura 1.14. (a) Moviment brownià d'una molècula d'un líquid. (b) Estructura interna de l'aigua

El fet que la densitat dels líquids sigui molt gran, similar a la dels sòlids corresponents, va fer pensar que part de les seves molècules podien estar associades. Estudis recents mitjançant difracció de raigs X han confirmat que els líquids tenen una estructura interna (fig. 1.14.b) constituïda per petits grups o *clusters* de molècules associades (i per tant ordenades), que es mouen molt lentament. La resta de molècules són lliures i es mouen aleatòriament, tot ocasionant el moviment brownià. Les molècules d'un *cluster* no són sempre les mateixes, sinó que s'intercanvien constantment amb les molècules lliures dels voltants quan xoquen contra elles. En general, la mida mitjana de les agrupacions moleculars disminueix en augmentar la temperatura, la qual cosa explica que quan s'escalfa un líquid es produeixi un augment de volum i, per tant, un descens de la seva densitat. Alguns líquids, però, es comporten de manera anòmala (en petits intervals de temperatura), tot presentant un descens de volum i un augment de densitat quan són escalfats, produït per l'augment relatiu de la mida mitjana dels *clusters* de molècules associades. L'aigua n'és l'exemple més significatiu (fig 1.14.b). Els *clusters* de molècules d'H₂O tenen l'estructura del gel, és a dir, cada molècula està unida a quatre més mitjançant enllaços d'hidrogen. La mida mitjana de les agrupacions augmenta en escalfar l'aigua de 0°C a 4°C, mentre que disminueix regularment si la temperatura augmenta de 4°C fins a 100°C. Això explica que la densitat de l'aigua assoleixi el seu valor màxim a 4°C ($\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$).

Els líquids purs presenten moltes propietats característiques. A conti-

nuació n'estudiarem la viscositat i la tensió superficial. Altres propietats típiques dels líquids purs es veuran al capítol tercer en considerar els equilibris en els sistemes d'un component.

Viscositat

La viscositat d'un líquid dona una mesura de la seva resistència a fluir, com a resultat de les forces de fregament que impedeixen el moviment molecular.

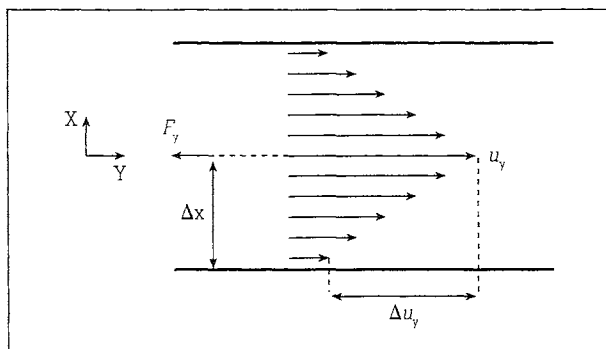


Figura 1.15. Flux laminar d'un líquid entre dues làmines planes i paral·leles

La viscositat es pot estudiar fàcilment quan el líquid manifesta un flux laminar o viscos en què s'estableix la resistència d'una superfície de fluid que es desplaça entre dues làmines planes i paral·leles. La figura 1.15. mostra el perfil de velocitats de les làmines de fluid en la direcció Y, u_y , en funció de la coordenada vertical X. S'observa que u_y és màxima en el centre i va decreixent a mesura que s'aproxima a les parets, gràcies a l'existència d'una força de fregament en la direcció Y de sentit contrari al flux. Newton va demostrar que la força de fregament per unitat d'àrea en la direcció Y, F_y , que exerceix la lamina de líquid veïna a una paret sobre la lamina central de fluid, i que s'oposa al seu moviment, és directament proporcional al gradient de velocitat de flux, $\Delta u_y / \Delta x$:

$$F_y = -\eta \left(\frac{\Delta u_y}{\Delta x} \right)$$

on la constant de proporcionalitat η s'anomena la viscositat o, més correctament, el coeficient de viscositat del líquid. Aquesta expressió és la llei de Newton de la viscositat i els líquids que la segueixen reben el nom de líquids newtonians. La unitat SI per a la viscositat és N s m^{-2} i la unitat cgs és din s cm^{-2} , anomenada poise (P) en honor a Poiseuille. Com que $1 \text{ N} = 10^5 \text{ dinas}$, es compleix que:

$$1 \text{ N s m}^{-2} \approx 10 \text{ P}$$

El 1842, Poiseuille aplicà la llei de Newton per tal de calcular la viscositat d'un líquid que travessa un tub capil·lar en flux laminar. L'equació de Poiseuille és:

$$\eta = \frac{\pi r^4 t P}{8 L V}$$

on r és el radi del tub de longitud L per on flueix un volum V de líquid, durant un temps t i sota una pressió P .

Experimentalment, el coeficient de viscositat de líquids poc viscosos es pot determinar mitjançant un procediment comparatiu, fent ús dels viscosímetres capil·lars. El viscosímetre d'Ostwald és el més senzill i en ell es mesura el temps de flux t_1 que necessita un volum V d'un líquid per travessar un tub capil·lar sota l'acció de la seva pressió hidrostàtica, la qual és directament proporcional a la densitat ρ_1 del líquid (apartat 1.1.). D'acord amb l'equació de Poiseuille, la viscositat η_1 del líquid és:

$$\eta_1 = \frac{\pi r^4 t_1 P_1}{8 L V} = \text{constant} \times (t_1 \rho_1)$$

on la constant d'aquesta expressió només depèn de les característiques del viscosímetre usat. Si es mesura el temps de flux d'un altre líquid, com l'aigua, de viscositat coneguda, amb el mateix viscosímetre, s'obté:

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\pi r^4 t_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{8 L V} = \text{constant} \times (t_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{H}_2\text{O}})$$

En dividir totes dues expressions, que contenen la mateixa constant, es dedueix:

$$\frac{\eta_1}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{t_1 \rho_1}{t_{\text{H}_2\text{O}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Aquesta equació permet calcular η_1 si es coneixen tots els altres paràmetres.

Quan es determina la viscositat d'un líquid cal mantenir la temperatura constant, perquè el seu valor decreix en augmentar la temperatura. Molts líquids segueixen l'equació:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T}$$

on A i B són constants característiques del líquid considerat.

En general, es troba que la viscositat dels líquids augmenta a mesura que augmenta la mida molecular i les forces intermoleculars d'atracció. Per exemple, les molècules d'aigua i de metanol són de mida similar, però l'aigua posseeix una viscositat molt més gran que el metanol, atès que presenta enllaços d'hidrogen més intensos i nombrosos.

Tensió superficial

La figura 1.16.(a) mostra que les forces intermoleculars d'atracció que exerceixen les molècules d'un líquid sobre les molècules situades en la seva superfície estan menys compensades que les que exerceixen sobre les molècules internes, cosa que fa que les molècules superficials siguin atretes cap a l'interior del líquid. Per tant, la superfície d'un líquid es comporta com una membrana elàstica que tendeix a contraure's. Així, una gota aïllada d'un líquid adopta una forma esfèrica, perquè l'esfera és la forma tridimensional que posseeix la mínima relació superfície-volum.

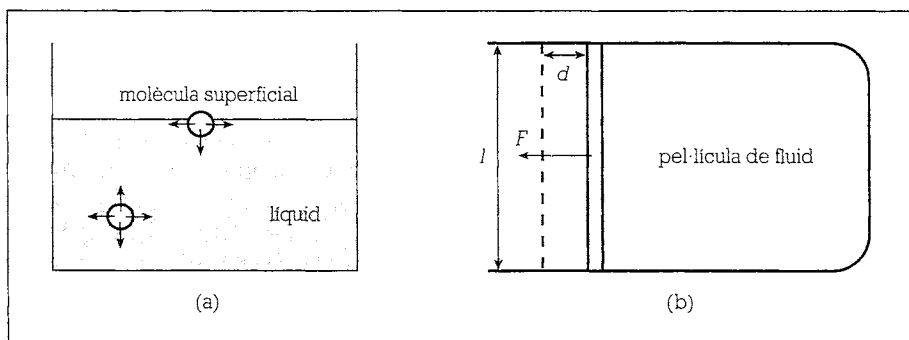


Figura 1.16. (a) Forces intermoleculars d'atracció per a les molècules d'un líquid.
(b) Aparell de mesura de la tensió superficial

Com que els líquids tendeixen a reduir la seva àrea superficial de manera natural, és necessari realitzar un treball positiu per augmentar-la. La tensió superficial, γ , d'un líquid és el treball que cal fer per tal d'augmentar una unitat la seva àrea superficial.

Per entendre millor el significat d'aquesta magnitud, considerem l'aparell representat en la figura 1.16.(b), en què es té una pel·lícula de líquid en un rectangle de filferro amb un costat mòbil de longitud l . Si s'aplica una força F perpendicular al costat mòbil i la pel·lícula s'estira una distància d , es realitza un treball igual a $F d$ per augmentar l'àrea superficial en $2 d l$ (la pel·lícula té dues superfícies).

La tensió superficial, tal com s'ha definit, serà:

$$\gamma = \frac{\text{treball}}{\text{\`area}} = \frac{F d}{2 d l} = \frac{F}{2 l} = \frac{\text{for\`ca}}{\text{longitud}}$$

Això indica que la tensió superficial també es pot considerar com una força que actua sobre la unitat de longitud de la superfície del líquid. La unitat de γ en el SI és J m^{-2} , o bé N m^{-1} .

El 1805, Young i Laplace van estudiar les gotes esfèriques dels líquids, tot trobant una equació que relaciona γ amb el seu radi de curvatura R i amb la diferència de pressió ΔP_{sup} entre les cares interna (al costat del líquid) i externa de la superfície esfèrica. L'equació de Young-Laplace és:

$$\Delta P_{\text{sup}} = \frac{2 \gamma}{R}$$

que prediu que a mesura que R tendeix a ∞ , la diferència de pressió tendeix a zero, cosa que es compleix quan la superfície és plana.

L'equació de Young-Laplace constitueix la base teòrica del mètode de l'ascens capil·lar (fig. 1.17.) per a la determinació experimental de la tensió superficial d'un líquid. En introduir un tub capil·lar de vidre de radi r en un líquid, s'observa que la superfície del líquid dins del tub esdevé una corba perquè les seves molècules interaccionen amb les parets del tub de diferent manera a com ho fan amb les molècules veïnes del líquid. La forma de la superfície depèn de si les forces d'adhesió de les molècules superficials amb el vidre són més grans o més petites que les seves forces de cohesió amb les molècules del líquid. Quan les forces adhesives són més grans que les cohesives, com succeeix per a l'aigua (fig. 1.17.), l'angle de contacte θ entre el líquid i la paret és menor de 90° i es diu que el líquid mulla el vidre. En el cas que predominin les forces cohesives, com té lloc per al mercuri, θ varia entre 90° i 180° .

Quan $\theta < 90^\circ$, la pressió en la cara interna de la superfície (al costat del líquid) és més gran que la de la seva cara externa (al costat de l'atmosfera), tot produint l'ascens capil·lar. El líquid puja fins a una alçada h , on la seva pressió hidrostàtica, $\rho g h$, s'igual a la diferència de pressió ΔP_{sup} que existeix entre les cares superficials (fig. 1.17.). D'acord amb l'equació de Young-Laplace, es compleix que:

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta P_{\text{sup}} R = \frac{1}{2} \rho g h R$$

Atès que el radi de curvatura R de la superfície del líquid dins del tub és $r / \cos \theta$, tal com es dedueix de la figura 1.17., la tensió superficial del líquid es calcula com:

$$\gamma = \frac{\rho g h r}{2 \cos \theta}$$

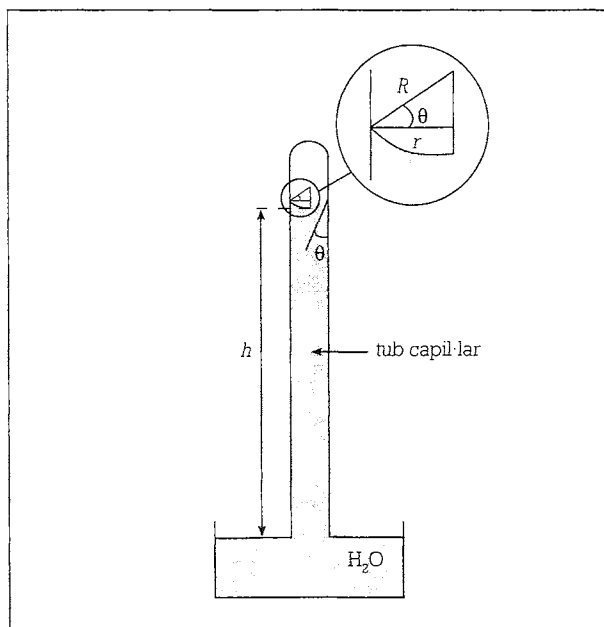


Figura 1.17. Ascens capil·lar de l'aigua

Per a la majoria de líquids $\theta = 0$ i $\cos \theta = 1$ (el líquid mulla completament el vidre) i, aleshores, per calcular γ és només necessari determinar h i conèixer ρ i r . Quan θ és major que 90° , $\cos \theta$ és negatiu i es produeix un descens capil·lar.

La capil·laritat és un fenomen ben comú a la natura. En les plantes, per exemple, la capil·laritat ajuda a pujar la saba bruta des de les arrels a les fulles a través del xilema.

Igual que succeïa amb la viscositat, la tensió superficial dels líquids disminueix en augmentar la temperatura. Molts líquids segueixen una de les següents equacions experimentals que relacionen γ i T :

$$\gamma = A - BT \quad \text{o} \quad \log \gamma = A - BT$$

on A i B són constants característiques del líquid considerat.

Normalment, la tensió superficial dels líquids augmenta a mesura que augmenten les forces intermoleculars d'atracció sobre les seves molècules superficials, de manera que el seu valor sol ser més gran quan major és la calor de vaporització del líquid considerat.