



Pràctiques i temes de l'assignatura:

Química

Curs Q2
2011

Grau en Enginyeria Marina
Grau en Enginyeria en Nàutica i Transport Marítim
Grau en Enginyeria en Sistemes i Tecnologia Naval

©Miquel Villalobos
Coordinador de l'assignatura

Departament d'Enginyeria Química
Facultat de Nàutica de Barcelona
Febrer del 2011

DIPÒSIT LEGAL: B-9386-2011

Índex

Pràctica I: Àcids i bases. Valoracions potenciomètriques	3
Full de dades, gràfics i resultats de la pràctica I	9
Annex. Material de laboratori: denominació i exemples	11
Pràctica III: Anàlisi d'aigües	15
Full de dades, gràfiques i resultats de la pràctica II	29
Annex. Conductivimetria	31
Tema 2. Dissolucions	
2.2. Expressió de la concentració d'una dissolució	46
2.3. Propietats col·ligatives	47
2.3.1. Dissolucions ideals	47
2.3.2. Dissolucions de gasos en líquids	48
2.3.3. Propietats col·ligatives de les dissolucions.....	48
2.3.4. Exercicis resolts.....	54
2.3.5. Exercicis per resoldre	61
2.5. Equilibris àcid-base.....	63
2.5.1. Teoria d'Arrhenius	63
2.5.2. Teoria de Brønsted i Lowry.....	63
2.5.3. Teoria de Lewis	64
2.5.4. Autoionització de l'aigua	64
2.5.5. Escala de pH	65
2.5.6. Càlcul del pH en electròlits forts.....	67
2.5.7. Càlcul del pH en electròlits febles	68
2.5.8. Exercicis resolts.....	74
2.5.9. Exercicis per resoldre	83
2.7. Introducció als equilibris redox i les seves implicacions en el món de la nàutica	
2.7.1. Oxidació i Reducció	84
2.7.2. Regles per calcular el nombre d'oxidació.....	85
2.7.3. Reacció redox.....	86
2.7.4. Ajustament de reaccions redox. Concepte de semireacció.....	86
2.7.5. Valoracions redox	88
2.7.6. Exercicis resolts.....	90
2.7.7. Exercicis per resoldre	93
2.8. Bibliografia.....	94
Tema 3. Compostos inorgànics i orgànics	
3.3. Principals compostos inorgànics d'interès nàutic.....	95
3.3.1. Processos relacionats amb la química de l'aire	96
3.3.2. L'aigua.....	100
3.3.3. Obtenció de bases i sals inorgàniques.....	102
3.3.4. Bibliografia.....	116
3.4. El refinat del petroli.....	117
3.4.1. El gas natural.....	117
3.4.2. La sèrie homòloga dels alcans.....	119
3.4.3. El petroli cru.....	121
3.4.4. Processos industrials.....	123
3.4.5. Termes utilitzats a la indústria petrolífera i del gas natural.....	129
3.6. Bibliografia.....	130

Tema 5. Estats de la matèria	
5.2. Teoria dels gasos ideals	131
5.2.1. Llei de Boyle i Mariotte.....	131
5.2.2. Llei de Charles i llei de Gay-Lussac	131
5.2.3. Llei combinada.....	132
5.2.4. Principi d'Avogadro	132
5.2.5. Equació general dels gasos ideals o "perfectes"	132
5.2.6. Lleis de Dalton de les pressions parcials	133
5.2.7. Gasos reals	135
5.2.8. Exercicis resolts	139
5.2.9. Exercicis per resoldre	150
5.2.10. Bibliografia	152

Document elaborat en base als següents manuals:

Villalobos, M. **Pràctiques de les assignatura de Química, Q3**. Diplomatura en Navegació Marítima, curs 2009 - 2010. Facultat de Nàutica de Barcelona, 2009.

Villalobos, M. **Pràctiques i temes de les assignatura de Ciència i Tecnologia dels Materials**, curs 2009 - 2010. Facultat de Nàutica de Barcelona, 2009.

Villalobos, M. **Processos de fabricació**. Escola del Treball. Barcelona, 2007.

La part de l'annex de la pràctica I: **Material de laboratori: denominació i exemples**

Està extreta, amb autorització, del manual:

Baró, J. Beardo, C. Sánchez, J. **Introducció al laboratori**. IES. Pompeu Fabra. Badalona 1997.

Bibliografia.

Consultar la bibliografia, de l'assignatura, a la guia docent 2010 - 2011 de la Facultat de Nàutica de Barcelona.

PRÀCTICA Q1. Àcids i bases. Valoracions potenciomètriques. FNBpra01Q / 2011/v1**1. Objectiu de la pràctica**

Una valoració àcid-base és un procediment de laboratori que permet determinar la quantitat de l'ió hidrogen d'una solució. El procediment que utilitzarem consisteix a seguir de manera controlada el desplaçament d'una reacció àcid-base amb l'ajut d'indicadors visuals i instrumentals.

La pràctica es realitza col·locant, en un vas de precipitats, amb l'ajut d'una pipeta aforada, un volum V de l'espècie que es vol valorar; mentre que amb una bureta s'afegeix una dissolució valorant (un àcid o una base forta, de concentració desconeguda) fins aconseguir el punt d'equivalència. Aquest punt es pot calcular teòricament o bé es pot determinar experimentalment, entre d'altres sistemes, amb un indicador o bé per mesura del pH per potenciomètria.

En aquesta pràctica es realitzen diverses valoracions àcid - base i es prenen mesures de pH per tal de contrastar-les amb els valors teòrics i amb les dades que s'obtenen de les valoracions.

2. Aparellatge utilitzat

3 pHmetres digitals Orion amb elèctrodes combinats de vidre.

Conservar els elèctrodes en els recipients amb medis reguladors ("tampons"). Els recipients estan retolats com "Conservació elèctrodes de pH"

Per a la neteja dels elèctrodes utilitzar aigua destil·lada. Els residus líquids produïts en la neteja s'han de dipositar en els recipients retolats com "neteja d'elèctrodes"

Els aparells ja es troben verificats.

3. Material i reactius

2 Pipetes aforades de 10 mL (per al conjunt de tots els grups).

1 Pipeta aforada de 1 mL (per al conjunt de tots els grups).

1 Vas de precipitats de 50 mL.

1 Vas de precipitats de 100 mL.

3 pHmetre (per al conjunt de tots els grups).

1 Bureta de 25 mL.

3 Pipums "Bibbette" (per al conjunt de tots els grups).

1 Recipient per llançar els residus que es produeixen en el transcurs de la pràctica.

COMPTE: UNA DE LES PIPETES AFORADES DE 10 mL sols s'utilitza amb el HCl(aq) i l'altre amb l'àcid acètic. No confondre's per tal de no contaminar les mostres.

Mostra d'àcid clorhídric, HCl(aq), de concentració desconeguda.

Hidròxid de sodi (sosa càustica), NaOH(aq), de concentració coneguda*.

Mostra d'àcid acètic, CH₃-COOH(aq), de concentració desconeguda.

Fenolftaleïna al 0,5 % p/V en etanol - aigua (1:1).

Vinagre comercial.

Aigua destil·lada dels flascons rentadors.

* La concentració hi figura a l'ampolla, si no es diu el contrari és 0,02 N

4. Procediment

4.1. Introducció

Si s'utilitza un indicador, s'ha d'escollir de manera que en arribar al punt d'equivalència hi hagi un canvi bruscat de color. Quan això es produeix, es diu que s'ha assolit el punt final de la valoració.

TAULA D'INDICADORS ÀCID – BASE

Nom	Concentració (% p/V)	Interval de pH canvi de color	Color	
			Zona àcida	Zona bàsica
Taronja de metil	0,1 % aq	3,1 - 4,4	vermell/groc	ataronjat
Vermell de metil	0,2 % aq	4,2 - 6,3	vermell	groc
Fenolftaleïna	0,1 % etanol	8,2 - 9,2	incolor	vermell
Blau de bromtimol	0,1 % etanol	6 - 7,6	groc	blau

Per tal d'estudiar el desplaçament complet de la reacció és habitual construir una corba de valoració. Aquest procediment consisteix a afegir diferents volums V_T de valorant (el subíndex T ve de *titrant*) i mesurar el pH després de cada addició; a continuació, es construeix un gràfic $\text{pH} = f(V_T)$.

Les corbes que s'obtenen són sigmoïdes, i depenen de la naturalesa de les espècies que participen a la reacció i de les seves característiques. Així, una valoració d'un àcid fort amb base forta donarà una corba diferent a la que s'obté quan es valora un àcid feble amb una base forta. Això ens permetrà saber quina classe de problema tenim. A partir de la gràfica, el volum corresponent al punt d'inflexió permet determinar el volum d'equivalència. Les corbes de valoració ens proporcionen un mètode exacte per determinar la concentració dels H^+ presents a la dissolució.

La quantitat de mostra que es pren, la quantitat d'indicador i la concentració del patró, s'indica a cada grup de pràctiques en funció de la mostra objecte d'anàlisi.

4.2. Neteja i manteniment

.- Tots els residus líquids, que es generen a la pràctica, ja siguin com a conseqüència de les valoracions, ja sigui com a conseqüència de la neteja dels recipients de les valoracions es passaran al recipient de residus no problemàtics (got de precipitats o erlenmeyer de 400 o 500 mL que els diferents grups tenen a la seva àrea de treball) i s'eliminen, al finalitzar la totalitat dels productes, dels diferents apartats, per l'aigüera, acompanyats d'aigua abundant.

.- Les restes de paper d'eixugar-se les mans s'eliminen via paperera amb els R.S.U. (residus sòlids urbans).

.- Abans de fer una mesura, els elèctrodes de pH es netegen amb aigua destil·lada i després es passa, suaument, un paper d'eixugar les mans abans de realitzar qualsevol mesura.

Un cop feta la mesura es renten amb aigua destil·lada i es col·loquen als medis regulats, de $\text{pH} = 7$, que hi tenen reservats i que estan retolats com "Conservació elèctrodes de pH".

.- Els residus líquids produïts en la neteja dels elèctrodes s'han de dipositar en els recipients retolats com "neteja d'elèctrodes".

.- No s'ha de rentar la bureta, d'aquesta tasca en té cura el professorat de pràctiques per tal d'evitar-ne la contaminació dels patrons.

.- Al final de la pràctica els diferents grups han de deixar nets el material al seu càrrec, amb excepció de la bureta.

4.3. Presa de dades, càlculs i presentació dels resultats

Les dades obtingudes, els càlculs realitzats i les conclusions o respostes a les qüestions es recullen en els fulls de dades i resultats de la pràctica III. Aquests fulls s'han de trametre al professorat de pràctiques dins de la setmana següent a la seva realització.

4.4. Precaucions

- .- És obligatori la utilització d'ulleres de protecció.
- .- En cas de problemes, trencadisses o vessaments demanar ajuda immediata al professorat. Les dimensions del local permeten una ràpida actuació.
- .- Portar preparada la pràctica. Si es perd el temps, s'incrementa la possibilitat d'incidències i accidents, a més es fa difícil finalitzar la pràctica de la forma correcta.
- .- Operar ordenadament, seguir els consells del professorat i evitar accions que entorpeixin el desenvolupament normal de les pràctiques. L'espai és restringit i ens obliga a treballar amb cura
- .- L'alumnat amb problemes de sensibilitat ha d'utilitzar guants, que ha d'aportar de casa seva.
(En cas de no aportar-los els ha de demanar al professorat de pràctiques).
- .- Procurar no entrar en contacte directe amb reactius i productes. En cas de contacte accidental rentar-se ràpidament amb aigua de l'aixeta, utilitzar el rentauells si fos necessari. Informar immediatament al professorat de pràctiques.
- .- Tancar perfectament els recipients de reactius i no exposar-los més enllà del que és necessari.
- .- Portar els productes no útils o els residus als llocs indicats.
- .- S'aconsella, però no es obligatori, dur bata de laboratori.

5. Mesures i observacions

5.1. Valoració d' un àcid fort (HCl), de concentració desconeguda, amb una base forta (NaOH) de concentració coneguda. Càlcul del pKw

Si per a neutralitzar el HCl, s'afegeix un volum V_P de NaOH de concentració coneguda C_P a un volum de HCl, V_M , de concentració desconeguda C_M . (El punt de neutralització es determina amb fenolftaleïna). Com la reacció és:



Donat que totes les reaccions àcid-base que es descriuen en aquesta pràctica són del tipus 1 a 1, és a dir 1 mol de patró reacciona amb 1 mol de substància problema, sols en aquest tipus de reacció en el punt de neutralització s'acompleix que:

nombre de mols de base afegida = nombre de mols d'àcid inicials

$$V_P \cdot C_P = V_M \cdot C_M \quad (\S \text{ PI.1})$$

Si coneixem V_P , C_P i V_M , es pot calcular C_M
Recordem que la norma general:

nombre d'equivalents de bases afegida = nombre d'equivalents d'àcid inicial

Val per a qualsevol tipus de reacció, sense la limitació esmentada per al cas dels mols. El pH en el punt d'equivalència val 7, perquè es tracta de la valoració d'un àcid fort amb una base forta.

A la pràctica, s'utilitza la fenolftaleïna com a indicador que vira en un interval comprès entre 8,2 i 9,2.

L'interval de viratge de l'indicador queda per damunt del pH del punt d'equivalència, però en aquesta zona, el pendent de la corba és molt pronunciat, fet pel qual una variació de volum (V_M) petita produeix una variació de pH molt acusada, cosa que no implica un error apreciable en la determinació del volum en el punt d'equivalència.

La utilització de la fenolftaleïna és correcta sempre que les concentracions siguin superiors a 0,002 mol/L.

A1.- A la bureta ja hi ha la solució de NaOH de concentració coneguda. Comproveu que està enrasada.

A2.- Mesurar 10 mL de solució d'HCl mitjançant la pipeta aforada i col·loqueu-los en un dels vas de precipitats de 50 mL net; afegiu-hi 2 gotes d'indicador, fenolftaleïna.

A3.- Valorar la solució. Addicionar lentament la solució de la bureta al vas de precipitats, agitant-lo suaument, perquè reaccioni millor, fins que la solució viri a rosa i el color es mantingui fix durant, almenys, 30 segons; aneu amb compte de no afegir més NaOH del necessari; es reconeix segons la tonalitat de rosa que s'aconsegueix que ha de ser suau, en aquest moment s'ha de mesurar el pH.

A4.- Anotar el volum corresponent al canvi de color.
Calcular la concentració de HCl. Utilitzar la fórmula: (§ Pl.1).

A5.- Afegir 2 mL de NaOH a la solució valorada. Aquest volum afegit l'anomenem, V_2

A6.- Mesurar el pH experimental mitjançant el pHmetre.

Partint d'aquesta dissolució, on: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$

i a la qual s'afegeix un volum, V_M , de solució d'àcid fort, de C_M de concentració, i coneguts

V_2 i C_M , es pot calcular $[OH^-]$ en excés.

Fer el balanç de masses. Per a aquesta valoració considerem: $V_{TOT} = V_P + V_M + V_2$

Principi d'electroneutralitat: $[Na^+] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

Com que es tracta d'una solució bàsica, es pot negligir $[H^+]$ i es pot calcular $[OH^-]$:
D'altra banda, es pot mesurar el pH de la solució experimental i utilitzar l'expressió següent per al càlcul de K_w : $[H^+] \cdot [OH^-] = K_w$

5.2. Determinació de la concentració d'un àcid feble mitjançant una valoració amb una base forta. Càlcul del pK_a de l'àcid

Es pot calcular el pK_a per 2 mètodes que anomenem, respectivament: mètode del punt final i mètode del semi-volum.

Mètode del punt final:

B1.- Enrasar de nou la bureta que conté NaOH.

B2.- Mesurar 10 mL de la solució de l'àcid acètic amb la pipeta i col·loqueu-los en un vas de precipitats de 50 mL net; afegiu-hi 2 gotes d'indicador, fenolftaleïna.

B3.- Valorar la solució fins al viratge com s'ha indicat a l'apartat A3.

El volum necessari de NaOH (aq) fins al punt del viratge l'anomenem, V_e . Aquest valor es farà servir a l'apartat B9.

B4.- Mesureu el pH de la solució valorada amb el pHmetre.

B5.- Calculeu la concentració de l'àcid acètic, per l'aplicació de l'equació: (§ PI.1)

B6.- A partir de la valoració anterior, en el punt d'equivalència, l'espècie que predomina és A^- (ió acetat); per tant, el pH vindrà donat per l'expressió que permet calcular el pH d'una base feble.

Experimentalment, es pot mesurar el pH en el punt de neutralització; pK_w és un valor conegut i, per valoració es pot calcular $[A^-]$:



$$[A^-] = [Na^+] = C_P \cdot V_P / V_T$$

$$pH = 0,5 \cdot (pK_a + pK_w + \log[A^-]) \quad (§ PI.2)$$

Si es substitueixen els valors coneguts s'obté el valor de pK_a

Mètode del semi-volum:

B7.- Enrasar de nou la bureta que conté NaOH.

B8.- Mesurar 10 mL d'àcid acètic i col·loqueu-los en un vas de precipitats de 50 mL.

B9.- Afegir un volum, calculat, de NaOH sobre la solució d'àcid acètic anterior.

El volum, de NaOH que hem d'afegir a la solució d'àcid acètic, que anomenem, V_s es calcula a partir del volum, V_e , del punt B3, de la forma següent:

$$\text{Volum que cal afegir: } V_s = V_e / 2 \text{ mL}$$

Per això l'anomenem mètode del semi-volum, perquè fem servir justament la meitat del volum necessari per al punt d'equivalència.

Cal recordar que gràcies a l'equació d' Henderson - Hasselbach, podem deduir:

$$pH \approx pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (§ PI.3)$$

B10.- Mesurar el pH amb el pHmetre, de la forma ja coneguda.
Com es pot comprovar quan afegim V_S s'acompleix en el punt de semineutralització la igualtat $[HA] = [A^-]$, que correspon a una dissolució reguladora, per tant:

$$\text{pH} \approx \text{p}K_a \quad (\S \text{ PI.4})$$

És a dir si coneixem el volum d'equivalència, V_e de NaOH, sabem que si afegim la meitat d'aquest valor a la solució inicial es forma una solució tampó, i la mesura del pH de la dissolució així preparada ens dóna directament el valor del $\text{p}K_a$

5.3. Determinació de l'acidesa d'una mostra de vinagre comercial

5.3.1. S'agafa 1 mL de mostra comercial, amb uns 6 graus d'acidesa, i es en un vas de precipitats de 50 mL net, s'afegeix una mica d'aigua destil·lada, aproximadament 20 mL, i 2 gotes d'indicador de fenolftaleïna.

C1.- Valorar amb NaOH de la bureta, de concentració coneguda, tot seguint el procediment de l'apartat de la valoració de l'àcid acètic.

C2.- Calcular la concentració d'àcid acètic. Utilitzar l'equació (§ PI.1)

C3.- Coneguda la densitat de la mostra comercial, que la dóna el professorat i és aproximadament de 1 g/mL, calculeu el pes de mostra expressat en grams.

C4.- Conegut el tipus d'àcid present a la mostra, $\text{CH}_3\text{-COOH}$, calcular els grams d'àcid presents.

C5.- Calcular el percentatge d'àcid a la mostra en % pes/pes amb el següent càlcul:








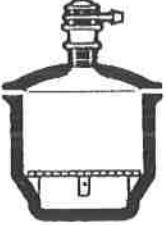




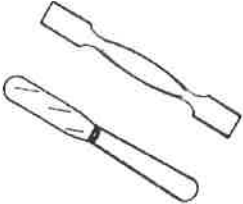
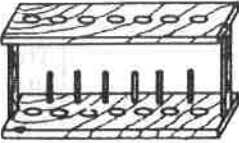
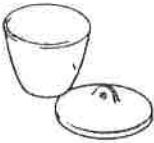

$$100 \cdot \frac{\text{grams d'àcid acètic a la mostra}}{\text{grams de mostra}} \quad (\S \text{ PI.5})$$

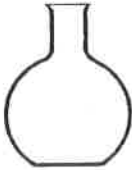
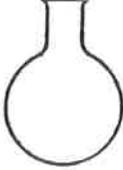
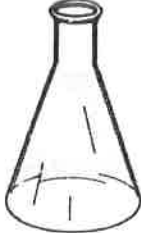

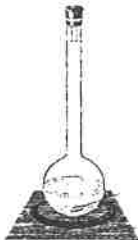



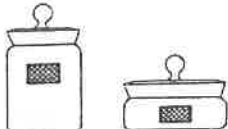


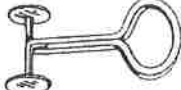

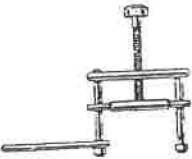


Comparar el valor obtingut amb el valor de l'etiqueta.


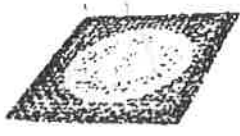

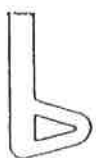


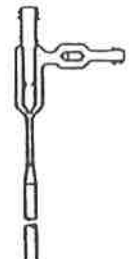





ANNEX Pràctica I. Material de laboratori: denominació i exemples

Extret, amb autorització, del manual de Baró, J. Beardo, C. Sánchez, J. **Introducció al laboratori** (veure la bibliografia)

Bureta	Bureta	Buret
Càpsula	Cápsula	Evaporating dish
Càpsula Petri	Cápsula Petri	Dish-Petri
Cèrcol	Aro	Ring
Cremador Bunsen	Mechero Bunsen	Bunsen burner
Cristal·litzador	Cristalizador	Dish-crystallizing
Dessecador	Desecador	Desiccator
Dessecador de buit	Desecador de vacio	Vacuum-desiccator
Embut	Embudo	Funnel
Embut Büchner	Embudo Büchner	Büchner funnel
Embut de decantació	Embudo de decantación	Separatory funnel
Embut de placa filtrant	Embudo de placa filtrante	Fritted glass funnel
Espàtula	Espátula	Spatula
Gradeta	Gradilla	Tube rack
Gresol	Crisol	Crucible
Matràs aforat	Matraz aforado	Volumetric flask
Matràs de fons pla	Matraz de fondo plano	Flask-flat
Matràs de fons rodó	Matraz de fondo redondo	Flask-round
Matràs Erlenmeyer	Matraz Erlenmeyer	Erlenmeyer flask
Matràs Kitasato	Matraz Kitasato	Filter flask
Matràs Kjeldahl	Matraz Kjeldahl	Kjeldahl flask
Morter	Mortero	Mortar
Nou	Nuez	Clamp holder
Papallona	Mariposa	Flame spreader (wing top)
Pesa-substàncies	Pesasubstancias	Weighing bottle
Placa de tocs	Placa de toques	Test plate
Pinça	Pinza	Extension clamp
Pinça de Mohr	Pinza de Mohr	Clamp compressor
Pinces de gresol	Pinzas de crisol, tenacillas	Crucible tongs
Pinces de Hoffman	Pinzas de Hoffman	Hoffman-clamp
Pipeta	Pipeta	Pipet
Proveta	Probeta	Graduated cylinder
Refrigerants	Refrigerantes	Condensers
Reixeta	Rejilla	Wire gauze
Suport	Soporte	Support
Thiele	Thiele	Thiele
Trespeus	Tripode	Stand-tripod
Triangle	Triángulo	Clay triangle
Trompa de buit	Trompa de vacío	Pump-water-aspirator
Tub d'assaig	Tubo de ensayo	Test tube
Tub de seguretat	Tubo de seguridad	Safety-tube
Tub de vidre	Tubo de vidrio	Glass tubing
Vareta d'agitació	Varilla de agitación	Stirring-rod
Vas de precipitats	Vaso de precipitados	Beaker
Vidre de rellotge	Vidrio de reloj	Watch glass

			
Bureta	Càpsula	Càpsula Petri	Cèrcol
			
Cremador Bunsen	Cristal·litzador	Dessecador	Dessecador de buit
			
Embut	Embut Büchner	Embut de decantació	Embut de placa filtrant
			
Espàtula	Gradeta	Gresol	Matràs aforat

			
Matràs de fons pla	Matràs de fons rodó	Matràs Erlenmeyer	Matràs Kitasato
			
Matràs Kjeldahl	Morter	Nou	Papallona
			
Pesa-substàncies	Placa de tocs	Pinça	Pinça de Mohr
			
Pinces de gresol	Pinces de Hoffman	Pipeta	Proveta

			
Refrigerant	Reixeta	Suport	Thiele
			
Trespeus	Triangle	Trompa de buit	Tub d'assaig
			
Tub de seguretat	Vareta d'agitació	Vas de precipitats	Vidre de rellotge

Pràctica Q3. Anàlisi d'aigües. FNBpra03Q / 2011/v1**1. Objectiu de la pràctica**

En aquesta pràctica es pretén una anàlisi dels paràmetres d'una mostra d'aigua, mitjançant l'ús d'uns "kits" o tests preparats per a aquesta finalitat, així com realitzar una valoració de precipitació i efectuar una sèrie de mesures directes amb aparells.

Per a tots els grups es determinarà a la primera part la quantitat present de les següents substàncies: nitrats, fosfats, clor, sulfats, sílice, calci, duresa total i pH.

A la segona part de la pràctica i en funció del grup, i de la mostra d'aigua, es realitzarà la mesura d'alguns dels paràmetres següents: nitrits, amoni, ferro, oxigen dissolt, mesurat amb oxímetre, i conductivitat.

A la tercera part de la pràctica es realitzarà una determinació dels clorurs presents a la mostra pel mètode de la valoració per precipitació segons Mohr.

2. Aparellatge utilitzat

1 Oxímetre Sinclair

2 Conductímetres Orion, model 105 amb cel·la conductimètrica, de cos de vidre i elèctrodes de Platí/Platinat, de constant aproximada: 1cm^{-1} . (Sonda de temperatura incorporada a la cel·la).

L'oxímetre consisteix en una sonda sensible a l'oxigen dissolt connectat a un mesurador que proporciona la lectura en ppm d' O_2

Els components indispensables per a la realització de la lectura amb el conductímetre són: la cel·la conductimètrica i el conductímetre.

La cel·la conductimètrica consisteix en un tub de material epoxi o de vidre amb dos elèctrodes. Els elèctrodes generalment són de platí platinat, o bé de grafit segons el model que s'utilitzi. Els elèctrodes estan situats a la part inferior i enfrontats.

En el cas dels de platí/platinat veurem una capa de deposició electrolítica de color negre (platinat), que evita el poder abrasiu dels líquids o dissolucions en els quals se submergeix la cel·la.

En el cas dels de grafit podem veure dues zones fosques (arrodonides) i que es confonen amb el cos d'epoxi, acolorit de negre, de la cel·la.

El conductímetre consta de:

a.- Un pont de Wheatstone, que facilita la mesura d'una resistència desconeguda, la de la dissolució de mesura, a partir d'altres conegudes de l'aparell.

b.- Un equip que consta d'una font d'alimentació o de potència, generalment de corrent continu (pila o bateria) o altern de baixa freqüència com 50 Hz o cicles per segon (Europa) o 60 Hz (Amèrica), però que també incorpora l'electrònica suficient per a transformar el corrent subministrat en corrent altern d'alta freqüència d'entre 500 -1000 Hz, d'aquesta manera s'eviten els efectes de transferència de massa, electròlisi, que es podrien produir en cas contrari.

c.- El cos del conductímetre, que inclou totes les connexions dels diferents elements, així com la pantalla i els comandaments que el fan utilitzable.

En ocasions trobem una sonda de temperatura, per poder corregir els valors de conductivitat en funció d'aquesta variable que l'afecta. Alguns aparells no en porten aquesta sonda, però sí un selector de temperatures. En els aparells que fem servir en aquesta Facultat la sonda de temperatura es troba inclosa en la cel·la conductimètrica.

A la pantalla es presenten els valors conductimètrics, en $\mu\text{S}/\text{cm}$ o mS/cm segons l'escala escollida, gràcies als selectors marcats amb aquests valors. També es presentarà la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ si s'ha triat aquesta variable amb el selector corresponent. A més pot haver-hi uns ajustos (potenciòmetres) de l'aparell com és el cas del zero de l'aparell, i finalment la constant de la cel·la per calibrar l'aparell.

La verificació del bon funcionament de l'aparell es fa amb un patró que sol ser una dissolució aquosa de KCl (o de NaCl).

Segons la zona de treball podem utilitzar solucions de 1; 0,1; 0,02; 0,01 i 0,001 M. En general per treballar amb solucions poc salines realitzarem la verificació de l'aparell amb les dissolucions més diluïdes, per contra utilitzarem les més concentrades quan les nostres mostres siguin molt salines.

També es pot ajustar el valor de la constant segons el valor subministrat pel fabricant, que en general és un valor proper a 1, en aquest cas, que sol ser el més corrent, seguirem les instruccions donades pel mateix fabricant.

La neteja de les sondes es fa amb aigua destil·lada després de la seva utilització, convé eixugar per fora la sonda amb paper de rentamans.

En cas d'incrustacions (la lectura haurà estat deficient, sens dubte) s'hauran de rentar amb el producte que solubilitzi la substància incrustada, sempre que no afecti a la cel·la (Pt o grafit).

El disseny pot variar d'un fabricant a d'altre però les parts bàsiques són les representades a la figura 1.

Així hi ha fabricants que han integrat en un mateix selector totes les variables (mS/cm , $\mu\text{S}/\text{cm}$ i T°), a més per la seva electrònica no necessiten el zero de l'aparell, i el potenciòmetre de la constant de cel·la ha passat a ser un valor numèric del pendent, que s'introdueix a l'aparell en la seva verificació directa.

Els aparells que s'utilitzen a la pràctica segueixen les normes EPA, d'estalvi d'energia (*power saver*), per aquest motiu es possible que passin sobtadament a una posició d'eliminar el senyal de pantalla (*stand-by*). Prémer la tecla **ON** si es vol continuar les lectures.

Com la majoria dels aparells electrònics els conductímetres s'han d'utilitzar per prendre mesures després d'estar engegats un temps, cal consultar les instruccions del fabricant. En general deu minuts solen ser suficients perquè l'aparell subministri lectures estables.

La verificació de l'aparell es pot fer un cop o dos al dia, amb patrons de NaCl o KCl (aq) com els esmentats anteriorment. Aquesta verificació la realitza el personal de la Facultat adscrit al laboratori sota les normes ISO 9000.

Com a valors de referència tenim els següents:

Substància	Valor de la conductivitat específica en $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 20 °C
Substàncies apolars (tipus benzè)	≤ 0,1
Aigua ultrapura (ASTM classe I i II).....	≤ 0,1
Aigües ben desmineralitzades	de 0,1 a 1
Aigües bidestil·lades	≤ 1
Aigües desmineralitzades	de 1 a 5
Aigües destil·lades	de 1 a 10
Aigües de pluja (sense fangs).....	10 a 100
Aigua mineral de baixa mineralització ("lleugera").....	100 a 400
Aigua mineral de mineralització normal.....	500 a 1000
Aigua de l'àrea metropolitana de Barcelona.....	500 a 2500 (estiatge alt)
Dissolucions aquoses diluïdes (< 0,05 M)	
d'àcids i bases fortes, així com de dissolucions salines	1000 a 3000
Aigües salobres	> 35000

3. Material i reactius

.- La descripció detallada del material i reactius es realitza als diferents apartats de la pràctica.

Material per a tots els grups (taula central del laboratori). Etiquetat convenientment.

Test Visocolor® de Macherey - Nagel	Referència Recanvi
Nitrats	914045
	914245
Fosfats	914023
	914223
Clor	914032
	914232
Sulfats	914035
	914235
Diòxid de silici	914024
	914224
Calci CA 20	915010
	915210
Duresa total H 20 F	915005
	915205
Paper de pH 1 a 14	MN 3
	MN 3

2 Pipums "Bibbette" per a les pipetes.

1 Ampolla per a la recuperació de les restes de AgCl

2 Retoladors per a vidre.

Paper de filtre + PE per a protegir les taules de laboratori i prevenir els possibles vessaments que es puguin produir.

NOTA:

Malgrat es manipulen petites quantitats de reactius no especialment problemàtics, l'alumnat sensible als reactius o productes utilitzats ha de dur guants de làtex o antiàcids (en cas de no portar-los s'han de demanar al professorat de pràctiques).

4. Procediment

4.1. Neteja, manteniment

.- En els test que es realitzen amb l'aigua problema, s'utilitzen una sèrie de recipients que sempre es netegen amb la mateixa aigua problema, no utilitzar d'altre sistema.

Els residus líquids generats, ja siguin com a conseqüència de la utilització dels tests, ja sigui com a conseqüència de la neteja dels recipients esmentats anteriorment, es passaran al recipient de residus no problemàtics (got de precipitats o Erlenmeyer de 400 o 500 mL que els diferents grups tenen a la seva àrea de treball) i s'eliminen, al finalitzar la totalitat dels apartats, per l'aigüera. En aquests recipients **no s'han de ficar** les restes la valoració amb nitrat de plata (restes de AgCl i Ag₂CrO₄) perquè es reciclen tal com s'esmenta més endavant.

.- Les restes de paper d'eixugar les mans, i la tira de paper de pH, s'eliminen via paperera amb els R.S.U. (residus sòlids urbans).

.- Les restes de la valoració amb nitrat de plata (AgCl, Ag₂CrO₄, etc.) es reciclen en la seva totalitat, per la qual cosa s'han de passar directament de l'Erlenmeyer de valoració a l'ampolla situada a la taula central i etiquetada com "Recuperació de restes de sals de plata". El mateix es farà amb les aigües de rentar de l'Erlenmeyer utilitzat en la valoració.

.- No s'ha de rentar la bureta, d'aquesta tasca en té cura el professorat de pràctiques per tal d'evitar-ne la contaminació dels patrons.

.- Al final de la pràctica els diferents grups han de deixar nets el material al seu càrrec, amb excepció de la bureta.

4.2. Presa de dades, càlculs i presentació dels resultats

Les dades obtingudes, els càlculs realitzats i les conclusions o respostes a les qüestions es recullen en els fulls de dades i resultats de la pràctica II. Aquests fulls s'han de trametre al professorat de pràctiques dins de la setmana següent a la seva realització.

4.3. Precaucions

.- És obligatori la utilització d'ulleres de protecció.

.- En cas de problemes, trencadisses o vessaments demanar ajuda immediata al professorat. Les dimensions del local permeten una ràpida actuació.

.- Portar preparada la pràctica. Si es perd el temps, s'incrementa la possibilitat d'incidències i accidents, a més es fa difícil finalitzar la pràctica de la forma correcta.

.- Operar ordenadament, seguir els consells del professorat i evitar accions que entorpeixin el desenvolupament normal de les pràctiques. L'espai és restringit i ens obliga a treballar amb cura

.- L'alumnat amb problemes de sensibilitat ha d'utilitzar guants, que ha d'aportar de casa seva. (En cas de no aportar-los els ha de demanar al professorat de pràctiques).

.- Procurar no entrar en contacte directe amb reactius i productes. En cas de contacte accidental rentar-se ràpidament amb aigua de l'aixeta, utilitzar el rentauells si fos necessari. Informar immediatament al professorat de pràctiques.

.- Tancar perfectament els recipients de reactius i no exposar-los més enllà del que és necessari.

.- Portar els productes no útils o els residus als llocs indicats.

.- S'aconsella, però no es obligatori, dur bata de laboratori.

5. Mesures i observacions

Entenem per tractament de l'aigua els processos físics, químics i microbiològics per transformar l'aigua en apta, ja sigui pel consum humà, ja sigui per a d'altres aplicacions. Per a la majoria d'utilitzacions l'aigua ha d'estar lliure de matèries nocives i de terbolesa i ha de ser insípida i incolora. Una duresa excessiva i una concentració elevada de sòlids dissolts no són convenients en particular per l'alimentació de calderes i altres usos industrials. Així, en cas dels vaixells les anàlisis que es realitzen, segueixen diferents reglaments com ara les normes de la "Subsecretaria de la Marina Mercante" així les específiques de "Tratamiento de agua de calderas, evaporadores y circuitos de refrigeración" (veure la bibliografia). També existeixen normes i regulacions a nivell nacional, així la UNE 9-075-85, sobre l'alcalinitat de les aigües de calderes i d'altres paràmetres.

Consultar en tot cas la bibliografia recomanada en aquestes pràctiques i a l'assignatura. En general els paràmetres de més interès són els valors de l'alcalinitat, l'alcalinitat càustica, la duresa, els clorurs, els fosfats, pH, conductivitat i els referents a l'oxigen dissolt entre d'altres. Els tractaments es porten a terme a partir del coneixement dels paràmetres esmentats.

PRIMERA PART

5.1. Nitrats

Test per a la valoració del nitrat al rang 1- 50 mg/L (ppm) de NO_3^-

Material i reactius:

1 Comparador de nitrat.

1 Got de plàstic per prendre la mostra.

1 Cèl·lula de valoració.

1 Microcullera.

Nitrat - 1.

Nitrat - 2.

Procediment:

- Rentar repetidament la cèl·lula del comparador amb la mostra i omplir fins el senyal superior (10 mL.).

- Afegir 10 gotes de Nitrat - 1 i barrejar.

- Afegir una cullerada de Nitrat - 2. Tancar bé amb el tap i remenar immediatament durant 15-30 segons.

- Esperar 5 minuts i pujar el comparador a la altura dels ulls a contrallum i comparar el color de la solució al corresponent del comparador. Es llegeix la quantitat de nitrat. Si

aquestes quantitats són petites es col·loca un full de paper blanc darrera del comparador per facilitar la lectura. Després es renten les cubetes amb aigua abundant.

- Anotar el resultat al full de dades.

5.2. Test de fosfats

Test de reacció per a la valoració de fosfats al rang 2-25 mg/L (ppm) de PO_4^{3-}

Material i reactius:

1 Comparador de fosfat.

1 Got de plàstic per prendre la mostra.

1 Cubeta de compensació.

Fosfat - 1.

Fosfat - 2.

Procediment:

- Rentar repetidament la cubeta del comparador amb la mostra a analitzar i omplir-la fins la marca del centre (9 mL).

- Afegir 10 gotes de Fosfat - 1 i barrejar.

- Afegir 10 gotes de Fosfat - 2 i barrejar.

- Després de 10 minuts, pujar el comparador a l'alçada dels ulls i a contrallum comparar el color amb el corresponent del comparador. Llegir el contingut en fosfat. Si la quantitat és petita col·locar un full de paper blanc darrera del comparador per facilitar la lectura. Immediatament després del seu ús rentar la cubeta del comparador amb aigua.

- Anotar el resultat al full de dades.

5.3. Test del clor

Test per valorar el clor actiu lliure i el clor total al rang: 0,1-2,0 mg/L (ppm)

Material i reactius:

1 Comparador pel clor.

Clor - 1.

Clor - 2.

Pastilles de Clor - 3.

Procediment:

5.3.1. Clor actiu lliure

- Rentar repetidament el comparador de clor amb l'aigua analitzar i omplir-lo fins la marca superior.

- Afegir 5 gotes de Clor - 1.

- Afegir 5 gotes de Clor - 2 i barrejar.

- Als 30 segons pujar el comparador a l'alçada dels ulls i a contrallum comparar el color de la solució al patró corresponent. Llegir el contingut en clor actiu lliure.

5.3.2. Clor actiu total

- Després de la valoració de clor actiu lliure se li afegeix una pastilla de Clor - 3, es tanca el comparador amb el tap i es dissol per agitació. Després de 2 minuts es llegeix el contingut en clor total.

5.3.3. Clor actiu combinat

- La diferència entre el clor actiu total i el clor actiu lliure correspon al contingut al clor actiu

- S'han d'anotar el tres resultats (5.3.1; 5.3.2 i 5.3.3) al full de dades.

5.4. Test de sulfats

Test analític per a la valoració de sulfat al rang de 25-200 mg/L (ppm) de SO_4^{2-}

Material i reactius:

- 1 Tub petit de mesura 25-200 mg/L SO_4^{2-}
- 1 Tub de mostra amb marques als 10 i 20 mL.
- 1 Cullera graduada.
- 1 Espàtula.
- Sulfat - 1.
- Sulfat - 2.

Procediment:

- El tub de mostra es renta repetidament amb l'aigua a analitzar i s'omple fins la marca de 20 mL.
- Mantenir vertical l'ampolla amb el Sulfat - 1 i lentament afegir 10 gotes de Sulfat - 1 i barrejar.
- Afegir una cullera mesurada de Sulfat - 2 i dissoldre per agitació. Resulta una mostra més o menys tèrbola.
- Quan passi 1 minut. Es pren tanta solució del tub de mostra i es passa al tub de mesura com sigui necessària per que no es vegi la creu negra al fons del mateix (vist des de dalt). A l'escala del tub de mesura es pot llegir la quantitat de sulfat (vora inferior del menisc).
- Inmediatament després de la mesura rentar amb aigua els dos tubs (eventualment netejar amb una escombreta renta tubs, que es troba al costat de la pica del laboratori).
- Anotar el resultat al full de dades.

5.5. Test de diòxid de silici

Test analític per a la valoració del diòxid de silici al rang 0,2-5 mg/L (ppm) de SiO_2

Material i reactius:

- 1 Comparador per silícic (SiO_2).
- 1 Got de plàstic per prendre mostres.
- 1 Cubeta de val.
- Silícic - 1.
- Silícic - 2.
- Silícic - 3.

Procediment:

- Rentar la cubeta repetidament amb la mostra a analitzar i omplir-la amb la mostra fins la marca del mig (9 mL.).
- Afegir 10 gotes de Silícic - 1 i barrejar. Esperar 3 minuts.
- Afegir 10 gotes de Silícic - 2 i barrejar. Esperar 2 minuts.
- Afegir 10 gotes de Silícic - 3 i barrejar.
- Després de 15 minuts pujar el comparador a l'alçada dels ulls i a contrallum comparar el color de la solució amb el color estàndard del comparador. Llegir el contingut de silícic. Per quantitats petites es col·loca un full de paper blanc darrera del comparador amb aigua o s'utilitza un petit plàstic que ja porta el test per aquesta finalitat. Les coloracions blaves dèbils per sota dels valors mínims no constitueixen valors positius de silícic (valors blancs).
- Anotar el resultat al full de dades.

5.6. Test de calci CA 20

Test analític per a la valoració de la duresa en calci de l'aigua

Material i reactius:

- 1 Tub d'assaig amb marca anular.
- 1 Xeringa de valoració 0-20 o 0-3,6 mmol/L.
- 1 Graduació = 0,5 °d o 0,1 mmol/L.
- 2 Puntes de comptagotes de plàstic.
- Solució de valoració TL CA 20.
- Solució de indicador CA 20.
- Hidròxid de sodi al 10 %.

Procediment:

- Rentar repetidament el tub d'assaig amb la mostra a analitzar i omplir fins la marca anular.
- Afegir dues gotes de hidròxid de sodi al 10 % i dispersar-les. La mostra de l'aigua pot tornar-se tèrbola.
- Afegir dues gotes de solució de indicador CA 20 i dispersar-les. La mostra s'acoloreix de vermell. Si s'acoloreix de blau significa que la duresa en calci és zero.
- Col·locar la punta de comptagotes a la xeringa. Prémer cap a baix l'èmbol i submergir la punta a la solució de valoració TL CA 20. A continuació es tira l'èmbol lentament cap amunt fins que la vora inferior de la junta negra de l'èmbol coincideixi amb el valor 0 de l'escala de la xeringa. La petita bombolla d'aire formada per sota de l'èmbol no molesta la valoració.
- Addició de la solució de valoració: Es recomana sostenir la xeringa amb la mà esquerra i el tub amb la dreta i amb un moviment suau anar afegint gota a gota la solució de valoració.
- Quan el color vermell perd color es goteja encara més lentament, fins que la solució ha virat completament a color blau. Als 15-30 segons el color blau de la solució ha de ser estable i en cas contrari afegir més gotes de solució de valoració fins establir el color.
- Llegir el contingut en calci en graus o mmol/L a l'escala de la xeringa. El canvi de color es segueix millor amb un fons clar (per exemple un paper blanc).
- Si la primera xeringa no és suficient per produir el viratge de color (valor sobre 20 °d) s'omple un altre cop la xeringa amb solució TL CA 20 i es valora fins el viratge com abans. Llegir el resultat i afegir el valor de 20 °d per a cada xeringa addicional gastada.

Nota:

$$1 \text{ } ^\circ\text{d} = 1,25 \text{ } ^\circ\text{e} = 1,78 \text{ } ^\circ\text{f} = 17,8 \text{ mg/L CaCO}_3 = 7,1 \text{ mg/L Ca,}$$
$$1 \text{ mmol/L} = 2 \text{ mEquiv/L} = 40,1 \text{ mg/L Ca.}$$
$$^\circ\text{d} = \text{graus alemanys} \quad ^\circ\text{f} = \text{graus francesos} \quad ^\circ\text{e} = \text{graus anglesos}$$

- Anotar el resultat al full de dades, expressat en graus francesos (són els de la normativa espanyola) i en mg/L de Ca.

Compte! Perquè els resultats, en les unitats que es demanen, no són directes, s'han de fer els càlculs esmentats a la nota.

5.7. Duresa total H 20 F

Test analític per a la determinació de la duresa total de l'aigua

Material i reactius:

- 1 Tub d'assaig amb marca anular.
- 1 Xeringa de valoració 0-20 °d o 0-3,6 mmol/L.
- 1 Graduació = 0,5 °d o 0,1 mmol/L.
- 2 Puntetes de comptagotes de plàstic.
- Solució de valoració TL H 20.
- Solució de indicador H 20 F.

Procediment:

- Rentar repetidament el tub d'assaig amb l'aigua que s'utilitza.
- Afegir l'aigua que s'utilitza fins la marca anular.
- Afegir dues gotes de solució de indicador H 20 F i dispersar-lo agitant. La mostra d'aigua s'acolorix de vermell. Si s'acolorix de verd la duresa de l'aigua és 0 °d.
- Col·locar la punta de comptagotes en la xeringa. Baixar completament el pistó de la xeringa i submergir la punta en la solució de valoració TL H 20. A continuació es puja l'èmbol lentament cap a dalt, fins que la vora inferior de la junta negra de l'èmbol coincideixi amb el zero de l'escala de la xeringa. La petita ampolla d'aire per sota de l'èmbol no influeix a la valoració.
- Addició de la solució de valoració: Es recomana sostenir la xeringa amb la mà esquerra i el tub d'assaig amb la dreta i amb un moviment suau del tub es va afegint gota a gota la solució de valoració.

- Quan el vermell perd color, afegir les gotes més lentament, fins que el color viri completament a verd.
- Llegir la duresa total en graus o en mmol/L en la xeringa (vora inferior de la punta negra de l'èmbol). El viratge es pot veure millor amb un fons blanc com un full de paper.
- Si la primera xeringa no és suficient per produir el viratge (valor sobre 20 °d), s'omple una altra vegada la xeringa amb la solució TL H 20 i es valora fins el viratge de color com s'ha explicat abans.
- Llegir el valor de duresa total i afegir el valor de 20 °d per a cada xeringa extra gastada.

Nota:

$$1 \text{ } ^\circ\text{d} = 1,25 \text{ } ^\circ\text{e} = 1,78 \text{ } ^\circ\text{f} = 17,8 \text{ mg/L CaCO}_3$$

$$1 \text{ mmol/L} = 2 \text{ mEquiv/L} = 5,6 \text{ } ^\circ\text{d}$$

$$^\circ\text{d} = \text{graus alemanys} \quad ^\circ\text{f} = \text{graus francesos} \quad ^\circ\text{e} = \text{graus anglesos}$$

- Anotar el resultat al full de dades, expressat en graus francesos (són els de la normativa espanyola) i en mg/L de CaCO₃

Compte! Perquè els resultats, en les unitats que es demanen, no són directes, s'han de fer els càlculs esmentats a la nota.

5.8. Mesura del pH amb tira indicadora

Submergir la part reactiva de la tira de plàstic en l'aigua problema, retirar-la i esperar uns 10 segons. Llegir el valor segons els codis de color que hi ha a la capsa.

- Anotar el resultat al full de dades.

SEGONA PART

5.9. Part variable

Descriure breument les pràctiques realitzades, els resultats i els comentaris en els fulls de dades i resultats.

En aquesta part es realitzaran un mínim de dues mesures entre les que hi figuren a continuació:

5.9.1. Mesura de la conductivitat

Per mesura directa sobre la mostra amb la utilització dels conductímetres que es van fer servir a la pràctica 1 i que l'alumnat ja sap manipular de forma adient.

Les dades que ha de recollir l'alumnat són:

Temperatura a la que es fa la mesura

Conductivitat mesurada (cal anotar les unitats mS/cm o μ S/cm, recordar que per un excés de "minimalisme" del fabricant a l'escala sols hi figura mS o μ S, però les unitats correctes no són aquestes sinó les esmentades anteriorment)

- Anotar els resultats a la part corresponent del full de dades.

5.9.2. Mesura de la quantitat d'oxigen dissolt

La lectura es realitza amb un instrument anomenat oxímetre, que és un instrument electroanalític amb una sonda que és permeable a l'oxigen. Aquest gas travessa la membrana permeable i reacciona amb el KOH 1 N que hi ha dins de la sonda de forma que varia la quantitat de H^+ , d'aquesta forma s'origina un corrent elèctric que és proporcional a la concentració d'oxigen de la mostra.

La variació és suficient per ser recollida per un elèctrode combinat de pH. El potenciòmetre recull la variació i la mostra en una escala de ppm de O_2 que s'ha tingut que calibrar amb anterioritat.

La pràctica és en forma de demostració, donat que la mesura de la quantitat d'oxigen s'ha de realitzar "in situ".

S'ha de tenir en compte que la mateixa sonda consumeix oxigen i si la mostra es petita, com és el nostre cas (mostres de 150 mL) l'aparell no estabilitza la lectura. Ara bé en un pou, un dipòsit, en aigua de calderes, en un riu i no diguem en el mar, la lectura correspon al nivell de O_2 en el moment i lloc escollit.

El valor del paràmetre és molt important, així en aigua de calderes els valors no haurien de superar en general les 0,1 ppm del contrari ens exposem a greus problemes de corrosió. En canvi a la part superficial d'aigües continentals o marines els resultats bons són els corresponents als valors de saturació (els valors màxims), perquè aquests ens demostren que aquestes aigües estan ben airejades.

En el nostre cas la mesura se sol fer sobre l'aigua potable del laboratori. Anotar els següents valors:

Temperatura a la que es fa la mesura

Valor de saturació en ppm de O_2 , a la temperatura de la mesura. Aquesta dada s'ha de llegir a les taules del mateix aparell i serveix per al seu calibratge i/o verificació.

Valor de l'aigua potable del laboratori en ppm de O_2

Nota: EN ELS SEGÜENTS PARÀMETRES QUÍMICS SEGUIR LES INDICACIONS QUE ES TROBEN EN ELS TESTS I ANOTAR ELS VALORS SEGONS S'INDICA A LES SEVES RESPECTIVES ESCALES.

5.9.3. Nitrits. Referència 914020 Recanvi 914220

Juntament amb els nitrats i l'amoni formen part del cicle biològic del nitrogen. En general a les aigües potables denoten contaminació lligada als adobs agrícoles, contaminació per aigües fecals o presència de residus industrials
Anotar el resultat al full de dades.

5.9.4. Amoni. Referència 914038 Recanvi 914238

Veure el que ja s'ha indicat a l'anterior cas.
Anotar el resultat al full de dades.

5.9.5. Ferro. Referència 920040 Recanvi 920140

Aquest paràmetre, en aigües continentals, pot presentar-se per causes naturals del terreny, aigües ferruginoses, o bé per contaminació generalment de tipus industrial, agrícola o d'aigües residuals.

En aigües de calderes o de canonades sol indicar corrosió galvànica de les parts que contenen aquest element (ferro colat, acer, etc.)
Anotar el resultat al full de dades.

5.9.6. Tensioactius aniònics. Referència 914014 Recanvi 914214

En general denota contaminació per aigües residuals urbanes o industrials.
Anotar el resultat al full de dades.

5.9.7. Tensioactius catiònics. Referència 914015 Recanvi 914215

En general denota contaminació per aigües residuals urbanes o industrials.
Anotar el resultat al full de dades.

TERCERA PART

5.10. Determinació de clorurs per valoració de precipitació

Valoració d'halurs pel mètode de Mohr.

L'objectiu d'aquesta valoració és la determinació de la concentració de clorur (assumim que la quantitat d'altres halurs és poc important) utilitzant com a patró nitrat de plata i com indicador del punt d'equivalència cromat de potassi. Amb la concentració obtinguda sabrem els mil·lígrams per litre de clorur. També es pot expressar la quantitat de clorurs en mil·lígrams de clorur de sodi per litre.

A més, d'acord amb Knudsend es pot prendre com relació entre clorurs presents i la salinitat, **S**, la següent:

$$S = 0,03 + 1,805 \cdot Cl^- \quad (\S \text{ PIII.1})$$

On:

S i Cl^- estan expressades en les mateixes unitats.

Aquesta relació empírica dóna valors de la salinitat lleugerament inferiors al contingut total de sals, però normalment els errors no són superiors al 1,4 %.

Material:

1 Bureta de 25 mL, franja blava.

1 Vas de precipitats de 100 mL.

1 Vas de precipitats de 50 mL.

1 Pipeta aforada per prendre la mostra d'aigua (en funció d'aquesta mostra es pren un volum o altre), el professor l'esmenta al començament de la pràctica. Les pipetes utilitzades solen ser de 10, 20 i 50 mL.

Reactius:

Indicador de K_2CrO_4 al 5% p/V.

Nitrat de plata patró: Si no s'esmenta el contrari la concentració serà de: **0,025 N**

Mostra d'aigua.

La quantitat de mostra que es pren, la quantitat d'indicador i la concentració del patró, s'indica a cada grup de pràctiques en funció de la mostra objecte d'anàlisi.

Procediment:

A1.- Preparar la bureta amb el nitrat de plata $AgNO_3$ patró fins arrasar a la línia del zero. Cal recordar que el $AgNO_3$ ataca la pell i l'ennegreix. Cal anar en compte a l'operar.

A2.- Agafar la quantitat d'aigua a analitzar indicada pel professor. Arrasar amb l'aforat o la pipeta aforada, i a continuació ficar-los al vas de precipitats escollit, en funció de la quantitat de mostra. Si aquesta és petita, igual o inferior a 25 mL, utilitzar el vas de precipitats de 50 mL. Si és superior a 25 mL utilitzar el vas de precipitats de 100 mL.

A3.- Afegir dins del vas de precipitats de 100 mL la quantitat necessària d'indicador K_2CrO_4 en general si no es diu el contrari s'utilitzen dues gotes (mai més d'un mL, que s'indica al comptagotes per una ratlla). A la mostra s'observa un canvi de la transparència i de coloració.

A4.- A continuació es valora. S'afegeix gota a gota el nitrat de plata a la mostra continguda a l'Erlenmeyer i al mateix temps es va remenant per a una millor barreja. S'observa la formació d'un precipitat de color blanc ($AgCl$) tal com indica la reacció següent:



Per efecte de la llum el precipitat esdevé grisós com a conseqüència de la reacció fotoquímica del $AgCl$. Aquest és el principi del funcionament del paper fotogràfic convencional.

A5.- Sense deixar de remenar es continua afegint nitrat de plata. I es veurà com la solució comença a adoptar un to vermellós degut a la formació d'un nou precipitat (Ag_2CrO_4):



S'anotarà el volum total gastat de nitrat de plata i s'agafarà el valor mig dels tres assajos que s'han d'efectuar (no ha d'haver-hi més de 0,5 mL de diferència entre ells). Si es continua afegint nitrat de plata s'observarà un color més marró però, la valoració acaba quan s'obté el color vermell abans indicat.

NOTA: Després de realitzar la pràctica no llançar els residus de la valoració. Es recullen en un recipient a part situat a la taula central del laboratori, etiquetat "Recuperació de restes de: AgCl".

Càlculs per la valoració de clorurs:

A la pràctica s'han consumit x mL de nitrat de plata de concentració coneguda N_{AgNO_3} i hem utilitzat V mL de mostra

Com els equivalents de la mostra han de ser iguals als del nitrat de plata s'obtindrà la concentració de clorurs:

$$N_{\text{mostra}} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{mostra}}}$$

$$N_{\text{mostra}} = x \cdot N / V \text{ eq/L} \quad (\S \text{ PIII.2})$$

Per trobar els mg de Cl^- per litre multipliquem el resultat anterior per: 35500

Aquestes dades i resultat s'anotaran a les caselles corresponents dels fulls de dades i resultats.

6. Bibliografía específica sobre aigües que cal consultar

Les referències corresponen a la biblioteca de la Facultat de Nàutica de Barcelona

Inspección general de enseñanzas marítimas y escuelas. **Tratamiento de agua de calderas, evaporadores y circuitos de refrigeración.** Madrid: Subsecretaría de la Marina Mercante. 1971. Referència de la biblioteca FNB: (621.1) Tra 1400276867
Normes UNE: **9-002-86; 9-004-86 i 9-075-85.** Referència de la biblioteca FNB: 744 (083.74) Ins

Normes UNE: **9-075-92; 77-035-83.**

PANREAC. **Aguas potables de consumo público y aguas de bebida envasadas.** Colección métodos analíticos en alimentaria. Montcada i Reixac (Barcelona): Montplet & Esteban, 1994.

Referència de la biblioteca FNB: (543) Agu 1400277065

Consultar a més la bibliografia sobre el tema que hi figura a la guia docent de l'assignatura, curs 2010 - 2011, de la Facultat de Nàutica de Barcelona.

ANNEX Pràctica III. Conductivimetria. FNBconducti / 2011/v1**1. Tipus de conductors**

Els conductors els podem classificar en funció del tipus com:

.- **De primera espècie.** És el cas dels metalls. La conducció del corrent elèctric es fa gràcies a l'existència de electrons, a la banda de conducció, d'aquests elements o dels seus aliatges.

.- **De segona espècie.** És el cas dels electròlits. La conducció es fa gràcies a l'existència d'ions.

.- **Semiconductors.** És el cas de substàncies com el Si, Ge, arseniür de gal·li, etc., que actuen com aïllants en determinades condicions, però si aquestes canvien es tornen conductors. Les variables que governen aquest canvi de comportament són la temperatura, la diferència de potencial aplicat i la radiació electromagnètica (llum).

.- **Superconductors.** Són materials que en determinades circumstàncies de temperatura, molt baixa, no presenten el fenomen de la resistència elèctrica al pas del corrent elèctric.

Aquesta és una línia de recerca que ja té més de 30 anys i ha proporcionat diversos premis Nobel, en l'actualitat ja es tenen materials que presenten aquest fenomen a temperatures properes als $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, però encara s'està lluny d'aconseguir-ho a temperatura ambient.

Des del punt de vista del present tema ens centrarem en els conductors de segona espècie, és a dir els electròlits.

Un electròlit és una substància que dissolta en un dissolvent polar, com per exemple l'aigua, és capaç de dissociar-se formant ions.

Segons la forma en que té lloc aquesta dissociació tenim:

a) Electròlits forts: Aquells que es dissocien de forma que la gran majoria de les molècules del compost estan en forma d'ions. Exemples:

Dissolucions aquoses de:

.- Àcids com el sulfúric, H_2SO_4 , el clorhídric, HCl, nítric, HNO_3 , etc.

.- Bases com les provinents dels metalls alcalins i alcalinoterris: NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$

.- Totes les sals.

No necessàriament un electròlit fort, s'ha de dissoldre bé en aigua o en d'altre dissolvent polar. No te res a veure la qualificació com electròlit amb la solubilització. Una substància com el marbre, CaCO_3 , per tractar-se d'una sal serà un electròlit fort, però es coneguda la seva insolubilitat. Ara bé les poques molècules que estiguin solubilitzades estaran de forma molt majoritària dissociades, i per això el qualificarem d'electròlit fort.

b) Electròlits febles: Aquells que es dissocien de forma moderada o baixa. És el cas de les dissolucions aquoses d'àcids com el benzoic, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$, l'acètic, $\text{CH}_3\text{-COOH}$, el diòxid de carboni en aigua (incorrectament anomenat àcid carbònic), CO_2 (aq), etc., i de bases com l'hidròxid d'amoni: NH_3 (aq).

2. Resistència i conductivitat. Unitats i relacions

Anomenem **Resistència elèctrica**, a la dificultat oposada per un conductor al pas d'un corrent elèctric. La resistència elèctrica està relacionada amb el voltatge i la intensitat segons la llei d'Ohm.

$$V = I \cdot R \quad \text{d'aquí: } R = V / I \quad (\S \text{ PIII.3})$$

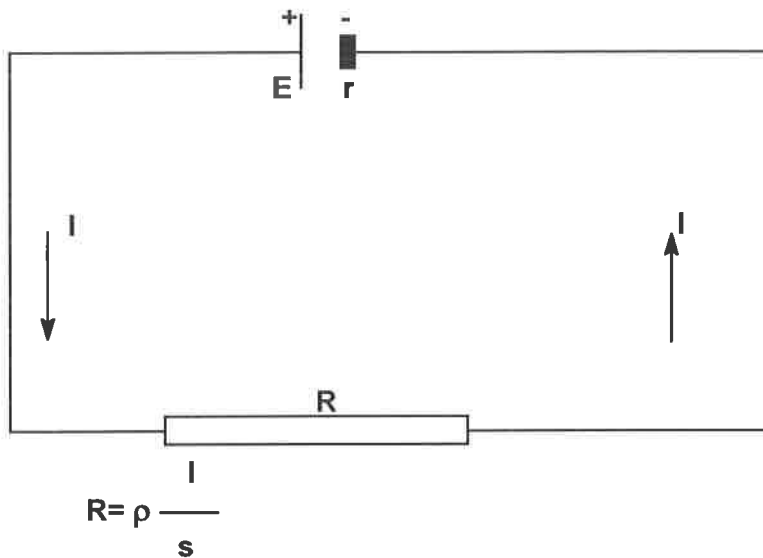
On:

R: resistència elèctrica. Unitat del SI, l'ohm (Ω)

V: Voltatge. Unitat del SI, el volt (V)

I: Intensitat elèctrica. Unitat del SI l'amper (A)

Sigui un circuit elèctric de corrent continu com el de la figura. Com sabem s'acompleix:



$$E = I \cdot R + I \cdot r \quad (\S \text{ PIII.4})$$

On:

r: Resistència interna

R: Resistència externa

E: Força electromotriu de la pila (f.e.m)

Unitat del S.I: volt

I: Intensitat del circuit

El valor de R depèn

de:

$$(\S \text{ PIII.5})$$

On:

l: Longitud del conductor, generalment s'expressa en metres (m)

s: Secció del conductor, generalment s'expressa en mm^2

r : Resistència específica o resistivitat elèctrica: depèn del tipus de conductor (d'aquí el qualificatiu "d'específica") i de la temperatura, pels conductors de primera i segona espècie un increment de temperatura significa un increment en la resistivitat elèctrica.

Per a les unitats de l i s expressades anteriorment, ρ tindria les unitats de: $\Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ Si les unitats de l i s fossin cm i cm^2 respectivament les unitats de ρ serien $\Omega \cdot \text{cm}$ que és una forma usual d'expressar-la, encara que en el SI seria $\Omega \cdot \text{m}$

La resistivitat depèn de la temperatura segons:

$$\rho_t = \rho_{20} \cdot [(1 + \alpha(t - 20))] \quad (\S \text{ PIII.6})$$

On:

ρ_t : resistivitat a una temperatura t

ρ_{20} : resistivitat a la temperatura de 20°C

α : coeficient tèrmic de la resistivitat. La seva unitat és $(^\circ\text{C})^{-1}$

Els bons conductors elèctrics tenen valors baixos de la resistivitat, mentre que els menys conductors els tenen més alts.

Valors de ρ_{20} i de α per a determinats elements d'alta puresa:

Element	ρ_{20} ($10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)	α ($^{\circ}\text{C}$) $^{-1}$	Element	ρ_{20} ($10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)	α ($^{\circ}\text{C}$) $^{-1}$
Alumini	2,6548	0,0043	Cadmi	6,83	0,0042
Cobalt	6,24	0,0060	Coure	1,6730	0,0068
Or	2,35	0,004	Ferro	9,71	0,00651
Plom	20,648	0,0036	Magnesi	4,45	0,0165
Níquel	6,84	0,0069	Pal·ladi	10,8	0,00377
Platí	10,6	0,0039	Rodi	4,51	0,0042
Plata	1,59	0,0041	Estany	11	0,0047
Cinc	5,916	0,0042	Beril·li	4	0,025

Quan parlem de conductimetria en comptes de fer servir resistència és fa servir la seva inversa, que anomenem conductància, L.

$$L = \frac{1}{R} \quad (\text{\$PIII.7})$$

On:

L: Conductància, que s'expressa en Ω^{-1} o Siemens. De forma similar tenim la conductància específica o conductivitat específica, k, que és la inversa de la resistivitat.

$$k = 1/\rho \quad (\text{\$ PIII.8})$$

La seva unitat en el SI serà $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ o el que és el mateix Siemens/m, encara que habitualment s'utilitzen el miliSiemens/cm, mS/cm, i el microSiemens/cm $\mu\text{S/cm}$. Les seves relacions són: **$1\text{S/cm} = 10^3 \text{mS/cm} = 10^6 \mu\text{S/cm} = 100 \text{S/m}$**

La conductivitat és el paràmetre que mesuren els conductímetres, la major part d'ells donen: mS/cm i $\mu\text{S/cm}$.

Encara que també trobarem aparells amb unitats relacionades com $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

3. Conductivitat i Conductància equivalent

La conductivitat depèn del tipus de substància i de la concentració.

La conductància equivalent, Λ , és la conductància que presenta un volum de solució electrolítica que tingui 1 equivalent/gram de solut (1 N) i que es trobi entre els dos elèctrodes de una cel·la electrolítica que estan separats 1 cm de distància. La relació entre Λ i k és la següent.

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot k}{N} \quad (\text{\$ PIII.9})$$

On:

N: Normalitat de la solució en equivalents/gram

k: conductivitat en Siemens/cm (d'aquí el factor 1000 que és per establir l'equivalència entre unitats coherents)

Λ : Unitat en les condicions anteriors $\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{eq} = \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$

Existeixen relacions entre Λ i N per electròlits forts que són de tipus lineal: $y = mx + b$
Així tenim que molts electròlits forts segueixen equacions del tipus:

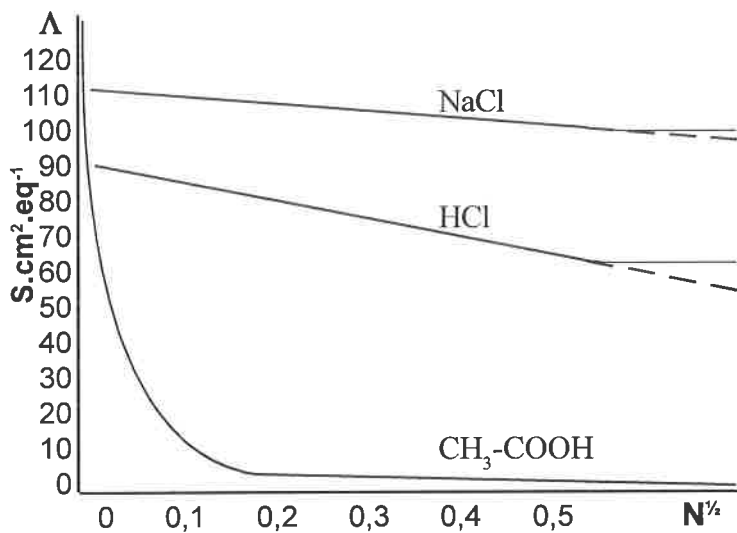
$$\Lambda = \Lambda_0 - m \cdot \sqrt{N} \quad (\S \text{ PIII.10})$$

On:

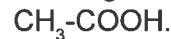
m és el pendent de la recta i Λ_0 el punt de tall amb l'eix d'ordenades. El signe negatiu és perquè en general a l'augmentar la concentració disminueix el valor de Λ .

En alguns electròlits forts la relació és del tipus:

$$\Lambda = \Lambda_0 - m \cdot (N)^{1/3} \quad (\S \text{ PIII.10})$$



Els electròlits febles segueixen corbes de tipus asimptòtic com la de la figura, cas del:



En el cas dels electròlits forts, com el NaCl i el HCl podem observar com quan la concentració comença a augmentar es perd la linealitat i el ritme de disminució de la conductància equivalent, amb la variació de la normalitat, tendeixen a ser de tipus asimptòtic respecte a paral·leles a l'eix de les abscisses.

3.1. Llei de Kohlraush

Si els ions són els responsables del pas del corrent elèctric, podem assignar a cadascun d'ells una determinada conductància equivalent. Això és el que ens diu la llei de Kohlraush per a dissolucions molt diluïdes (dilució infinita, pocs ions).

La llei es pot enunciar així: A dilució infinita, qualsevol ió contribueix d'una forma definida a la conductància equivalent, Λ_0 , d'un electròlit, de forma independent de la naturalesa de l'altre ió al qual està associat a la dissolució.

Matemàticament la llei s'expressa com:

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (\S \text{ PIII.11})$$

On:

Λ_0 : representa la conductància equivalent de la dissolució a dilució infinita.

λ_0^+ : representa la " " del catió a dilució infinita. Aquesta conductància equivalent s'anomena iònica límit.

λ_0^- : representa la " " de l'anió a dilució infinita. També s'anomena a aquesta conductància equivalent, iònica límit.

En tots els casos les unitats són les mateixes: Siemens.cm².equivalent⁻¹

D'aquí podem deduir que si tenim una dissolució de NaCl extremadament diluïda, la conductància equivalent d'aquesta dissolució, serà la suma de les conductàncies equivalents iòniques límit dels ions Na^+ i Cl^-

Si tenim una dissolució extremadament diluïda de KCl, la seva conductància equivalent serà la suma de les conductàncies equivalents iòniques límit del K^+ i del Cl^- . En els dos exemples el valor de λ_o^- del clorur serà el mateix.

La següent taula ens dóna alguns valors de conductàncies equivalents iòniques límit a la temperatura de 25 °C En Siemens.cm².equivalent⁻¹

λ_o^+		λ_o^-	
H^+	350	OH^-	192
Li^+	39	F^-	55
Na^+	50	Cl^-	76
K^+	74	Br^-	78
NH_4^+	73	I^-	76
Ag^+	61,7	NO_3^-	71
Ca^{2+}	60	HCO_3^-	45
Ba^{2+}	64	CO_3^{2-}	69
Pb^{2+}	73	SO_4^{2-}	80
Zn^{2+}	53	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	73
Cu^{2+}	54	CrO_4^{2-}	82

La tendència, encara que lenta, és la d'introduir variables i valors expressats en mols.

4. El Conductímetre o conductímetre

És l'aparell encarregat de fer les mesures conductimètriques. Consta de:

.- Un pont de Wheatstone, que facilitat la mesura d'una resistència desconeguda, la de la dissolució problema, a partir de d'altres conegudes de l'aparell.

.- Una font d'alimentació o de potència, generalment de corrent continu o altern de baixa freqüència (la corrent alterna comercial té 50 o 60 Hz o cicles/segon).

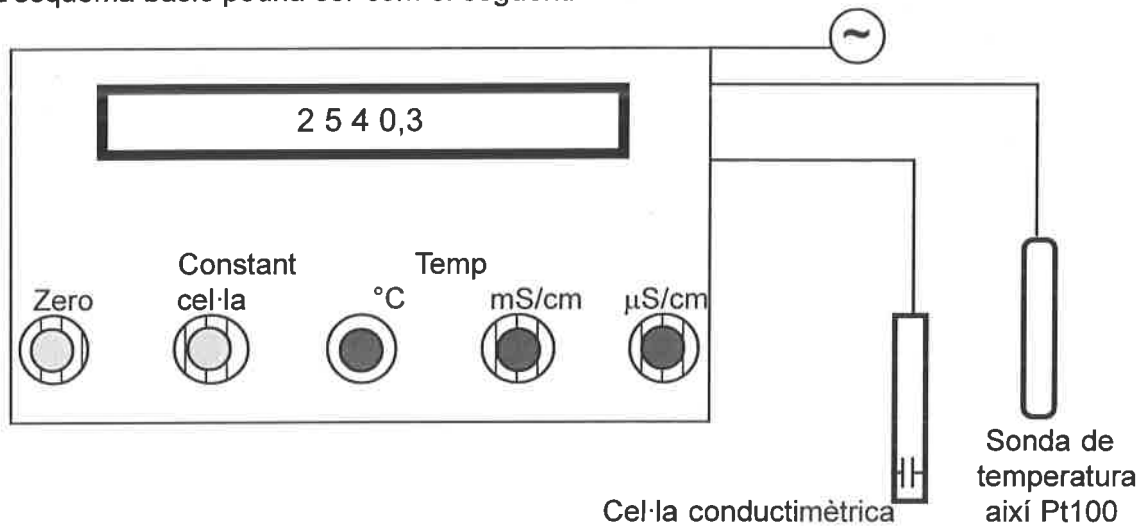
.- Un transformador per convertir el corrent d'alimentació, esmentat al punt anterior, en corrent d'alta freqüència d'entre 500 - 1000 Hz, per tal de no produir el fenomen de l'electròlisi en la dissolució a mesurar (amb aquesta freqüència no donem temps a un possible transport de massa).

.- Una cel·la conductimètrica. És la sonda que ens permet saber el valor de la conductivitat d'una dissolució.

.- Una sonda de temperatura, per poder corregir els valors de conductivitat en funció d'aquesta variable que l'afecta. Alguns aparells no en porten aquesta sonda, però si un selector de temperatures.

.- El cos del conductímetre, que inclou totes les connexions dels altres elements, així com la pantalla i els comandaments que el fan utilitzable.

L'esquema bàsic podria ser com el següent:



A la pantalla es presenten els valors conductimètrics, en mS/cm o µS/cm segons l'escala escollida gràcies als selectors marcats amb aquests valors. També es presentarà la temperatura en °C si s'ha triat aquesta variable amb el selector corresponent. A més pot haver-hi uns ajustos (potenciòmetres) de l'aparell com és el cas del zero de l'aparell, i finalment la constant de la cel·la per verificar l'aparell.

La verificació de l'aparell es fa amb un patró que sol ser una dissolució aquosa de KCl. Segons la zona de treball podem ajustar amb solucions de KCl 1; 0,1; 0,01; 0,02 i 0,001 M. També es pot ajustar el valor de la constant de cel·la segons el valor subministrat pel fabricant. Els valors de cel·la solen ser propers a: 0,01; 0,1; 1 o bé 10

El disseny pot variar d'un fabricant a d'altre però les parts bàsiques són les representades. Així per exemple hi ha fabricants que han integrat en un mateix selector totes les variables (mS/cm, µS/cm i T^a), a més per la seva electrònica no necessiten el zero de l'aparell, i el potenciòmetre de la constant de cel·la ha passat a ser un calibre directe amb patrons.

Com la majoria dels aparells electrònics els conductímetres s'han d'utilitzar per prendre mesures després d'estar engegats un temps, cal consultar les instruccions del fabricant. En general deu minuts solen ser suficients perquè l'aparell subministri dades fiables. La verificació de l'aparell es pot fer un cop o dos al dia, amb patrons dels esmentats anteriorment. Segons el valor de la constant de cel·la podem tenir un rang diferent de mesures recomanables, així:

Valor de la constant de cel·la	rang en µS/cm
0,1	0 - 200
1	200 - 2000 - 20.000 - 200.000
10	2.000.000

Per dissolucions poc conductores, com aigua destil·lada o substàncies poc ionitzades triarem la de 0,1. Per dissolucions molt salines o molt conductores la de 10. Per treballs normals, triarem la de 1.

La neteja de les sondes es fa amb aigua destil·lada després de la seva utilització. En cas d'incrustacions (la lectura haurà estat deficient, sens dubte) s'hauran de rentar amb el producte que solubilitzi la substància incrustada, sempre que no afecti al material de la cel·la (generalment són de platí, dins d'un cos de vidre, o de grafit, dins d'un cos d'epoxi, i a la sonda de T^a).

4.1. Tipus de cel·la conductimètrica

Existeixen tres tipus bàsics de cel·la conductimètrica.

Cel·les conductimètriques amb contacte de mercuri i elèctrodes distants, i fixes de platí-platinat. Aquesta és una cel·la molt precisa i serveix de referència a les altres. La distància entre elèctrodes i la superfície enfrontada es pot conèixer amb gran exactitud, d'aquesta forma es pot conèixer molt bé el valor de la constant de la cel·la.

Cel·la conductimètrica de distància variable. El contacte elèctric del Pt sol estar assegurat també per mercuri, però la distància dels elèctrodes es pot regular a voluntat (és a dir podem canviar el valor de la constant de la cel·la).

Aquesta cel·la és molt adaptativa a la mesura que s'està fent, sempre que s'operi amb criteri. Molt interessant per a valoracions conductimètriques on es vol una gran exactitud.

Cel·la d'elèctrodes fixes i contacte elèctric convencional. Solen ser les que es fan servir normalment i representa la cel·la més corrent i comercial.

Els materials més utilitzats per fabricar els elèctrodes solen ser: platí platinat, acer inoxidable i grafit.

Els elèctrodes estan integrats en un cos de vidre, PVC, polímer termostable com les reïnes d'epoxi, o acer inoxidable. No tenen l'exactitud de les altres però compleixen perfectament amb la major part de requisits analítics i de control. S'han de verificar amb la freqüència esmentada de un a dos cops al dia, encara que normalment no solen donar problemes si no es produeixen incrustacions o atacs.

En general aquestes cel·les tenen disseny de forma cilíndrica, tal com es veia a la figura de la pàgina anterior.

La major part de fabricants per protegir els elements sensible hi posen forats en el cos de la cel·la de tal forma que la dissolució entri en contacte amb els elements sensibles, però s'eviti el contacte d'aquests elements amb el seu enemic habitual, l'imant o remenador magnètic.

Els elèctrodes de platí platinat són de platí recobert per un dipòsit electrolític de platí. Si mirem els elèctrodes veurem que per una banda són brillants i tenen el color d'argent polit, típic del platí i en canvi per l'altre costat tenen un color fosc, negre, aquesta part és la que tenen els elèctrodes enfrontats (part interna). Això es fa així perquè la part que intervé a la mesura sigui el més dura possible i resisteixi a l'abradió normal,

5. Aplicacions de la conductimetria

5.1. Lectura directa

Així per:

.- Control de qualitat d'aigües: Els seus valors conductimètrics, conjuntament amb d'altres paràmetres permeten classificar les aigües en classes ASTM. És un paràmetre que ens mostra la puresa de l'aigua (en el cas d'aigües quasi pures) i la salinitat a la resta d'aigües.

Uns valors aproximatiu són els següents

Aigua ultrapura (ASTM classe I i II)	inferior o iguals a 0,1 $\mu\text{S/cm}$
Aigües ben desmineralitzades	entre 0,1 i 1 $\mu\text{S/cm}$
Aigües desmineralitzades	de 1 a 5 $\mu\text{S/cm}$
Aigües bidestil·lades	inferior o igual a 1 $\mu\text{S/cm}$
Aigües destil·lades	entre 1 i 10 $\mu\text{S/cm}$
Aigua de pluja (sense fangs)	entre 10 i 100 $\mu\text{S/cm}$
Aigua mineral "lleugera"	entre 100 i 400 $\mu\text{S/cm}$
Aigua mineral de mineralització normal	entre 400 i 1000 $\mu\text{S/cm}$
Aigua corrent (Àrea metropolitana BCN)	entre 500 i 2500 $\mu\text{S/cm}$
Aigua salobre	superior a 35.000 $\mu\text{S/cm}$

.- De dissolucions que en general no porten o no haurien de portar excessiva càrrega iònica, com és el cas de solucions de sucres com glucosa, sacarosa, xarops, etc. Un augment de la conductivitat ens indicarà la presència de més substàncies salines del compte.

.- De solucions en que les dades conductimètriques serveixen com una dada de la qualitat del producte.

.- Per conèixer si ha penetrat aigua en un dipòsit, conducció o substància que no hauria d'estar en contacte amb ella. Aquest és el cas de petrolis i productes derivats. L'aigua, si hi és present, acostuma a ser aigua de mar (per la forma en que es fa el transport i la neteja dels dipòsits dels petrolers) com l'aigua és més densa que aquests tipus de productes, si hi és present, estarà en el fons, si fem baixar una cel·la conductimètrica amb una sonda (corda amb mesures) i coneixem l'alçada del dipòsit, podem saber a quina fondària es troba l'aigua i quina quantitat hi ha, perquè els productes petrolífers són apolars, mentre que l'aigua, polar, tindrà les sals dissoltes totalment dissociades. En el moment que la sonda entri en contacte amb l'aigua el valor es dispararà.

5.2. Anàlisi qualitativa

No té aplicacions en aquest camp.

5.3. Anàlisi quantitativa

Si mantenim constant la temperatura, la conductivitat dependrà dels ions presents i de la seva concentració, això el podem aprofitar per a dos tipus d'aplicacions les valoracions conductimètriques i el càlcul de constants.

5.3.1. Valoracions conductimètriques

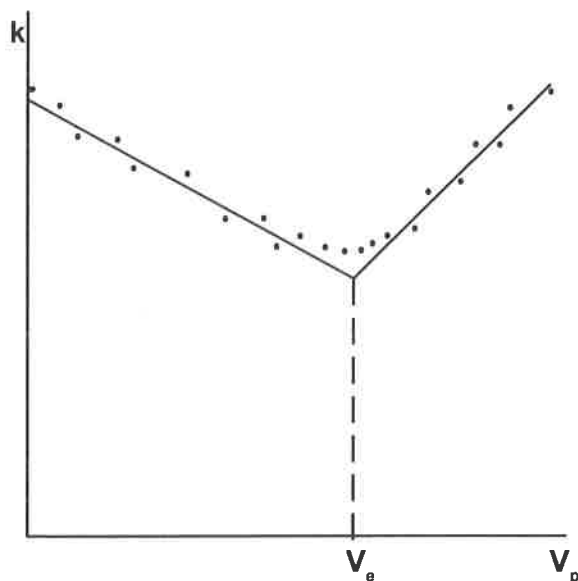
Suposem que tenim un volum conegut d'una dissolució de HCl(aq) de concentració desconeguda col·locada en un vas de precipitat.

Col·loquem un imant i al portem a un remenador magnètic, hi col·loquen també la cel·la conductimètrica i la sonda de temperatura, posem en marxa el conductímetre i el remenador magnètic, al cap d'un temps la lectura s'estabilitzarà en un valor. Ara des d'una bureta anem afegint NaOH(aq) patró de concentració coneguda, de tal forma que anem el valor del volum de patró afegit i la conductivitat que hi correspon.

Fixem-nos amb la reacció d'aquesta valoració, en forma iònica.



Si ens fixem mentre durí la valoració els protons disminueixen al mateix temps que apareixen ions Na^+ com les conductivitats iòniques límit són molt diferents (molt més alta en el H^+ que en el Na^+) el resultat sol ser una disminució de la conductivitat mesurada per l'aparell. En el moment en que passem del punt d'equivalència, tot el NaOH que hi posem es dissociarà, amb la qual cosa la conductivitat augmentarà de forma espectacular i contínua en funció de la quantitat de patró que hi posem.



El resultat global sol ser una disminució de la conductivitat de forma quasi lineal mentre dura la valoració, una zona de certa fluctuació en la zona molt propera al punt d'equivalència i una altra zona quasi lineal passat el punt d'equivalència, d'aquesta forma s'obtenen gràfiques similars a la de la pàgina següent.

A mesura que valorem es crea un efecte de dilució dels ions perquè al volum V_m de la dissolució mostra, anem afegint el volum V_p del patró. En tot moment el volum total V_t serà la suma dels anteriors, si considerem que els volums són additius (que en general és una bona aproximació).

Per eliminar l'efecte de dilució sobre el valor de k , podem emprar la següent equació que corregeix aquest efecte:

$$k_a = k_1 \cdot \frac{V_p + V_m + V_w}{V_m + V_w} \quad (\S \text{ PIII.13})$$

On:

k_a = valor aproximat de la conductivitat un cop corregit l'efecte de dilució

k_1 = valor de la conductivitat que ens proporciona l'aparell

V_p = volum de patró, $\text{NaOH}(\text{aq})$, afegit

V_m = volum de mostra, $\text{HCl}(\text{aq})$ utilitzada

V_w = volum d'aigua afegida

Com podem comprendre l'efecte de dilució és més important al final de la valoració que al començament.

S'ha de fer notar que V_m representa no sols el volum de mostra que hem posat al recipient, sinó també el volum d'aigua destil·lada que s'ha afegit, abans de la valoració, per assegurar que els elèctrodes de la cel·la conductimètrica estiguin perfectament submergits (el mateix hem d'assegurar de la sonda de temperatura, on l'extrem sensible ha d'estar perfectament submergit) dit d'una altra manera, en una valoració conductimètrica si volem tenir en compte l'efecte de dilució HEM DE CONÈIXER TOTS ELS VOLUMS: Volum d'aigua afegit, volum inicial de mostra (el conjunt d'aquests dos, com ja s'ha esmentat és: V_m) i el volum de patró que es va afegint: V_p

L'avantatge dels mètodes conductimètrics sobre les valoracions clàssiques amb indicadors, és que el punt final (línia discontinua de la gràfica anterior) es pot conèixer amb gran exactitud, no sols per valoracions d'àcid i bases fortes, sinó també per a bases i àcids febles i per combinacions.

El punt final es pot conèixer de forma matemàtica de la següent forma.

Es representen els valors k_a respecte de V_p , tal com ens mostren els punts de la gràfica. Després agafem els punts abans del d'equivalència, sense prendre els propers a ell, d'aquest punts que hem agafat fem la recta de regressió i obtenim d'aquesta forma la primera recta.

Si fem el mateix amb els punts obtinguts després del punt d'equivalència, sense agafar els que estan molt propers a ell, obtenim la segona recta. El punt de tall de les dues rectes ens donarà el punt V_e que és el punt d'equivalència.

El procediment pot semblar molt complicat, però amb els mètodes informàtics actuals, veure com exemple els programes de tractament de dades, les operacions se simplifiquen i l'operador sols ha d'introduir els valors de k_1 i de V_p afegits.

L'operació encara es pot automatitzar més si tenim un conductímetre que envia les dades a un ordinador, i una bureta automàtica que fa el mateix de forma seqüencial, tindríem d'aquesta forma un sistema automàtic de valoració.

Els avantatges del mètode conductimètric resideixen precisament en la determinació més exacta de punts finals (sobre tot en àcids i bases febles) i en les possibilitats d'automatització.

Com ja s'ha dit, el canvi del pendent és la indicació del punt final. Aquest canvi del pendent també es pot aprofitar per altres tipus de valoracions, en general les aplicacions de les valoracions conductimètriques són:

.- Valoracions de tipus àcid-base. Fins i tot podem valorar barreges de dos àcids, un feble i un fort, així per exemple àcid acètic i àcid clorhídric, tot utilitzant com a patró una base forta com NaOH (aq). També hi podem incloure aquí totes les valoracions de desplaçament àcid-base.

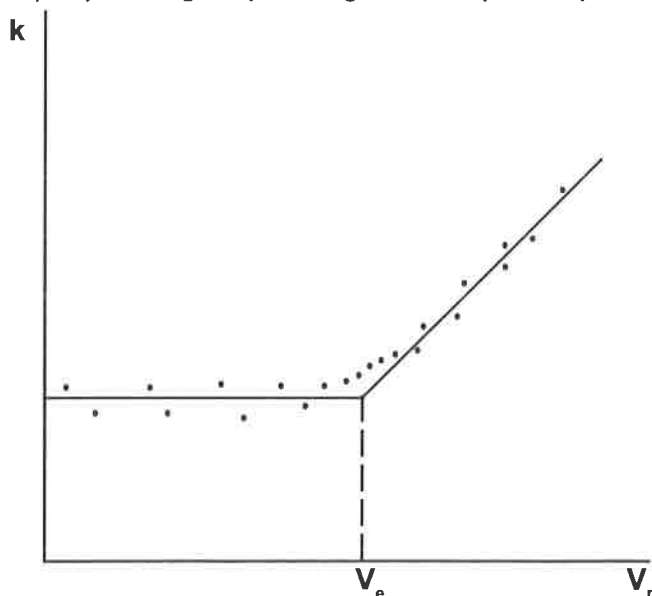
.- Valoracions de precipitació. Com ara la determinació de clorurs amb nitrat de plata patró. Així per exemple valoració d'una dissolució de clorur de sodi amb nitrat de plata patró:



Com veiem mentre dura la valoració, anem canviant ions clorurs per nitrat (de similar conductivitat equivalent iònica límit) d'aquí que les gràfiques tinguin un aspecte aproximat al de la següent:

Com sempre prop del punt d'equivalència els valors experimentals no segueixen la linealitat, per múltiples efectes que es poden donar a la proximitat de l'esmentat punt, de totes formes si no tenim en compte aquests punts, obtindrem com a l'exemple anterior dues rectes. El punt de tall d'aquestes ens dona el punt d'equivalència V_e .

Recordem que la determinació de clorurs per valoracions clàssiques presenta moltes dificultats. Si utilitzem aquest mètode ens dona millors resultats.



Altres exemples podien ser la determinació de clorurs, amb patró de nitrat de plata o bé amb acetat de plata, la determinació de bari per precipitació amb sulfat d'amoni patró, o amb sulfat de sodi. Encara que per aprendre la tècnica i no generar residus perjudicials el millor es realitzar la precipitació d'una mostra de Na_2CO_3 de concentració aproximadament 0,1 M amb un patró de CaNO_3 de concentració 0,1 M

En tots els casos s'ha de garantir que la K_{ps} sigui suficientment baixa, com perquè no es produeixin fenòmens de solubilització parcial importants prop del punt final. Això es pot solucionar per l'addició prèvia d'etanol.

.- Valoracions complexomètriques.

Aquest és el cas de la valoració de sals de Hg(II) com el nitrat o el perclorat amb cianur de potassi patró. La reacció seria com:



Mentre dura la valoració disminueix la concentració de mercuri (II) al mateix temps que s'incrementa la de ions potassi. Com sempre passat el punt d'equivalència la conductivitat augmentarà de forma important. Tornarem a tenir els dos trams rectes i una zona de transició prop del punt d'equivalència. El punt de tall de les dues rectes es proporcionarà el punt d'equivalència, amb bona aproximació.

.- Valoracions d'oxidació-reducció.

No existeixen moltes mètodes que segueixin la tècnica conductimètrica. Però existeixen algunes d'importància com és el cas de la determinació de l'aigua quan aquesta es troba en forma d'humitat en un sòlid per la tècnica de Karl-Fisher.

També es pot determinar Fe(II) en solució aquosa per valoració amb permanganat de potassi.

5.3.2. Càlcul de constants

La conductimetria és una tècnica interessant per al càlcul de constants com la constant d'acidesa, K_a , constant del producte iònic de l'aigua, K_w , constant de basicitat, K_b , constant d'hidròlisi, K_h , constant del producte de solubilitat, K_{ps} i valors relacionats.

Imaginem que volem conèixer la constant del producte de solubilitat, el pS i la solubilitat en g/L del AgCl. Sabem que el AgCl és una sal insoluble, però la poca quantitat solubilitzada estarà en forma dissociada, és a dir:



Imaginem que tenim un volum conegut d'aigua ultrapura de conductivitat **A** $\mu\text{S}/\text{cm}$ en un vas de precipitat, amb el muntatge característic d'una conductimetria (remenador magnètic, sonda de temperatura, cel·la conductimètrica, etc.). Anem afegint poc a poc AgCl(s) d'alta puresa i molt polvoritzat.

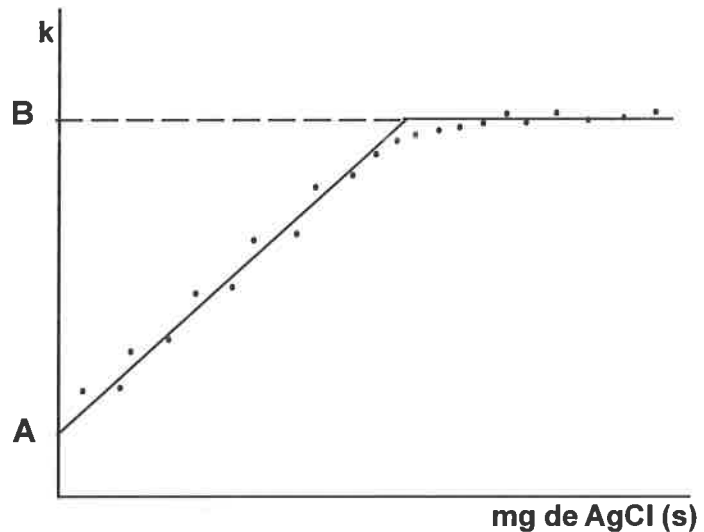
Fins que no arribem a la K_{ps} , tot el AgCl(s) que afegim es van dissolvent i pels equilibris anteriors, pràcticament tot estarà en forma dissociada, d'aquí que la conductivitat s'anirà incrementant de forma substancial.

Quan arribem a la K_{ps} , ja no es podrà dissoldre més AgCl(s) i per tant ja no es produïran més ions, o el que és el mateix veurem que a l'afegir més AgCl(s) la conductivitat no augmenta més enllà d'un valor que anomenarem **B**

La diferència de conductivitats: B - A serà la conductivitat deguda als ions de clorur i de plata solubilitzats. El nombre de ions serà molt baix, perquè es tracta d'una sal molt insoluble, per aquest motiu podem aplicar la llei de Kohlraush que es pot aplicar per a dissolucions molt diluïdes (dilució infinita): (§ PIII.12)

$$\Lambda_o = \lambda_o^+ + \lambda_o^-$$

Les conductivitats iòniques límit les podem trobar a les taules.



D'aquí podem obtenir Λ_o

Com estem en condicions molt diluïdes podem suposar amb bona aproximació que:

$$\Lambda \cong \Lambda_o$$

Amb això podem utilitzar l'equació: (§ PIII.9)

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot k}{N}$$

La incògnita és N, així: $N = 1000 \cdot k / \Lambda$

D'aquesta forma un cop calculada la concentració normal com és evident que el nombre d'ions clorur ha de ser iguals als de ions plata, i gràcies a que concentració molar i normal en el cas del AgCl tenen el mateix valor, obtenim l'equació:

$$K_{ps} = [Cl^-] \cdot [Ag^+] = N^2$$

Un cop coneixem la K_{ps} podem calcular el pS gràcies a la relació:

$$pS = - \log K_{ps} \quad (§ PIII.14)$$

Amb la concentració Normal coneguda, podem utilitzar el pes molecular del AgCl, 143,42, i amb factors de conversió passar a g/L, d'aquesta forma podem calcular la seva solubilitat.

Cal tenir present per a fer aquest tipus de problemes que no sempre la concentració normal serà el mateix que la molar i per tant la relació entre K_{ps} i normalitat variarà.

Al càlcul de la K_{ps} sols podem utilitzar concentracions molars.

5.4. Control de punts crítics

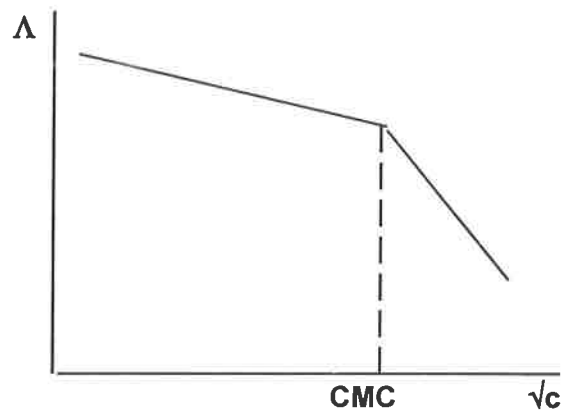
Aquest tipus de controls poden ser variats alguns exemples són:

.- Punt on es talla una maionesa, en la part oleica no conductora i la part aquosa, conductora. Mentre la maionesa no es talli existirà un determinat valor de conductivitat, en el moment que es talli l'emulsió es desfarà en dues parts, en funció d'on col·loquem la cel·la conductimètrica (al fons i haurà la part aquosa i per sobre d'ella la part oleica) pujarà o baixarà bruscament el seu valor.

- Càlcul de la concentració micel·lar crítica. CMC.

Si tenim dissoltes partícules de mida elevada, micel·les, mentre aquestes estiguin separades tindrem una determinada conductivitat, però si en determinat moment s'agreguen les unes a les altres la conductivitat canviarà bruscament.

Així per a tensioactius, pintures, emulsions i d'altres productes on es doni el fenomen.



5.5. Control industrial

Amb la finalitat de fer el control i regulació de paràmetres lligats a una determinada funció, o bé per fer el seu seguiment.

Així trobarem conductímetres en processos lligats a la desmineralització i en general al tractament d'aigua. També en el control de residus aquosos. En el control de processos industrials per via humida (extracció de midons, sucres, etc.).

El muntatge podria ser el de l'esquema:

- 1: Brida.
- 2: Cel·la conductimètrica.
- 3: Amplificador - transmissor del senyal.
- 4: Cable de connexió.
- 5: Cable de connexió.
- 6: Junta de connexió a la canonada.

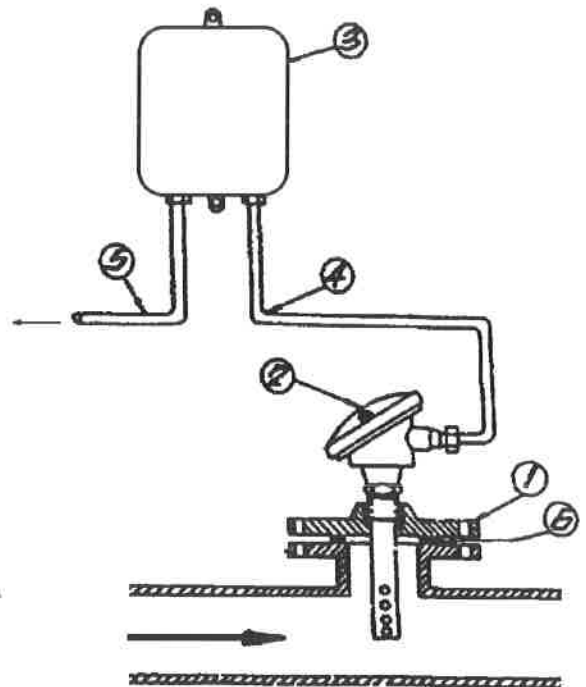
La fletxa a la canonada ens posa de manifest la direcció del fluid.

NOTA.

Cal recordar que la conductivitat que detectem en una dissolució depèn de:

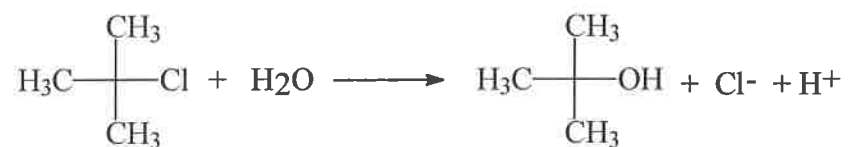
- Nombre i tipus dels ions de la dissolució.
- L'àrea, efectiva, dels elèctrodes.
- La temperatura a la que es troba la dissolució.
- La diferència de potencial i la distància entre els elèctrodes.

Recordem a més que la freqüència del corrent elèctric altern ha de ser suficient per a no produir el fenomen de l'electròlisi, el qual es produeix amb corrent continu i amb corrent altern de baixa freqüència.



5.6. Seguiment de reaccions. Càlcul de paràmetres cinètics

Podem fer el seguiment de reaccions en que es produeixen o es combinen ions així per exemple la hidròlisi del clorur de terbutil en aigua, que al donar H^+ i Cl^- és fàcil de seguir conductimètricament i deduir els seus paràmetres cinètics (velocitat de reacció), en funció de la variació dels valors de la conductivitat específica al llarg del temps.



Tema 2. Dissolucions. FNBdissol / 2011/v1

Una dissolució és un sistema homogeni de dos o més components. En general al/s component/s minoritaris se'ls anomena solut/s mentre que al majoritari se l'anomena dissolvent.

Els components de la dissolució es poden presentar en diversos estats d'agregació i per aquest motiu es poden presentar diferents tipus de relacions binàries.

La taula següent proporciona exemples dels diferents tipus de dissolució.

		DISSOLVENT		
		Gas	Líquid	Sòlid
SOLUT	Gas	Aire ($N_2 + O_2 + Ar...$) Podem considerar el N_2 com dissolvent i la resta com soluts	O_2 en aigua (gràcies a això "respiren" molts organismes aquàtics)	H_2 en platí (gràcies a aquesta propietat es construeix l'electrode normal d'hidrogen, ENH)
	Líquid	-----	CH_3-CH_2OH en aigua Exemple de solubilitat líquida il·limitada (miscibilitat total)	Hg (poc) en Au
	Sòlid	-----	NaCl en aigua Les amalgames com: Au en Hg (líquid) Na en Hg (líquid)	Cuproníquel: Ni/Cu Exemple de solubilitat sòlida il·limitada Llautó: Zn/Cu Exemple de solubilitat sòlida limitada

Malgrat no sempre s'acompleix podem recordar la regla mnemotècnica de que similar dissolt a similar, és a dir substàncies amb un mateix tipus d'enllaç se solen dissoldre entre si. Evidentment n'hi ha moltes excepcions, però no treuen validesa a la regla.

En funció de la concentració de solut en la dissolució, aquesta es pot qualificar, de major a menor concentració de: saturada, molt concentrada, concentrada, diluïda i molt diluïda. Les expressions no ens indiquen la quantitat de solut a la dissolució, sols ens diuen si estan o no prop del seu punt de solubilitat. Així per exemple en una dissolució diluïda de NaCl (substància molt soluble) en aigua hi ha molta més quantitat (expressada en grams) que en una dissolució concentrada de PbS (substància molt poc soluble) en aigua.

L'expressió "dissolució sobresaturada" es fa servir per quan existeix "evidència simple" de la saturació d'una dissolució (per exemple un precipitat).

L'exemple seria el d'una dissolució amb NaCl on aquest darrer està en excés, tal com es mostra a la figura 2.1. L'excés és observable pel precipitat que apareix en el vas de precipitats de la figura.

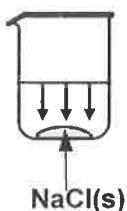


Fig 2.1. Precipitat.

En algunes dissolucions sobresaturades pot no produir-se aquesta "evidència simple", és el cas de les dissolucions aquoses d'acetat de sodi, on hi pot haver més solut del que indica la seva solubilitat, a una determinada T^a . Aquestes dissolucions són inestables i una petita incidència com una baixada, local, de la temperatura o l'addició d'un petit cristall de solut, actuen com a germen d'una espectacular i ràpida precipitació.

2.2. Expressió de la concentració d'una dissolució

Són moltes les formes d'expressar la concentració, però les podem agrupar en dues formes generals:

Unitats absolutes:

Així en percentatge % o en ‰

En el cas de concentracions petites, molt per sota de l'1 % (p/v), els químics empen algunes unitats particulars de concentració: les ppm (les parts per "milion"), ppb (parts per "billion") i ppt (parts per "trillion"). En tots aquests casos i per tal d'evitar confusions, es poden utilitzar els indicadors p/p, p/v, v/v per indicar si la concentració es refereix a unitats de pes (p) o de volum (v). Així, per exemple:

1 ppm p/p equival a:	1 µg en 1 g	1 mg en 1 kg	1 g en 1 tona
1 ppm p/v equival a:	1 µg en 1 cm ³	1 mg en 1 dm ³	1 g en 1 m ³
1 ppm v/v equival a:	1 cm ³ en 1 m ³	1 µL en 1 L	
1 ppb p/p equival a:	1 µg en 1 kg	1 mg en 1 tona	
1 ppb p/v equival a:	1 µg en 1 dm ³	1 mg en 1 m ³	

Cal recordar la diferència, substancial, entre diverses unitats de mesura americanes i les castellanes, catalanes, franceses, etc. (el que als americans als seus llibres de text anomenen "other countries"). Aquesta diferència és l'origen de moltes errades. Així:

USA	Castellà	Català	Notació científica
Million	Millón	Milió	1.10 ⁶
Billion	Millardo ¹	Millard ¹	1.10 ⁹
Trillion	Billón	Bilió	1.10 ¹²
Quadrillion	Mil billones	Mil bilions	1.10 ¹⁵
Quintillion	Trillón	Trilió	1.10 ¹⁸

¹ Aquest nom és relativament recent i poc utilitzat. En les dues llengües s'utilitza més el de mil millones / mil milions.

Unitats molars

S'utilitza el mol (o derivats d'ell, com l'equivalent, pes fórmula, etc.). Així per exemple (per a una dissolució d'un solut i un dissolvent):

Nom	Notació i equivalència
Fracció molar	$X = \text{mols de solut} / \text{mols totals}$
Molaritat (o concentració molar)	S'utilitza la lletra M (però també la c) $M = \text{mols de solut} / L \text{ de dissolució}$
Molalitat (o concentració molal)	$m = \text{mols de solut} / \text{kg de dissolvent}$
Normalitat (o concentració normal)	$N = \text{equivalents de solut} / L \text{ de dissolució}$

2.3. Propietats col·ligatives

2.3.1. Dissolucions ideals

La llei de Raoult (1888), ens descriu la relació per a una dissolució ideal.

La pressió de vapor del dissolvent pur, p° , multiplicada per la fracció molar del dissolvent, X_1 , és igual a la pressió de vapor d'una dissolució (ideal) p .

$$p = p^{\circ} \cdot X_1 \quad (\S 2.1)$$

Per a una dissolució amb dos components volàtils (on X_2 es refereix al segon component):

$$p_1 = p^{\circ}_1 \cdot X_1 \quad p_2 = p^{\circ}_2 \cdot X_2 \quad (\S 2.2)$$

Si apliquem la llei de Dalton (veure tema 5):

La pressió total és la suma de les pressions parcials de cadascun dels components.

$$p = p_1 + p_2 = p^{\circ}_1 \cdot X_1 + p^{\circ}_2 \cdot X_2 \quad (\S 2.3)$$

Que una dissolució es comporti idealment implica que els components siguin de mida similar i del mateix tipus d'enllaç, per exemple aigua i metanol (enllaç per pont d'hidrogen), toluè amb benzè i xilè (hidrocarburs aromàtics d'un sol anell), n-pentà i n-hexà (alcans lineals de similar nombre de carbonis), etc.

Les dissolucions reals, si són diluïdes, s'acosten al model de Raoult, però s'allunyen a mesura que s'incrementa la concentració.

A la gràfica de la dreta, figura 2.2, la recta de traç discontinu ens mostra el comportament d'una dissolució ideal, segons la llei de Raoult, mentre que la corba de traç discontinu mostra el comportament d'una dissolució real.

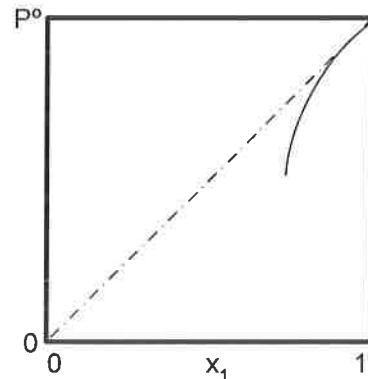


Fig. 2.2. Dissolucions ideals (diagonal)

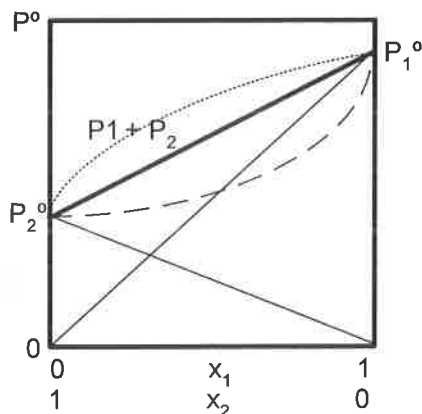


Fig. 2.3. Dissolucions reals (punts) versus ideals.

A la gràfica de l'esquerra, figura 2.3, es visualitzen els efectes, per a dos components volàtils, de desviacions positives (línia de punts) i de desviacions negatives (línia discontinua), respecte de la llei de Raoult, representada per la línia de traç gruixut.

Un exemple de desviació positiva és el d'una dissolució de tetraclorur de carboni (CCl_4) i metanol (CH_3OH), perquè les atraccions entre les seves molècules és inferior a si aquestes molècules fossin similars. Aquestes barreges solen donar azeòtrops de punt d'ebullició mínim.

Un exemple de desviació negativa és el d'una dissolució de cloroform (HCCl_3) i acetona ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$) en aquest cas les atraccions són majors. Les barreges d'aquest tipus solen donar azeòtrops de punt d'ebullició màxim.

2.3.2. Dissolucions de gasos en líquids

Encara que les dissolucions reals no segueixen la llei de Raoult si que és possible afirmar que la seva dependència de la fracció molar és de tipus lineal, si menys no per a dissolucions diluïdes (X_1 o X_2 tendeixen a 0). Aquesta llei es coneix com a llei d'Henry:

$$p_1 = k_1 \cdot X_1 \quad p_2 = k_2 \cdot X_2 \quad (\S 2.4)$$

On les respectives k són les constants de l'equació.

Cal recordar, però, que per a dissolucions ideals s'acompleix:

$$p_1^\circ = k_1 \quad p_2^\circ = k_2 \quad (\S 2.5)$$

Però en el cas de dissolucions reals, s'han d'obtenir les respectives constants.

La llei d'Henry ens relaciona la capacitat de solubilitzar un gas per part d'un líquid com la capacitat, d'aquest darrer, de "capturar" les partícules del gas que xoquen amb la seva superfície.

Les diferències entre la llei de Raoult i la llei d'Henry es poden concretar en els següents apartats:

Apartat	Raoult	Henry
Diferents constants de proporcionalitat	p°	k
Aplicacions a casos diferents	Ideals	Reals
Fonament de diferent aplicació	Totes les concentracions	Diluïdes
Fonament de diferent component	Component majoritari	Minoritari
Aplicat a diferent substància	Dissolvent	Solut
Aplicat a comportament diferent	Líquids / líquids i sòlids	Solut volàtil

Llei d'Henry aplicada a dissolucions de gas en líquid.

Per a un gas, que anomenem 2, dissolt en un líquid, que anomenem 1, s'acompleix:

$$p_2 = k_2 \cdot X_2 \quad (\S 2.6)$$

Per a una temperatura determinada, la solubilitat d'un gas és proporcional a la seva pressió parcial. Per a una dissolució diluïda la concentració del gas, c , és proporcional a la seva pressió parcial.

$$c = k \cdot p_2 \quad (\S 2.7)$$

2.3.3. Propietats col·ligatives de les dissolucions

Totes les propietats col·ligatives es troben relacionades amb una propietat de trànsit o canvi, com per exemple la vaporització, la solidificació i el flux osmòtic. Aquesta propietat la posseeix el dissolvent, i no el solut, però aquest darrer l'altera. El grau d'alteració es funció de la concentració del solut i d'aquí deriva el nom de **col·ligatiu**.

Els soluts dissolts en un dissolvent volàtil disminueixen la fracció molar del darrer i per aquest motiu disminueixen la seva pressió de vapor. De forma inversa podem concloure que a pressió constant, del vapor del solut, s'incrementa la solubilitat aparent.

2.3.3.1 Disminució de la pressió de vapor

Per a dissolucions diluïdes:

$$(p^{\circ} - p)/p^{\circ} = X_2 \quad (\S 2.8)$$

On:

p = pressió del vapor de dissolvent.

p° = pressió del vapor de dissolvent pur.

X_2 = fracció molar del solut en la dissolució.

2.3.3.2. Increment de la temperatura d'ebullició

L'increment del punt d'ebullició és proporcional a la molalitat, segons l'equació:

$$\Delta T_e = i \cdot x \cdot K_e \cdot m \quad (\S 2.9)$$

On:

K_e = constant ebullioscòpica molar (en el cas de l'aigua val $0,52 \text{ }^{\circ}\text{C} / \text{molal}$).

i = factor de dissociació (augmenta a mesura que disminueix la concentració). En general s'anomena factor de Van't Hoff. El valor límit superior és 1. En el cas de dissolucions no iòniques, val 1. En el cas de dissolucions de compostos iònics que es troben "totalment" dissociats val 1.

x = nombre de partícules presents de forma real.

En el cas dels ions, que produeix una substància iònica, cal saber quants produeix la sal en dissociar-se, així en el cas del NaCl com són 2, la x val 2.

En el cas de dissolucions no iòniques i on no es produeix variació del compost el valor de x és la unitat.

m = molalitat del solut (mols de solut per quilograms de dissolvent)

NOTA: En determinats manuals anomenen factor de Van't Hoff al producte $i \cdot x$

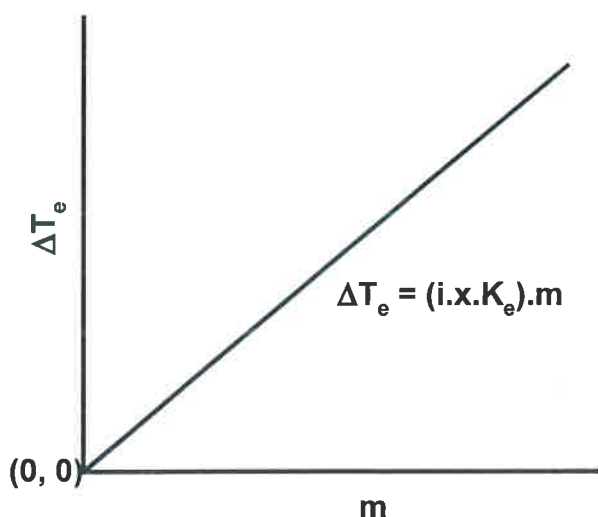


Fig. 2.4. Relació entre ΔT_e i m .

El producte $K_e \cdot i \cdot x$ és el pendent de la gràfica: ΔT respecte de m . En base a ella, si coneixem les altres constants (x i K_e), es pot calcular i , tal com es pot deduir de la figura 2.4.

Altres valors de K_e (en $^{\circ}\text{C} \cdot \text{molal}^{-1}$) són:

Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,2
Metanol, CH_3OH	0,8
Cloroform, Cl_3CH	3,7
Tetraclorur de carboni, Cl_4C	5,0
Acetona, CH_3COCH_3	1,7
Benzè, C_6H_6	2,7
Èter etílic, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	2,1

Les propietats col·ligatives ens proporcionen un mètode simple per calcular els pesos moleculars de determinades substàncies, tot calculant com varien determinades propietats del dissolvent que les acull, com ara el punt d'ebullició, el de congelació o la pressió osmòtica.

2.3.3.3. Disminució de la temperatura de congelació

L'equació aplicable és:

$$\Delta T_f = - i \cdot x \cdot K_f \cdot m \quad (\S 2.10)$$

On:

K_f = constant crioscòpica molal que en el cas de l'aigua val 1,86 °C / molal.

Altres exemples són el benzè (5,12), l'àcid acètic (3,90), la càmfora (39,7), el naftalè (7,0), el nitrobenzè (6,9) i el ciclohexà (20,2).

A l'exercici 2.3.4.1.a, es poden trobar els principals productes, comercials, "anticongelants".

2.3.3.4. Pressió osmòtica

La pressió osmòtica és una conseqüència de la diferent difusió de dues substàncies al travessar una membrana semipermeable.

Les figures ens poden ajudar a entendre el fenomen.

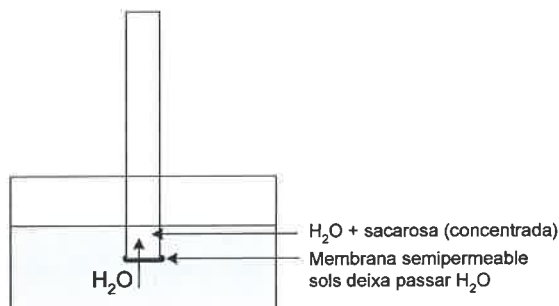


Fig. 2.5. Inici experiència d'osmosi.

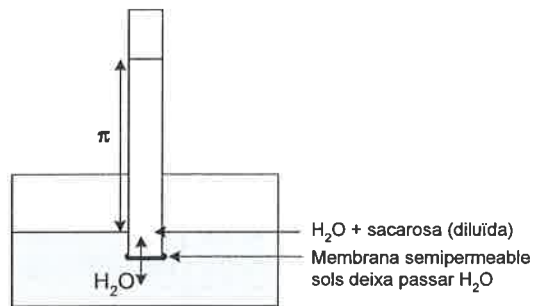


Fig. 2.6. Final (equilibri) de l'experiència d'osmosi.

A la figura de l'esquerra, 2.5, podem observar la situació inicial:

Dins d'un tub cilíndric, hi ha aigua i sacarosa. Aquest tub està obert per una de les seves bandes i tancat per l'altre, amb una membrana semipermeable que sols deixa passar l'aigua. Per la banda tancada es troba amb contacte amb un recipient que sols hi conté aigua.

A la figura de la dreta, 2.6, podem observar la situació d'equilibri:

Si es deixa evolucionar el conjunt al cap d'un temps es passa a la situació d'equilibri, on el tub hi conté més aigua que abans i la mateixa sacarosa, és a dir la dissolució es troba més diluïda que a l'inici.

S'anomena pressió osmòtica, π , a la pressió exercida per la columna de dissolució assenyalada a l'esquema.

$$\pi = i \cdot x \cdot c \cdot R \cdot T \quad (\S 2.11)$$

On:

π = pressió osmòtica (en atmosferes, per a un valor de $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

c = concentració molar inicial (mols de solut per litre de dissolució).

Els exemples típics de membranes semipermeables són alguns tipus de paper, polímers i diverses substàncies inorgàniques que deixen passar el dissolvent, però no el solut.

La diàlisi és un fenomen similar, que presenten totes les cèl·lules, pel qual les seves parets cel·lulars poden ser travessades per l'aigua i alguns ions i en canvi no ho poden fer les substàncies de mida gran, com és el cas de les proteïnes.

Podem dir que l'osmosi és un cas límit de diàlisi.

2.3.3.4.1. Osmosi inversa

Si al conjunt de les figures anteriors hi apliquem una pressió exterior, P , superior a π , (en el ben entès de que la membrana semipermeable la suporti) el sistema evoluciona cap a l'obtenció d'una dissolució més concentrada per l'eliminació de part de l'aigua de dins del tub, tal com es mostra a la figura 2.7.

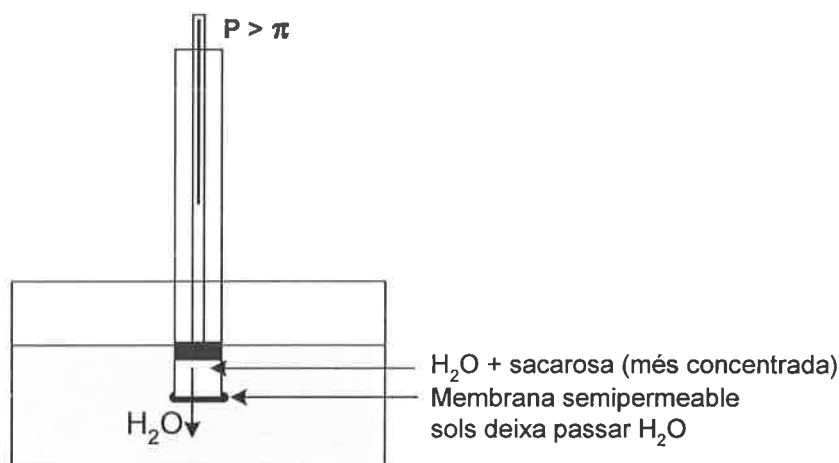


Fig. 2.7.

L'osmosi inversa és molt utilitzada per obtenir aigua dolça a partir d'aigua salada, de fet és la tècnica de referència per dessalar aigua de mar amb l'objectiu d'obtenir aigua potable, o de rec.

A llocs àrids o en aquells on manca aigua dolça, com és el cas del nostre país, és una de les tècniques que possibilita obtenir aquest recurs indispensable. En aquest moment en el nostre país funciona la planta més gran d'Europa per a aigua potable (Barcelona) i la més gran per a aigua de rec (Torrevieja), en tots dos casos el recurs de partida és l'aigua de la Mediterrània.

El subproducte de dessalar aigua de mar és una salmorra que en general es rebutja al mar, tot procurant "minimitzar" l'impacte ambiental que pot provocar la concentració de la salmorra, que sol ser d'uns 80 g/L (la concentració en sal de l'aigua de la Mediterrània és de $\cong 37$ g/L). Altre alternativa, més responsable i sostenible, és la concentració posterior de les sals, com fan les salines, per extreure'n les sals per a la seva utilització en alimentació i per a la indústria, tot utilitzant en tot el procés energies renovables, solar i eòlica fonamentalment, de moment aquest mètode sols s'ha dut a terme en una sola instal·lació en Austràlia.

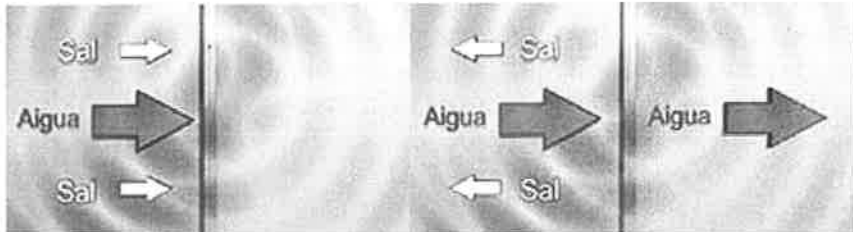
Com a exemple d'instal·lació d'osmosi inversa per a l'obtenció d'aigua potable es pot visitar la següent pàgina:

<http://www.gencat.cat/especial/prat/cat/index.htm>

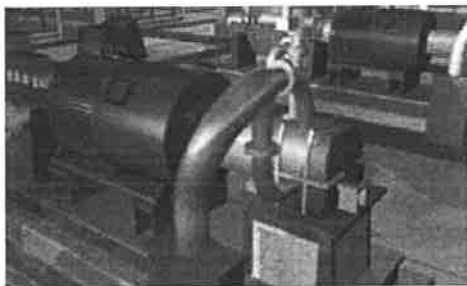
Via l'esmentat vincle es pot trobar la següent explicació del procés d'osmosi inversa aplicat al cas concret de la planta del Prat de Llobregat (extret de: <http://aca-web.gencat.cat/aca/appmanager/aca/aca?nfpb=true&pageLabel=P1223554461208201464934>)

Bombament a alta pressió

El procés d'osmosi consisteix bàsicament a bombar aigua a alta pressió cap a una membrana semipermeable que reté les sals dissoltes a l'aigua.



L'equip de bombament d'alta pressió està compost per cinc turbobombes en aquesta primera fase, a les quals s'afegiran quatre més durant l'ampliació. Les turbobombes fan pujar la pressió de l'aigua fins a 70 kg/cm^2 . Això és l'equivalent a una columna d'aigua de 700 m d'altura.



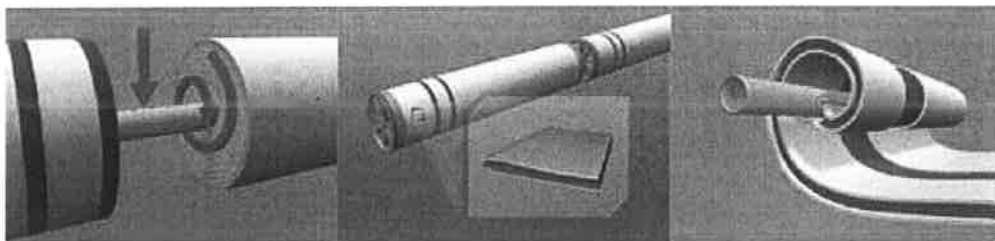
Cada bomba subministra un cabal nominal de $667 \text{ m}^3/\text{h}$ amb una pressió diferencial de 68 kg/cm^2 . La potència absorbida és de $1.482,8 \text{ kW}$ amb un rendiment del 85%.

Membranes

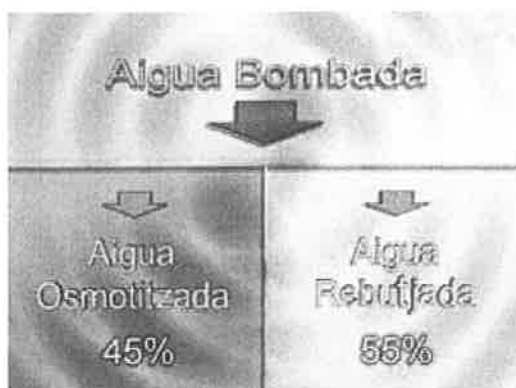
Les turbobombes injecten aigua a pressió als bastidors de membranes. Actualment hi ha instal·lats quatre bastidors. Cada bastidor està compost de vuitanta mòduls de membranes, i cada mòdul està format de set paquets de membranes.



Les membranes estan enrotllades en espiral al voltant d'un tub central. Cada paquet consta d'una làmina rectangular de membrana semipermeable doblegada per la meitat de manera que la capa activa quedi al seu exterior. Entre les dues meitats es col·loca un teixit proveït de canals diminuts per recollir l'aigua osmotitzada que travessi la membrana i conduir-lo cap al tub central de recollida.

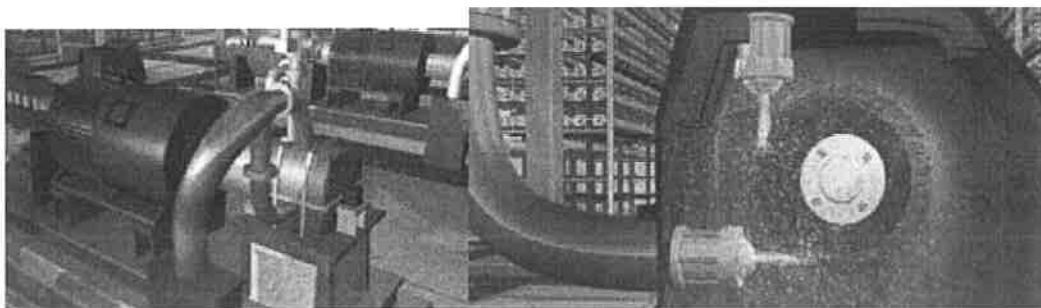


L'aigua bombada des de la turbobomba cap als bastidors de membranes es divideix en dues: l'aigua osmotitzada, que és la que aconsegueix travessar les membranes i té un contingut mínim de sals, i l'aigua rebutjada, que no aconsegueix travessar la membrana i té una concentració superior de sals. La proporció d'aigua producte respecte a l'aigua marina bombada és aproximadament del 45%.



Recuperació energètica

L'aigua rebutjada surt dels bastidors amb una pressió lleugerament inferior a la que entra a les membranes. Això vol dir que té un contingut energètic molt alt que es pot recuperar. Aquesta recuperació energètica implica una reducció del consum energètic. La recuperació energètica es realitza físicament amb la instal·lació de turbines. En el cas de la desalinitzadora de la Tordera s'han instal·lat cinc turbines Pelton integrades amb les bombes de càmera partida d'alta pressió.



En aquest tipus de turbines, també anomenades d'impulsió, l'energia de pressió que conté l'aigua rebutjada es transforma en energia cinètica en forma de raig d'aigua a alta velocitat.

El rodet s'acobra a l'eix de la bomba d'alta pressió reduint l'energia necessària per bombar. En total per a cada m^3 d'aigua osmotitzada es requereixen 3,06 kWh. L'aigua rebutjada que ha perdut pràcticament la totalitat de la seva energia s'envia a un dipòsit de $340 m^3$ de capacitat, i d'aquí, mitjançant un emissari submarí, s'envia al fons marí.

2.3.4. Exercicis resolts

2.3.4.1.a.- Una dissolució aquosa de 3,5 g de sacarosa en 0,15 L de dissolució presenta, a 17 °C, una pressió osmòtica de 1231,2 Torr.

Calcular la massa molecular de la sacarosa, que es dedueix de les dades anteriors.

b.- Anomenar i formular les principals substàncies utilitzades com anticongelants.

(Pregunta 2, 1FNB105p, de 12/XI/2004)

Resposta

a.-

$$\pi = i \times R T$$

i = 1 Sacarosa (sucre)

x = 1 no iònic, tampoc dimeritza ni altera nombre de molècules

$$\pi = cRT$$

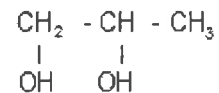
$$\pi = nRT/V = (a / M)RT / V \quad \text{Si ho passem tot a unitats coherents:}$$

$$M = a R T / \pi V = 3,5 \cdot 0,082 \cdot (273 + 17) / (1231,2/760) \cdot 0,15 = 342,51 \text{ g / mol}$$

b.-



Propilenglicol; 1, 2 – propilenglicol o 1, 2 – propandiol



Avui en dia el producte més utilitzat és el primer.

2.3.4.2. Calcular la pressió osmòtica, expressada en atmosferes, d'una dissolució aquosa, si en 500 mL de dissolució hi tenim 19 g de clorur de sodi. La temperatura de la dissolució és de 27 °C.

Dades: i = 1 MA Cl = 35,5 Na = 23

(Pregunta 1a, 1FNB305p, de 7/IV/2005)

Resposta

a.-

$$\pi = ixcRT$$

i: factor de van t'Hoff, és una dada del problema i val 1

x: partícules presencials reals que hi ha en la reacció.

En aquest cas seran dos ($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$)

c: mols de dissolució dividit entre litres de dissolució

R: constant dels gasos, que té com a valor 0,082 en aquest cas.

T: temperatura.

En primer lloc passem la quantitat de dissolució a mols:

$$19 \text{ g NaCl} \cdot 1 \text{ mol NaCl} / 58,5 \text{ g NaCl} = 0,325 \text{ mols de NaCl}$$

$$\pi = 1 \times 2 \times (0,325/0,5) \times 0,082 \times (27^\circ + 273^\circ) = 31,98 \text{ atm} = 31,98 \text{ atm}$$

2.3.4.3. En un recipient tancat a la temperatura de 50 °C hi ha una dissolució líquida, preparada amb 40 g de benzè i 60 g de toluè. Es demana calcular la fracció molar, expressada en %, del benzè a la fase vapor.

Dades: a 50 °C, les pressions de vapor del benzè i del toluè són de 271,0 i 92,6 Torr, respectivament.

(Pregunta 3a, 1FNB206f, de 17/II/2006)

Resposta



Toluè : C₇H₈



Benzè : C₆H₆

$X_L C_6H_6$ $X_L C_7H_8$
$X_V C_6H_6$ $X_V C_7H_8$

Per la llei de Raoult del vapor podem establir:

$$p_{C_6H_6} = X_{L C_6H_6} \times 271 = [(40 / 78) / ((60 / 92) + (40 / 78))] \times 271 = 119,3 \text{ Torr}$$

$$p_{C_7H_8} = X_{L C_7H_8} \times 92,6 = [(60 / 92) / ((60 / 92) + (40 / 78))] \times 92,6 = 51,8 \text{ Torr}$$

Per les lleis de Dalton

$$p_t = p_{C_6H_6} + p_{C_7H_8} = 119,3 + 51,8 = 171,8 \text{ Torr}$$

$$\text{Com: } p_{C_6H_6} = p_t X_V C_6H_6$$

$$X_V C_6H_6 = p_{C_6H_6} / p_t = 119,3 / 171,8 = 0,697$$

$$\% X_V C_6H_6 = 69,7 \%$$

2.3.4.4.a.- Volem que un anticongelant que té com a base una dissolució d'etilenglicol, en 10 kg d'aigua, no congeli a una temperatura superior a -7 °C. Calcular quina serà la quantitat mínima d'etilenglicol, expressada en grams, que ha d'haver en la dissolució abans esmentada.

b.- Quina serà la temperatura d'ebullició de la dissolució anterior?

Esmentar, amb el nom IUPAC i el corrent, i formular d'altres productes orgànics, no iònics, utilitzats com anticongelants similars a l'esmentat a l'exercici.

Dades per a l'aigua: $K_c = 1,86 \text{ kg.K.mol}^{-1}$

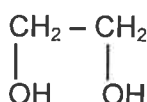
$K_e = 0,51 \text{ kg.K.mol}^{-1}$

MA C = 12 O = 16 H = 1

(Pregunta 3, 1FNB406f, de 7/VI/2006)

Resposta

a.- Etilenglicol \equiv glicol \equiv 1,2 – etandiol



MM	2C	→	24	-ΔT = K _C m Com tot està en unitats coherents: 7 = 1,86 x m m = 3,76 molal
	2O	→	32	
	6H	→	6	
Total			62	

10 kg aigua. [(3,76 mols C₂H₆O₂ / 1 kg aigua) · (62 g C₂H₆O₂ / 1 mol C₂H₆O₂)] = **2331,2 g**

b.- Veure l'exercici resolt, 2.3.4.1.b, per a la nomenclatura.

ΔT = K_em Com tot està en unitats coherents

ΔT = 0,51 x 3,76 = 1,92 K (Increment K ≡ Increment °C)

Com T_e de la dissolució és 100 °C

La T_e de la dissolució és 100 °C + 1,92 °C = **101,92 °C**

2.3.4.5.a.- En un recipient tancat, a la temperatura de 70 °C, hi ha una dissolució líquida, preparada amb 80 g d'etanol i 100 g d'aigua. Es demana calcular el %, (p/p) de l'etanol a la fase vapor.

Dades: a 70 °C, les pressions de vapor de l'etanol i de l'aigua són de 543 i 234 Torr, respectivament.

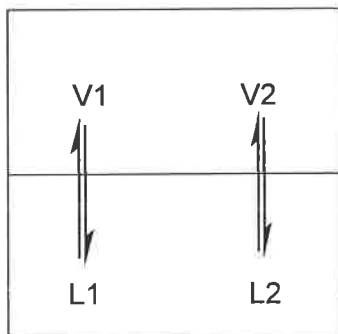
MA: C = 12 H = 1 O = 16

b.- S'ha preparat, a 20 °C, una dissolució aquosa de sulfat de sodi 0,1 M. Es demana calcular la seva pressió osmòtica, mesurada en Torr.

(Pregunta 3, 1FNB207f, de 16/I/2007)

Resposta

a.-



Calculem els mols d'aigua en el líquid:

MM H₂O = 2 · 1 + 16 = 18

Mols H₂O = 100 / 18 = 5,56 mols

Calculem els mols d'etanol en el líquid:

MM CH₃-CH₂OH = 2 · 12 + 6 · 1 + 16 = 46

Mols etanol = 80 / 46 = 1,74 mols

Per la llei de Raoult

p_{H₂O} = X_{H₂O} · p⁰_{H₂O}

p_{H₂O} = [(5,56 / (5,56 + 1,74)) · 234 = 178,22 Torr

p_{etanol} = X_{etanol} · p⁰_{etanol}

p_{etanol} = [(1,74 / (5,56 + 1,74)) · 543 = 129,42 Torr

Per les lleis de Dalton (aplicades a la fase vapor):

p_t = p_{H₂O} + p_{etanol} = 178,22 + 129,42 = 307,64 Torr

X'_{etanol} en el vapor → X'_{etanol} = p_{etanol} / p_{total} = 129,42 / 307,64 = 0,42

Com demanen el % p/p d'etanol a la fase vapor, podem suposar que si en total hi tenim 100 grams de vapor, (Y) grams seran d'etanol i òbviament (100 - Y) grams seran d'aigua.

És a dir els mols d'etanol seran $Y/46$ i els mols d'aigua seran $(100 - Y)/18$

Com X^{etanol} val 0,42:

$$0,42 = (Y / 46) / [(Y / 46) + ((100 - Y) / 18)] = 18Y / (18Y - 4600 - 48Y)$$

$$18Y = 1932 - 12,62Y \quad Y = 78,54$$

Com Y són els grams d'etanol en 100 grams de vapor, podem dir que el % p/p d'etanol en el vapor serà del **78,54%**

b.-



$$\pi = i \cdot x \cdot c \cdot R \cdot T.$$

Com no ens diuen el contrari suposem $i = 1$

És clar que $x = 3$

Per això:

$$\pi = 1 \times 3 \times 0,1 \text{ (mols/L)} \times 0,082 \text{ (atm.L/K.mol)} \times (273 + 20) \text{ K} \approx 7,21 \text{ atm}$$

Com ho demanen en Torr:

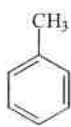
$$\pi = 7,21 \times 760 \cong \mathbf{5479,6 \text{ Torr}} \quad (5477,93 \text{ en operacions encadenades})$$

2.3.4.6. En un recipient tancat a la temperatura de 50 °C hi ha una dissolució líquida, preparada amb 30 g de benzè i 80 g de toluè. Es demana calcular la fracció molar, expressada en %, del benzè a la fase vapor. Dades, a 50 °C, les pressions de vapor del benzè i del toluè són de 271,0 i 92,6 Torr, respectivament.

Dades: MA C = 12 H = 1

(Pregunta 2a, 1FNB407f, de 5/VI/2007)

Resposta



Toluè : C_7H_8



Benzè : C_6H_6

$X_L \text{C}_6\text{H}_6$ $X_L \text{C}_7\text{H}_8$
$X_V \text{C}_6\text{H}_6$ $X_V \text{C}_7\text{H}_8$

MM: Benzè: $(6 \times 12) + (6 \times 1) = 78$

Toluè: $(7 \times 12) + (8 \times 1) = 92$

Per la llei de Raoult del vapor podem establir:

$$p_{\text{C}_6\text{H}_6} = X_L \text{C}_6\text{H}_6 \times 271 = [(30 / 78) / ((80 / 92) + (30 / 78))] \times 271 = 83,1 \text{ Torr}$$

$$p_{\text{C}_7\text{H}_8} = X_L \text{C}_7\text{H}_8 \times 92,6 = [(80 / 92) / ((80 / 92) + (30 / 78))] \times 92,6 = 64,2 \text{ Torr}$$

Per les lleis de Dalton

$$p_T = p_{C_6H_6} + p_{C_7H_8} = 83,1 + 64,2 = 147,3 \text{ Torr}$$

$$\text{Com } p_{C_6H_6} = p_t \cdot X_{V C_6H_6}$$

$$X_{V C_6H_6} = p_{C_6H_6} / p_t = 83,1 / 147,3 = 0,564$$

$$\% X_{V C_6H_6} = \mathbf{56,1 \%}$$

Nota: el resultat pot canviar lleugerament en funció del tractament de les operacions

2.3.4.7. En un recipient tancat, a la temperatura de 25 °C, hi ha una dissolució líquida, preparada amb 392,4 g d'aigua i 108,0 g de 1-propanol. Es demana calcular el %, d'aigua a la fase gas, expressat en % p/p.

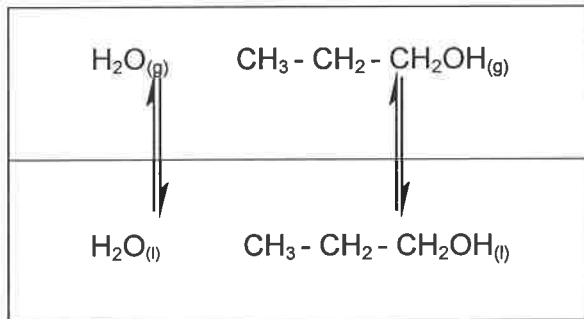
Dades:

A 25 °C, les pressions de vapor de l'aigua i del 1-propanol són 23,760 i 21,750 Torr, respectivament. Suposar condicions ideals.

MA O = 16 C = 12 H = 1

(Pregunta 2a, 1FNB208f, de 15/II/2008)

Resposta



Calcularem les MM de cadascun dels components:

$$\text{MM } H_2O = 2 \cdot 1 + 16 = 18$$

$$\text{MM } CH_3-CH_2-OH = 3 \cdot 12 + 8 \cdot 1 + 16 = 60$$

Calcularem els mols dels components en la dissolució:

$$\text{Mols } H_2O = 392,4g \cdot \frac{1mol}{18g} = 21,8 \text{ mols}$$

$$\text{Mols } CH_3-CH_2-CH_2OH = 108,0g \cdot \frac{1mol}{60g} = 1,8 \text{ mols}$$

Les respectives pressions parcials dels gasos es poden calcular amb la Llei de Raoult:

$$P_{H_2O} = P^o_{H_2O} \cdot X_{H_2O} = 23,760Torr \cdot \frac{21,8 \text{ mols}}{(21,8+1,8) \text{ mols}} = 21,948 \text{ Torr}$$

$$P_{1-propanol} = P^o_{1-propanol} \cdot X_{1-propanol} = 21,750Torr \cdot \frac{1,8mols}{(21,8+1,8)mols} = 1,659 \text{ Torr}$$

Si apliquem les lleis de Dalton (aplicades a la fase vapor):

$$P_t = P_{H_2O} + P_{1-propanol} = 21,948Torr + 1,659Torr = 23,607 Torr$$

Com: $P_{H_2O} = P_t \cdot X_{H_2O}$

$$X_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_t} = \frac{21,948Torr}{23,607Torr} = 0,93$$

Per calcular el % p/p d'aigua de la fase gas, podem suposar que al gas hi tenim 100 g totals.

Si anomenem **Y** als grams d'aigua, és evident que els grams de 1-propanol són: **100-Y**
Per aquest motiu hi tenim:

$$Y_{H_2O} = \frac{\frac{Y}{18}}{\frac{Y}{18} + \frac{100-Y}{60}}$$

Com: $X_{H_2O} = 0,93$ podem trobar **Y**, si solucionem l'equació:

$$0,93 = \frac{\frac{Y}{18}}{\frac{Y}{18} + \frac{100-Y}{60}}$$

$$Y = 79,94$$

Com **Y** són els grams d'aigua, vapor, en 100 grams de gas, és clar que el % p/p serà del: 79,94% p/p

Per aquest motiu:

$$\% \text{ p/p d'aigua en el gas} = 79,94\% \cong 80\%$$

2.3.4.8. Calcular la pressió osmòtica, expressada en atmosferes, d'un litre de dissolució aquosa que conté 10 g de sulfat de potassi, si la dissolució està a la temperatura de 57 °C. Dades: MA: S = 32 O = 16 K = 39,1
(Pregunta 3a, 1FNB408f, de 3/VI/2008)

Resposta



Com $\pi = ixRT$

I si no ens diuen el contrari, podem suposar: **i = 1**

Com es produeixen 3 ions per molècula de K_2SO_4 **x = 3**

$$\pi = 13 \cdot \frac{10gK_2SO_4 / MM}{1Ldissolució} \cdot 0,082 \frac{atm \cdot L}{K \cdot mol} \cdot (273 + 57)K$$

Com MM de K_2SO_4 és: $2.39,1 + 1.32 + 4.16 = 174,2 \text{ g}$

$$\pi = 3 \cdot \frac{10 \text{ g } K_2SO_4}{1 \text{ L dissolució}} \cdot \frac{1 \text{ mol } K_2SO_4}{174,2 \text{ g } K_2SO_4} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 330 \text{ K}$$

$$\pi = 4,66 \text{ atm}$$

2.3.4.9. Calcular la pressió osmòtica, expressada en atmosferes, d'una dissolució aquosa, a 27°C , de $7,1 \text{ g}$ de sulfat de sodi en 500 mL de dissolució.

Dades: MA S = 32 Na = 23 O = 16

(Pregunta 1b, 1FNB309p, de 26/III/2009)

Resposta

Sulfat de sodi: Na_2SO_4 MM = $(2 \cdot 23) + 32 + (4 \cdot 16) = 142 \text{ g/mol}$

T = $273 + 27 = 300 \text{ K}$

Dissolució: $Na_2SO_4 (aq) \longrightarrow 2 Na^+ + SO_4^{2-}$

Concentració, molar, c , expressada en mols de $Na_2SO_4 (aq)$:

$(7,1 / 142) \text{ mols} / 0,5 \text{ L} = 0,1 \text{ M}$

Sabem:

$$\pi = i \cdot x \cdot c \cdot R \cdot T$$

Com totes les unitats són coherents. Si suposem $i = 1$ que és l'habitual al tractar-se d'una dissolució diluïda i, sobretot, perquè no ens diuen el contrari.

$$\pi = 1 \cdot 3 \cdot 0,1 \cdot 0,082 \cdot 300 = 7,38 \text{ atm}$$

2.3.5. Exercicis per resoldre

Suposar condicions ideals. En cas de manca de masses atòmiques i/o constants consultar altres exercicis o els apartats precedents de teoria.

2.3.5.1. A 20 °C, la pressió de vapor del benzè pur és de 74,7 Torr i la del toluè pur és de 22,3 Torr, Calcular les pressions de vapor del benzè i del toluè, així com la pressió total en una dissolució formada per quantitats iguals en pes d'ambdós dissolvents.

Dades: MA C = 12 H = 1
(Pregunta 3, de 19/IX/1999. Química, pla 1995)

2.3.5.2. Si 106,3 g d'un cert compost, X, es dissolen en 863,5 g de benzè, la pressió de vapor disminueix des de 98,6 Torr a 86,7 Torr. Es demana calcular la massa molecular del compost X

(Pregunta 3, de 19/II/2000. Química, pla 1995)

2.3.5.3. A partir de 80 g d'etanol i 100 g d'aigua es prepara una dissolució a 70 °C. Calculeu la pressió de vapor de cadascun dels components, així com la fracció molar de l'etanol al vapor. Dades: MA C = 12 H = 1

$p^{\circ}(\text{etanol}) = 543 \text{ Torr}$ $p^{\circ}(\text{aigua}) = 234 \text{ Torr}$
(Pregunta 3, de 5/V/2000. Química, pla 1995)

2.3.5.4. Suposant que es compleix la llei de Raoult, quina variació pateix la pressió de vapor de l'aigua si es dissolen 43,68 d'un sucre, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en 245 mL d'aigua a 25 °C. A aquesta temperatura la densitat de l'aigua és de 0,9971 g/mL i la seva pressió de vapor de 23,756 Torr. Dada: el sucre no es dissocia en aigua.

(Pregunta 3, de 19/VI/2000. Química, pla 1995)

2.3.5.5. En un recipient tancat hi tenim una barreja de 40 g de cloroform i 60 g d'etanol a la temperatura de 45 °C. Si suposem comportament ideal es demana:

a.- Pressió parcial de cada component i pressió total del conjunt, expressades en Torr.

b.- Fracció molar i % p/p de cada component a la fase vapor.

Dades: MA O = 16 H = 1 C = 12 Cl = 35,5

A 45 °C les pressions de vapor del cloroform i de l'etanol valen: 433,54 i 172,76 Torr, respectivament

(Pregunta 1, 1FNB302f, de 16/II/2002)

2.3.5.6. El punt d'ebullició d'una solució de 0,402 g de naftalè, $C_{10}H_8$, en 26,6 g de cloroform és 0,445 °C més alta que el cloroform pur, $CHCl_3$. Quina és la constant ebulloscòpica molar del cloroform? Dades: MA C = 12 H = 1 Cl = 35,5

(Pregunta 2a, 1FNB502f, de 17/VI/2002)

2.3.5.7. Dos líquids A i B formen dissolucions ideals que tenen vapors ideals. A una temperatura T, P_A° i P_B° prenen valors de 0,5 atm i 1 atm, respectivament. Demostrar

que les següents relacions són certes: $P = P_A^{\circ} + (P_B^{\circ} - P_A^{\circ})\chi_B^l$

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_A^{\circ}} + \left(\frac{1}{P_B^{\circ}} - \frac{1}{P_A^{\circ}} \right) \chi_B^g$$

Dades:

- χ_B^l i χ_B^g són les fraccions molars respectives del líquid i el vapor

- $\chi_B^g P = P_B = \chi_B^l P_B^{\circ}$

(Pregunta 1, 1FNB403p, de 16/VI/2003)

2.3.5.8.a.- Explicar de forma breu i concisa les propietats col·ligatives.

b.- Una solució aquosa conté 8 g de sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$ en un litre de aigua. Calcular la seva molalitat i la pressió osmòtica a 20 °C.

Dades: MA C = 1 O = 16 H = 1

2.3.5.9.a.- En un recipient tancat, a la temperatura de 20 °C, hi ha una barreja de metanol i etanol líquids en equilibri amb els seus respectius vapors.

Si la pressió total del vapor és de 55 mm Hg, es demana: calcular la fracció molar del metanol en el vapor, expressada en tant per cent.

Dades: a la temperatura de 20 °C, les p^o del metanol i l'etanol són respectivament de 94 i 44 mm Hg.

Suposar compliment de la llei de Raoult i comportament de gasos ideals.

b.- Calcular la pressió osmòtica, expressada en atmosferes, si tenim 50 g de sulfat de potassi en 500 mL de dissolució aquosa a la temperatura de 57 °C.

Dades: $i = 0,85$ MA: S = 32 O = 16 K = 39,1

(Pregunta 1, 1FNB404f, de 15/VI/2004)

2.3.5.10. S'ha preparat una dissolució anticongelant amb 20 g d'etilenglicol i 80 g d'aigua, es demana:

a.- Quina serà la temperatura de fusió de la dissolució així preparada?

b.- Si volem preparar un quilogram de dissolució anticongelant, del mateix tipus que l'anterior, que solidifiqui a -10 °C, quines seran les quantitats d'etilenglicol i aigua que haurem d'utilitzar?

Esmentar nom i fórmula dels principals anticongelants no iònics utilitzats amb l'aigua.

Dades:

Massa molecular de l'etilenglicol = 62

Constant crioscòpica molar de l'aigua = 1,86 °C.kg/mol

(Pregunta 1, 1FNB204f, de 15/II/2004)

2.3.5.11.a.- Calcular la massa molecular de la càmfora, si sabem que una dissolució d'un gram d'aquesta substància en 100 mL de benzè té una pressió osmòtica de 1,55 atm a la temperatura de 15 °C.

b.- Explicar el significat del factor de van't Hoff.

(Pregunta 2, de 1/VI/1995. Química, pla 1977)

2.3.5.12. En un recipient disposem d'aigua pura a 4°C, i es vol fer una solució anticongelant que es congeli a -25°C. Per fer-ho es disposa d'etanol i de sulfat de sodi (Na_2SO_4). Indicar:

a.- La quantitat en grams que es necessitaran per a fer aquesta dissolució amb cadascú dels components

b.- La pressió osmòtica de cadascuna de les dissolucions resultants (a 4°C)

c.- La temperatura a què hauria d'estar la dissolució de sulfat de sodi per a que tingués la mateixa pressió osmòtica que la d'etanol

Dades: MA C = 12 H = 1 O = 16 Na=23 S=32

(Pregunta 3, 1FNB210p, de 27/XI/2009)

2.5. Equilibris àcid-base

Les primeres identificacions de substàncies com àcides o bases es fonamentaven en l'observació de propietats organolèptiques i en el comportament davant d'altres substàncies. Els intents de sistematitzar i identificar als àcids i les bases són molt nombrosos i venen de lluny, és el cas de la relació de propietats dels àcids descrita per Robert Boyke, cap el 1663.

A començament del s/XIX entre les propietats dels àcids i de les bases s'esmentaven les següents:

Per als àcids:

- .- Sabor característic ("àcid o agre")
- .- Produeixen irritació de la pell i ferides greus
- .- Les seves dissolucions canvien el color de diversos pigments en dissolució. Així passen a vermell el tornassol (que en medi bàsic és blau)
- .- Contenen hidrogen que es pot alliberar, en forma de gas, quan actuen davant de molts metalls, com el Zn
- .- Són bons dissolvents
- .- Quan reaccionen amb les bases es perden les seves propietats característiques

Per a les bases:

- .- Sabor amarg característic
 - .- Les seves dissolucions aquoses produeixen una acció suau (sabonosa)
 - .- Les seves dissolucions canvien el color de diversos pigments en dissolució. Així passen a blau el tornassol
 - .- Precipiten moltes substàncies que són solubles en àcids
 - .- Quan reaccionen amb els àcids es perden les seves propietats característiques
- Aquesta darrera propietat, com veiem comuna als àcids, s'anomena: **Neutralització**

2.5.1. Teoria d'Arrhenius

Svante Arrhenius (1890) introdueix unes definicions i descripcions químiques que permeten una fàcil quantificació. El resum seria:

Àcid és tota substància que en dissolució aquosa es dissocia i forma ions H^+ (protó)



Base es tota substància que en dissolució aquosa es dissocia i forma ions OH^- (ió hidroxil)



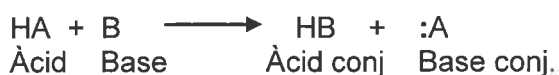
2.5.2. Teoria de Brønsted i Lowry

J. N Brønsted i T. M. Lowry (1923) proposen definicions més universals i més ajustades a la realitat.

El resum de les seves teories seria:

Àcid és tota substància capaç de *cedir protons*

Base es tota substància capaç de *captar protons*

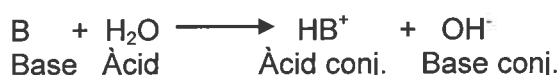
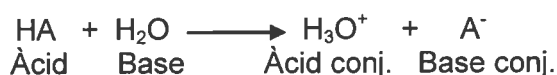


Els sistemes formats per espècies que es diferencien en un protó, s'anomenen: **parells àcid-base conjugats**.

En els exemples anteriors serien:

HA amb :A B amb HB

Com en realitat els protons, de la manera formulada en les reaccions d'Arrhenius, no existeixen en dissolució aquosa, perquè es troben hidratats, és a dir rodejats de diverses molècules d'aigua, la formulació de les reaccions proposades amb el seguiment de la teoria de Brønsted i Lowry serien:



Els ions H_3O^+ s'anomenen hidronis

Les substàncies que de vegades es comporten de forma àcida i d'altres com una base, s'anomenen **amfipròtiques** o **amfòteres**. L'aigua n'és un exemple.

2.5.3. Teoria de Lewis

G. N. Lewis (1923) proposa una teoria àcid-base d'abast més universal. Per a ell un àcid és qualsevol espècie química que pot acceptar un parell d'electrons, mentre que una base és qualsevol espècie química que pot donar aquest parell d'electrons, així per exemple: la reacció entre la trimetil amina i el triflorur de bor per donar el compost d'addició corresponent:



En aquest dossier utilitzarem equilibris en dissolució aquosa i per aquest motiu farem servir les notacions, que ens siguin més senzilles, proposades per Arrhenius i Brønsted i Lowry.

2.5.4. Autoionització de l'aigua

L'aigua és una substància amb enllaç covalent polar entre l'oxigen i els hidrògens que la conformen.



La molècula de l'aigua és polar però es troba poc dissociada, la seva dissociació, si apliquem Brønsted i Lowry es pot descriure com:



Hi podem descriure una constant per a l'equilibri esmentat:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (\S 2.12)$$

Particularitats de l'autoionització de l'aigua:

.- Una part molt petita de l'aigua està ionitzada (aproximadament 1 de cada 1.10^{14} molècules). És a dir la major part de l'aigua està en forma de molècula covalent.

.- La concentració de l'aigua es pot considerar constant. Si sabem que en 1 L d'aigua hi trobem una massa d'aigua de 1000 g (aproximadament). La concentració de l'aigua serà: $[H_2O] = (1000/18) \text{ mols} / 1 \text{ L} \cong 55,6 \text{ M}$

Per aquests motius la constant de l'equilibri de l'autoionització de l'aigua es pot descriure com:

$$K.(55,6)^2 = K_w = [H_3O^+].[OH^-] \quad (\S 2.13)$$

K_w és anomenada constant del producte iònic de l'aigua o simplement **producte iònic de l'aigua**.

A 25°C el producte iònic de l'aigua es considera 1.10^{-14} .

A l'aigua pura, a 25 °C: $[H_3O^+] = [OH^-] = 1,00.10^{-7} \text{ M}$

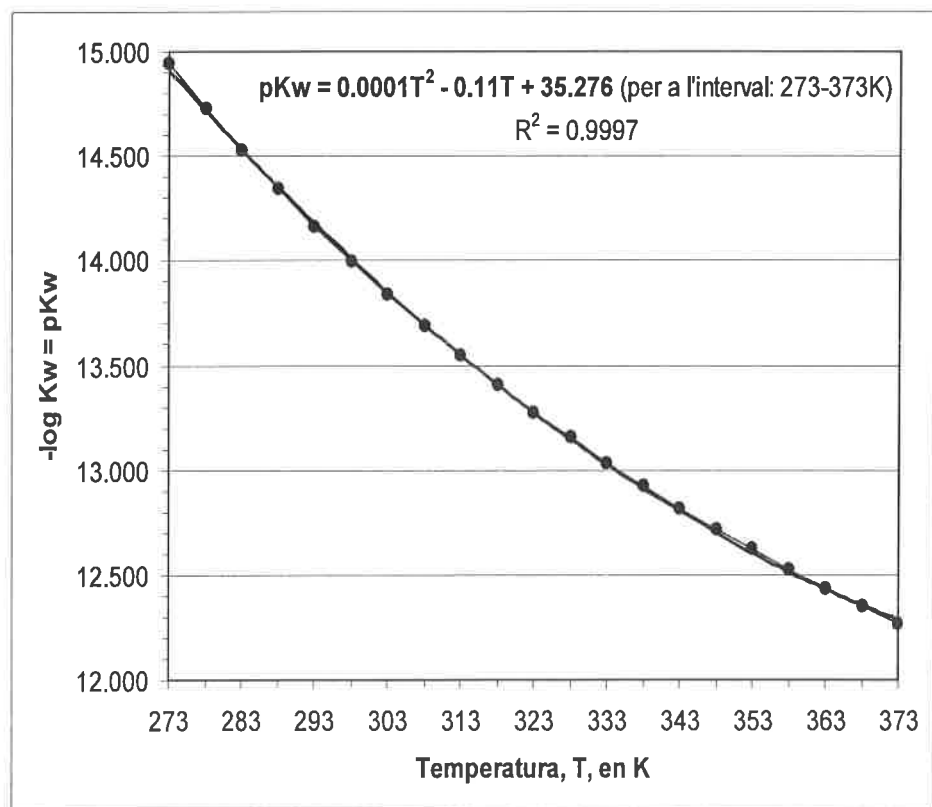
S'anomenen dissolucions neutres aquelles on s'acompleix la condició:

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

L'aigua pura és neutre per aquest motiu.

El producte iònic de l'aigua varia amb la temperatura, tal com ens mostren la taula i la gràfica següents:

T en K	pKw
273	14,938
278	14,727
283	14,528
288	14,340
293	14,163
298	13,995
303	13,836
308	13,685
313	13,542
318	13,405
323	13,275
328	13,152
333	13,034
338	12,921
343	12,814
348	12,712
353	12,623
358	12,520
363	12,428
368	12,345
373	12,265



2.5.5. Escala de pH

Com s'ha vist a l'apartat anterior la concentració d'hidronis a l'aigua pura, a 25 °C, és de: $1,00.10^{-7} \text{ M}$

Es defineix com a pH el logaritme decimal, canviat de signe, de la concentració d'hidronis:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\S 2.14)$$

En funció del valor del pH és defineixen una relació qualitativa de valors, a 25 °C:

Es considera **àcida** aquella dissolució amb $\text{pH} < 7$ és a dir: $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

Es considera **neutra** aquella dissolució amb $\text{pH} = 7$ és a dir: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

Es considera **bàsica** aquella dissolució amb $\text{pH} > 7$ és a dir: $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$

A la relació quantitativa en funció de les anteriors relacions, l'anomenem: **escala de pH**

Es defineix com a pOH el logaritme decimal, canviat de signe, de la concentració d'hidroxils. Com veiem el prefix **p** significa: $-\log$.

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \quad (\S 2.15)$$

Com: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{OH}^-]$
 $\log K_w = \log[\text{H}_3\text{O}^+] + \log[\text{OH}^-]$
 $-\log K_w = \text{pH} + \text{pOH}$

A 25 °C

$$\text{pK}_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (\S 2.16)$$

S'anomena escala de pH a la relació de valors entre 0 i 14.

Ara bé és possible trobar-se dissolucions concentrades d'àcids forts amb valors negatius de pH, com per exemple una dissolució aquosa de: HCl 10 M ($\text{pH} \cong -1$).

Així com valors superiors a 14 en el cas de dissolucions concentrades de bases fortes. Com per exemple una dissolució aquosa de: NaOH 10 M ($\text{pH} \cong 15$)

La importància del pH a la biologia és cabdal. Tots el fluids orgànics tenen uns intervals de pH admissibles, així per exemple la saliva, l'orina, la sang, etc.

Unes poques dècimes d'alteració del pH, normal, en sang és la diferència entre la vida i la mort dels humans.

	pH	Exemples
ACIDESA	0	HCl(aq) 1,0 M
	1	Suc gàstric Suc de llimona
	2	Vinagre Refresc de cola
	3	Vi negre Suc de tomàquet
	4	Cervesa Cafè negre
	5	pH de la pell
	6	Llet Saliva
Neutralitat	7	Aigua Aigües de zones calcàrees Aigües minerals carbonatades
BASICITAT	8	
	9	
	10	Neteja vidres amoniacal
	11	
	12	Amoniàc d'ús domèstic
	13	Llexiu comercial
	14	NaOH(aq) 1,0 M

2.5.6. Càlcul del pH en electròlits forts

En realitat el càlcul del pH i el pOH, per a tot tipus de dissolucions, és funció de l'anomenada "activitat", concepte dependent, entre d'altres, de la concentració molar de l'ió, $[H_3O^+]$ o $[OH^-]$, però en aquest dossier, i per concentracions moderades, s'assumeix un bon grau d'aproximació entre les activitats i les concentracions dels ions, cosa que no sempre és certa.

Per a dissolucions aquoses s'ha de seguir la següent metodologia:

I.- Utilitzar directament la concentració molar de l'ió que es produeix en la dissociació de la seva forma molecular, $[H_3O^+]$ o $[OH^-]$, tot observant l'estequiometria de la reacció de dissociació.

II.- El mètode és aplicable a concentracions superiors a $1 \cdot 10^{-6}$ M.

Per concentracions inferiors cal comptar amb els ions procedents de l'aigua:



Exemples d'àcids forts:

HCl(aq), HBr(aq), HI(aq). En aquesta sèrie no s'inclou el HF(aq) ($pK_a = 3,14$).

HNO₃(aq), HClO₃(aq), HClO₄(aq)

H₂SO₄(aq), H₂SeO₄(aq), H₂CrO₄(aq), en aquests casos per a la primera dissociació

Exemples de bases fortes:

NaOH(aq), KOH(aq), RbOH(aq), CsOH(aq). En aquesta sèrie no s'inclou el LiOH(aq)

També, per a la primera dissociació:

Ca(OH)₂(aq), Sr(OH)₂(aq), Ba(OH)₂(aq). En aquesta sèrie no s'inclou (malgrat si que és relativament fort): Mg(OH)₂(aq). En canvi Be(OH)₂(aq) es considera una base feble ($pK_b = 5,75$).

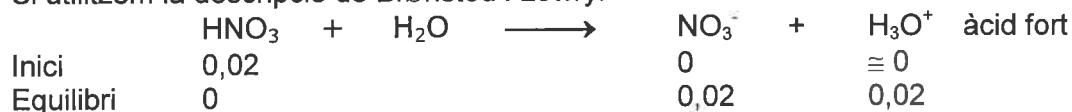
Exemple 1

Indicar les equacions d'equilibri i calcular el pH de les següents dissolucions aquoses:

a.- HNO₃ $2,0 \cdot 10^{-2}$ M

(Pregunta 1a, 1FNB206f, de 17/II/2006)

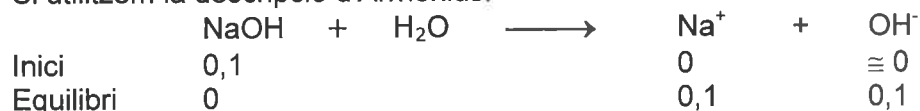
Si utilitzem la descripció de Brønsted i Lowry:



$$pH = -\log 0,02 = \mathbf{1,69}$$

b.- NaOH 0,1 M

Si utilitzem la descripció d'Arrhenius:



$$pOH = -\log 0,1 = 1$$

Com: $pH + pOH = 14$

$$pH = 14 - 1 = \mathbf{13}$$

c.- Àcid sulfúric $1,0 \cdot 10^{-7}$ M. Suposar dissociació total.

(Pregunta 1a, 1FNB406f, de 7/VI/2006)

Si suposem dissociació total (o quasi), en aquest cas s'ha de posar la concentració corresponent a l'aigua, perquè estem en una dissolució inferior a $1 \cdot 10^{-6}$ M (encara que es tingui en compte l'estequiometria, és a dir la producció del doble d'hidronis).

Com:



És a dir: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 3,0 \cdot 10^{-7} = 6,52$

d.- Àcid perclòric $0,5 \cdot 10^{-6}$ M
(Pregunta 1a, 1FNB409f, de 2/VI/2009)

Si suposem dissociació total:

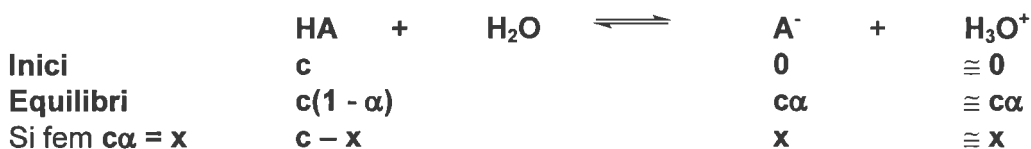


$[\text{H}_3\text{O}^+] = 6 \cdot 10^{-7}$ M \longrightarrow $\text{pH} = 6,22$

2.5.7. Càlcul del pH en electròlits febles

Anomenem electròlits febles aquells que es troben parcialment dissociats. Els electròlits febles són compostos de naturalesa covalent que en dissolució es troben en part dissociats. Tots ells es caracteritzen per les corresponents constants d'equilibri. Cal tornar a recordar que el valor d'aquestes constants depèn de la temperatura. Si no es diu el contrari sempre es prenen condicions normals (25 °C).

2.5.7.1. Àcids febles



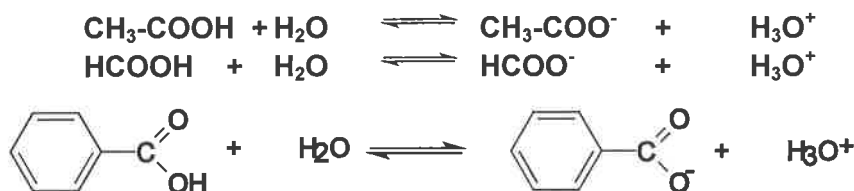
On α és el grau de dissociació (si és vol en % cal multiplicar per 100)

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{x \cdot x}{c - x} \quad (\S 2.17)$$

On K_a és la constant d'acidesa. A molts manuals els valors de la constant es troben en el format $\text{p}K_a$ és a dir com $-\log K_a$

Exemple 2

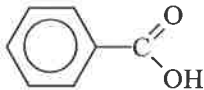
Indicar l'equació d'equilibri de les dissolucions aquoses següents: àcid acètic, àcid fòrmic i àcid benzoic:



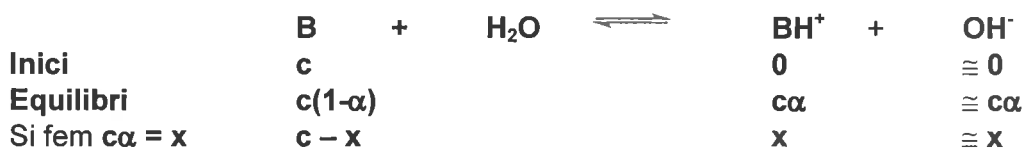
Exemples de constants de dissociació d'àcids a 25 °C. Els valors poden variar lleugerament en funció de les fonts consultades.

Taula elaborada amb dades parcialment extretes de LIDE, D. R. **Handbook chemistry and physics**. RAPPOPORT, Z. **Handbook of tables for organic compound identifications**, p 429 a 433, (veure la bibliografia).

Els darrers àcids que s'esmenten tenen una força mitjana, a diferència de la resta que es consideren àcids febles, el tractament matemàtic, però, és el mateix.

Àcid	Fórmula	Ka	pKa
Fòrmic	H-COOH	$1,89 \cdot 10^{-4}$	3,74
Acètic	CH ₃ -COOH	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
Propanoïc (propioníc)	CH ₃ -CH ₂ -COOH	$1,35 \cdot 10^{-5}$	4,87
n-Butanoïc (n-butíric)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	$1,51 \cdot 10^{-5}$	4,82
n-Pentanoïc (n-valèric)	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ -COOH	$1,44 \cdot 10^{-5}$	4,84
n-Hexanoïc (n-capròic)	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ -COOH	$1,32 \cdot 10^{-5}$	4,88
n-Heptanoïc	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₂ -COOH	$1,29 \cdot 10^{-5}$	4,89
n-Octanoïc (n-caprílic)	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₂ -COOH	$1,29 \cdot 10^{-5}$	4,89
n-Nonanoïc (pelargònic)	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₂ -COOH	$1,15 \cdot 10^{-5}$	4,94
Benzòic		$6,46 \cdot 10^{-5}$	4,19
Làctic	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	3,86
Dicloroacètic	Cl ₂ C-COOH	0,051	1,29
Difluoroacètic	F ₂ C-COOH	0,058	1,24
Tribromoacètic	Br ₃ C-COOH	0,219	0,66
Tricloroacètic	Cl ₃ C-COOH	0,234	0,63
Trifluoroacètic	F ₃ C-COOH	0,589	0,23

2.5.7.2. Bases febles



$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{x \cdot x}{c - x} \quad (\S 2.18)$$

On **K_b** és la constant de basicitat. Com a l'anterior cas, en molts manuals, s'esmenta els valors de **pK_b** és a dir de **-log K_b**

Es pot comprovar com per a un parell d'àcid i base conjugada (o viceversa) el producte dels seus respectius **K_a** i **K_b** (o viceversa) ens dona la **K_w**.

Exemples de constants de dissociació de bases febles a 25 °C. Els valors poden variar lleugerament en funció de les fonts consultades.

Taula elaborada amb dades parcialment extretes de LIDE, D. R. *Handbook chemistry and physics*. RAPPOPORT, Z. *Handbook of tables for organic compound identifications*, p 436 a 439, (veure la bibliografia).

Bases	Fórmula	K _b	pK _b
Amoníac	NH ₃	1,78 · 10 ⁻⁵	4.75
Dietil metil amina	CH ₂ CH ₃ -N(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	6,92 · 10 ⁻¹¹	10.16
Metilamina	CH ₃ -NH ₂	2,19 · 10 ⁻¹¹	10.66
Etilamina	CH ₃ -CH ₂ -NH ₂	2,00 · 10 ⁻¹¹	10.70
n-Propilamina	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	2,04 · 10 ⁻¹¹	10.69
n-Butilamina	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	2,45 · 10 ⁻¹¹	10.61
n-Pentilamina	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	2,34 · 10 ⁻¹¹	10.63
Trimetilamina	H ₃ C-N(CH ₃) ₂	1,55 · 10 ⁻¹⁰	9.81

Exemple 3

Indicar l'equació d'equilibri i calcular el pH d'una dissolució aquosa d'amoníac 0,2 M en condicions normals. Dada: K_b = 1,78 · 10⁻⁵
 (Pregunta 1b, 1FNBS206f, de 17/II/2006)



$$K_b = (\text{NH}_4^+) \cdot (\text{OH}^-) / (\text{NH}_3) \quad 1,78 \cdot 10^{-5} = x^2 / (0,2 - x)$$

Si suposem que (0,2 - x) ≅ 0,2

$$x = \sqrt{(1,78 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2)} = \sqrt{(3,56 \cdot 10^{-6})} = 1,89 \cdot 10^{-3} \text{ M (com es pot veure la suposició era correcta)}$$

$$\text{pOH} = -\log x = 2,72 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = \mathbf{11,28}$$

Si es resolt directament, com equació de segon grau, dóna pràcticament el mateix resultat.

Podem calcular el grau de dissociació via: $\alpha = x$

$$\alpha = x/c = 1,89 \cdot 10^{-3} \text{ M} / 0,2 \text{ M} = 9,45 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Si ho volem conèixer en \%} \quad \% \alpha = 100 \cdot 9,45 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,945}$$

És a dir, en les condicions de l'exemple, menys d'una molècula d'amoníac es troba dissociada.

2.5.7.3. Reacció d'hidròlisi

Per a aquelles sals que provenen d'un electròlit fort i d'un feble o bé de dos electròlits febles. Recordem que la part d'una sal, que estigui dissolta en aigua, es comportarà com electròlit fort, és a dir es pot considerar, com compost iònic que és, com si ella estès totalment dissociada. A les sals provinents d'un àcid fort i d'una base forta la hidròlisi és insignificant i per aquest motiu el seu pH és pràcticament 7, és a dir les seves dissolucions aquoses són neutres.

2.5.7.3.1. Sal de base forta i àcid feble

Anem a veure el cas del $\text{CH}_3\text{-COONa}$, sal que prové d'una base forta (NaOH) i d'un àcid feble ($\text{CH}_3\text{-COOH}$).



Dels dos ions produïts, el susceptible d'hidrolitzar-se és el $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ és a dir el que actua com a base conjugada, per aquest motiu podem escriure la reacció d'hidròlisi com:



La constant de l'equilibri, K_h , l'anomenem constant d'hidròlisi, ve definida per les següents relacions:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-]}$$

Si multipliquem el numerador i el denominador per: $[\text{H}_3\text{O}^+]$

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{-COOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Per (§ 2.13): $K_w = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$

I per (§ 2.16): $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-COOH}]}$

Podem calcular K_h com:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad (\S 2.19)$$

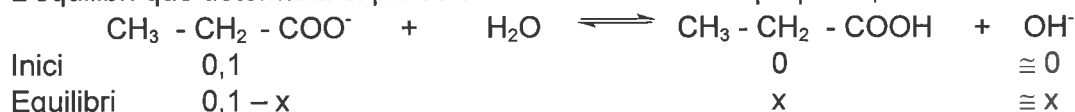
Exemple 4

Indicar les equacions d'equilibri i calcular el pH, en condicions normals, d'una dissolució aquosa de propanoat de sodi 0,1 M ($K_a = 1,35 \cdot 10^{-5}$). Calcular el % d'hidròlisi del propanoat de la dissolució esmentada.

(Pregunta 1c i 1d, 1FNBS206f, de 17/II/2006)



L'equilibri que determina el pH és el de la hidròlisi de l'ió propanat, és a dir:



Si utilitzem (§ 2.8): $K_h = (k_w / k_a) = (1 \cdot 10^{-14} / 1,35 \cdot 10^{-5}) = x \cdot x / (0,1 - x)$

Si suposem: $(0,1 - x) \cong 0,1$

És a dir $7,407 \cdot 10^{-10} = (x^2 / 0,1)$

$x = 8,61 \cdot 10^{-6}$ (com es pot veure la suposició era correcta)

$\text{pOH} = -\log x = 5,065 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,93$

Si es fa per l'equació de segon grau dona un resultat similar

El % d'hidròlisi del propanoat de la dissolució, es pot calcular via:

$$x = ca \rightarrow \alpha = (x/c) = (8,61 \cdot 10^{-6} / 0,1) = 8,61 \cdot 10^{-5} M$$

% $\alpha = 8,61 \cdot 10^{-3} \%$ Com es veu el propanoat s'hidrolitza poc.

2.5.7.3.2. Sal d'àcid fort i base feble

Anem a veure el cas del NH_4Cl , sal que prové d'un àcid fort (HCl) i d'una base feble (NH_3).



Dels dos ions produïts, el susceptible d'hidrolitzar-se és el NH_4^+ és a dir el que actua com a àcid conjugat, per aquest motiu podem escriure la reacció d'hidròlisi com:



$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Si multipliquem el numerador i el denominador per: $[\text{OH}^-]$

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}$$

Per (§ 2.13) i per (§ 2.18), podem calcular K_h com:

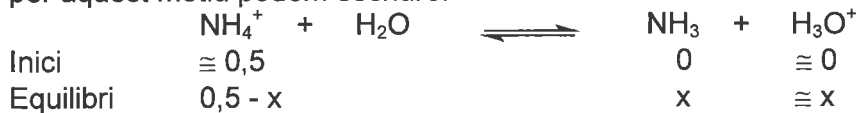
$$K_h = \frac{K_w}{K_b} \quad (\S 2.20)$$

Exemple 5

Calcular el pH d'una dissolució aquosa de clorur d'amoni 0,5 M (per a l'amoniac: $K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$).

Calcular el % d'hidròlisi de l'amoni de la dissolució de l'apartat anterior (Pregunta 1c i 1d, 1FNB409f, de 2/VI/2009)

Una dissolució de clorur d'amoni, aquosa, es pressuposa quasi totalment dissociada, per aquest motiu podem escriure:



$$K_h = K_w/K_b = x^2/(0,5 - x)$$

Si resollem l'equació de segon grau (o si es fa de la forma aproximada):

$$x = 1,676 \cdot 10^{-5} M$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong 1,676 \cdot 10^{-5} M \longrightarrow \text{pH} \cong 4,78$$

$$\% \alpha = 100x/c = 100 \cdot 1,676 \cdot 10^{-5} / 0,5 = 3,352 \cdot 10^{-3}$$

És clar que la hidròlisi és molt baixa però suficient per donar pH àcid

2.5.7.3.3. Sal d'àcid feble i base feble

Les dissolucions d'aquestes sals provoca l'aparició d'una base i un àcid conjugat susceptibles, tots dos, d'hidrolitzar-se. Si les constants K_b i K_a (del la respectiva base i àcid originals) són similars, el pH de la dissolució serà neutre, del contrari, és a dir si les respectives constants són molt diferents, l'equilibri que predominarà, en general, serà aquell amb la K_h més elevada.

2.5.8. Exercicis resolta

Si no es diu el contrari suposar condicions normals, així com dissociació total (o quasi) si no es donen les corresponents constants. Si no s'esmenta el contrari: $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$

2.5.8.1. Indicar les equacions d'equilibri i calcular el pH de les següents dissolucions aquoses, en condicions normals.

a.- Àcid sulfúric 0,05 M (suposar dissociació total)

b.- Hidròxid d'amoni 0,05 M ($K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$)

c.- Àcid propanoïc 0,05 M ($K_a = 1,34 \cdot 10^{-5}$)

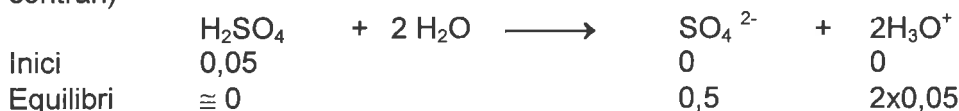
d.- Clorur d'amoni 0,05 M

Dada: a les mateixes condicions $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$

(Pregunta 3, 1FNB205f, de 17/II/2005)

Resposta

a.- Àcid sulfúric 0,05M. Suposem que la dissociació serà quasi total (no ens diuen el contrari)



$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0,1 = 1 \quad pH = 1$

b.- Hidròxid d'amoni 0,05 M ($K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$)



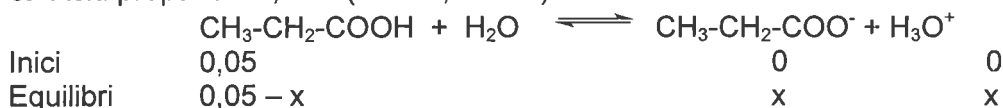
$K_b = x^2 / (0,05 - x)$

Resolent mitjançant una equació de segon grau o bé per aproximació, sabent que la $K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$, obtenim que la $x \cong 9,4 \cdot 10^{-4} M$

D'aquesta manera calculem: $pOH = -\log [OH^-] \quad pOH \cong 3,03$

Com: $pH + pOH = 14 \quad pH = 10,97$

c.- Àcid propanoïc 0,05M ($K_a = 1,34 \cdot 10^{-5}$)



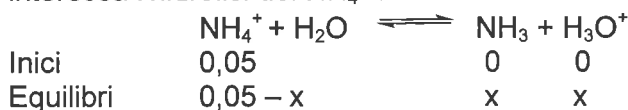
$K_a = x^2 / (0,05 - x)$

Substituint el valor de la constant, i resolent l'equació obtenim :

$x \cong 8,18 \cdot 10^{-4} M \quad pH = -\log [H_3O^+] \cong 3,09$

d.- Clorur d'amoni 0,05 M ($K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$)

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$ en aquesta reacció, la dissociació és quasi be total, i sols ens interessa l'hidròlisi del NH_4^+ :



$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,78 \cdot 10^{-5}} = \frac{x^2}{0,05-x}$

Si resolem, ja sigui per l'equació de segon grau o be per aproximació, obtenim com a resultat que la concentració del H_3O^+ és: $x = 5,3 \cdot 10^{-6} M \quad pH = -\log [H_3O^+] \cong 5,28$

2.5.8.2. Indicar les equacions d'equilibri i calcular el pH de les següents dissolucions aquoses, en condicions normals:

a.- Àcid nítric $1,0 \cdot 10^{-7}$ M

b.- Trimetilamina $0,2$ M ($K_b = 1,6 \cdot 10^{-10}$)

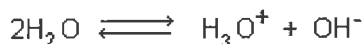
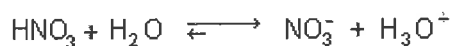
c.- Benzoat de potassi $0,1$ M ($K_a = 6,5 \cdot 10^{-5}$)

d.- % d'hidròlisi de la dissolució c

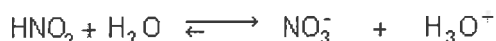
(Pregunta 1, 1FNB405f, de 14/VI/2005)

Resposta

a.-



Com la concentració de HNO_3 és molt petita, cal tenir present el segon equilibri, recordem que l'aigua aporta una concentració de: $\text{H}_3\text{O}^+ = 1 \cdot 10^{-7}$ M



Inici $1 \cdot 10^{-7}$

0

$1 \cdot 10^{-7}$

Equilibri $\cong 0$

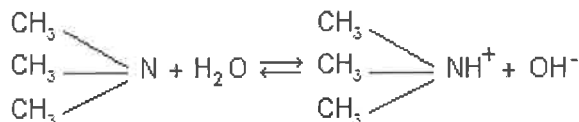
$1 \cdot 10^{-7}$

$1 \cdot 10^{-7} + 1 \cdot 10^{-7} \rightarrow 2 \cdot 10^{-7}$

$$\text{pH} = -\log 2 \cdot 10^{-7} = 6,6989 \rightarrow \cong 6,7$$

Com veiem, és lleugerament àcid, com era d'esperar.

b.-



Inici

0,2

0

$\cong 0$

Equilibri

$0,2 - x$

x

$\cong x$

$$1,6 \cdot 10^{-10} = x \cdot x / (0,2 - x)$$

$$\text{Fem } (0,2 - x) \cong 0,2$$

(L'alumnat pot comprovar que dona similar si resol l'equació de segon grau)

$x = 5,65 \cdot 10^{-6}$ (fixem-nos que encara és superior a $1 \cdot 10^{-6}$, del contrari s'hauria de considerar els OH^- provinents de la dissociació de l'aigua)

$$\text{pOH} = -\log x = 5,25 \rightarrow \text{pH} = 14 - 5,25 = 8,75$$

c.-



Sal \rightarrow Totalment dissociat el solubilitzat

Equilibri

0

0,1

0,1

Hidròlisi



Inici

0,1

0

$\cong 0$

Equilibri

$0,1 - x$

x

$\cong x$

$$K_h = \frac{K_a}{K_b} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x}$$

Fem $(0,1 - x) \cong 0,1$

(L'alumnat pot comprovar que dóna similar si resolt l'equació de segon grau)

$$\frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,5 \cdot 10^{-5}} = \frac{x^2}{0,1 - x}$$

$$x = 3,92 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log x = 5,41 \rightarrow \text{pH} = 14 - 5,4 = \mathbf{8,59}$$

d.- El % d'hidròlisi

$$c\alpha = x \rightarrow \alpha = \frac{x}{c} = \frac{3,92 \cdot 10^{-6}}{0,1}$$

$$\text{En \%} = 100 \cdot \alpha = \mathbf{3,92 \cdot 10^{-3}} \text{ (realment baixa)}$$

2.5.8.3. Indicar les equacions d'equilibri i calcular el pH de les següents dissolucions aquoses, en condicions normals:

b.- Etilamina 0,2 M ($K_b = 2,00 \cdot 10^{-11}$).

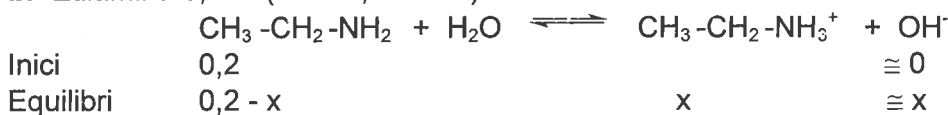
c.- Benzoat de sodi 0,2 M ($K_a = 6,31 \cdot 10^{-5}$).

d.- % d'hidròlisi del benzoat de la dissolució c.

(Pregunta 1b, 1c i 1d, 1FNB406f, de 7/VI/2006)

Resposta

b.- Etilamina 0,2 M ($K_b = 2,00 \cdot 10^{-11}$).



$$K_b = x^2 / (0,2 - x)$$

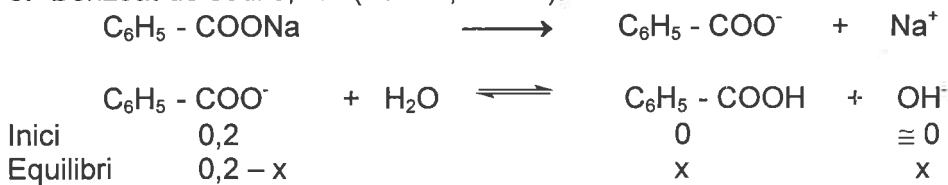
Si fem $(0,2 - x) \cong 0,2$ és a dir si la suposició anterior és correcta:

$$2 \cdot 10^{-11} = x^2 / 0,2 \rightarrow x = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

És clar que per l'equació de segon grau el resultat és similar.

$$\text{pOH} = -\log x = 5,70 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = \mathbf{8,3}$$

c.- Benzoat de sodi 0,2 M ($K_a = 6,31 \cdot 10^{-5}$).



$$K_h = k_w / k_a = (1 \cdot 10^{-14}) / (6,31 \cdot 10^{-5}) = x \cdot x / (0,2 - x)$$

Si $(0,2 - x) \cong 0,2$

És a dir si la suposició és correcta:

$$7,407 \cdot 10^{-10} = (x^2 / 0,2) \rightarrow x = \sqrt{[(1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,2) / (6,31 \cdot 10^{-5})]} = 5,63 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log x = 5,25 \rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = \mathbf{8,75}$$

Si es fa per l'equació de segon grau dóna un resultat similar.

d.- % d'hidròlisi del benzoat de la dissolució c.

$$x = c \cdot \alpha \rightarrow \alpha = x / c = 2,81 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\% \alpha = \mathbf{2,81 \cdot 10^{-3} \%} \quad \text{Com es veu és molt feble}$$

2.5.8.4. Indicar les equacions d'equilibri i calcular el pH de les següents dissolucions aquoses, en condicions normals:

a.- Hidròxid de potassi $2,0 \cdot 10^{-7}$ M

b.- Àcid fòrmic 0,5 M ($K_a = 1,82 \cdot 10^{-4}$)

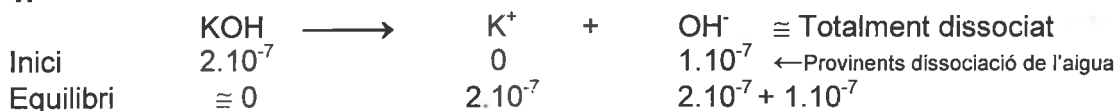
c.- % de dissociació de l'àcid fòrmic de la dissolució anterior

d.- Clorur d'amoni 0,4 M (K_b de l'amoniac = $1,78 \cdot 10^{-5}$)

(Pregunta 1, 1FNB207f, de 16/I/2007)

Resposta

1.-



$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} \quad (\text{en C.N.})$$

$$\text{Com } \text{pOH} = -\log(3 \cdot 10^{-7}) = 6,52 \quad \text{pH} = 14 - 6,52 = \mathbf{7,48}$$

b.-



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \quad K_a = \frac{x \cdot x}{(0,5 - x)} \quad 1,82 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{(0,5 - x)}$$

S'ha de resoldre l'equació $x^2 + 1,82 \cdot 10^{-4} - 0,91 \cdot 10^{-4} = 0$

El resultat és $x = 9,45 \cdot 10^{-3}$ M

De fet si es fa l'aproximació $(0,5 - x) \cong 0,5$ el resultat és: $x = 9,54 \cdot 10^{-3}$ M que difereix poc de l'anterior.

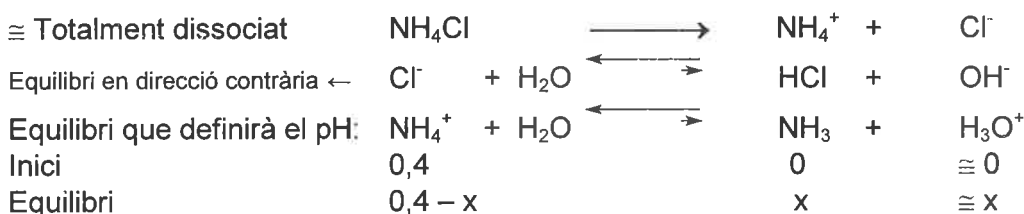
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 9,45 \cdot 10^{-3} = \mathbf{2,02} \quad (\text{per l'aproximació surt el mateix})$$

c.- % de dissociació de l'àcid fòrmic de la dissolució anterior

$$\text{Com } x = c \cdot \alpha \rightarrow \alpha = x / c = (9,45 \cdot 10^{-3}) / 0,5 = 0,0189$$

Com demanem % $\alpha = 0,0189 \cdot 100 = \mathbf{1,89\%}$ Com veiem poc dissociat

d.- Clorur d'amoni 0,4 M (K_b de l'amoniac = $1,78 \cdot 10^{-5}$)



$$K_h = K_w / K_b = (1 \cdot 10^{-14} / 1,78 \cdot 10^{-5}) = \frac{x \cdot x}{(0,4 - x)}$$

Com s'ha vist a l'apartat b es pot resoldre l'equació de segon grau però pel sistema de l'aproximació el resultat és molt similar.

$$x = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{4,82}$$

2.5.8.5. Indicar les equacions d'equilibri i calcular el pH de les següents dissolucions aquoses, en condicions normals:

a.- Àcid sulfúric 0,05 M.

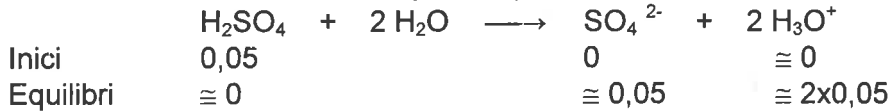
b.- Amoníac 0,2 M ($K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$).

c.- % de dissociació de l'amoníac de la dissolució anterior.

(Pregunta 4a, 4b i 4c, 1FNB407f, de 5/VI/2007)

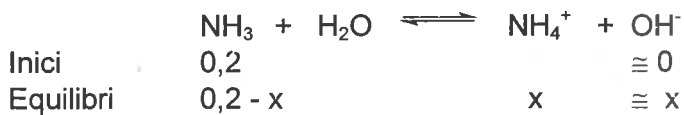
Resposta

a.- Es tracta d'un àcid fort. Suposem (no ens donen d'altres dades):



$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0,10 = \mathbf{1,00}$$

b.- Es tracta d'una base feble. Suposem:



$$K_b = (NH_4^+) \cdot (OH^-) / (NH_3) \quad 1,78 \cdot 10^{-5} = x^2 / (0,2 - x)$$

Si suposem $(0,2 - x) \cong 0,2$

$$x = \sqrt{(1,78 \cdot 10^{-5} \times 0,2)} = \sqrt{(3,56 \cdot 10^{-6})} = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$pOH = -\log x = 2,72 \rightarrow pH = 14 - pOH = \mathbf{11,28}$$

Si es fa per l'equació de segon grau dóna el mateix, aproximadament

c.- Com $x = c\alpha \rightarrow \alpha = x / c = (1,87 \cdot 10^{-3}) / 0,2 = 0,00935$

Com demanen % $\alpha = 0,00935 \times 100 = \mathbf{0,935\%}$

Com es pot veure està poc dissociat

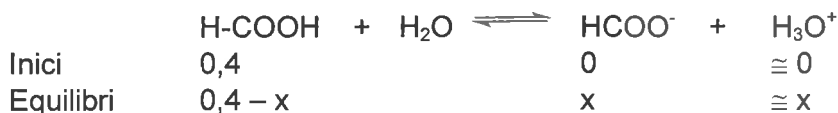
2.5.8.6. Indicar l'equació d'equilibri, calcular el pH i el grau de dissociació (expressat en %) de la següent dissolució aquosa, en condicions normals: àcid fòrmic 0,4 M

Dada: de l'àcid fòrmic $K_a = 1,82 \cdot 10^{-4}$

(Pregunta 4a, 1FNB208f, de 15/II/2008)

Resposta

L'àcid fòrmic és un àcid relativament feble, per aquest motiu l'equació d'equilibri serà:



Podem resoldre el sistema:

$$K_a = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]}$$

$$1,82 \cdot 10^{-4} = \frac{x \cdot x}{0,4 - x}$$

$$x^2 - 1,82 \cdot 10^{-4} - 7,2810^{-5} = 0$$

Si ho resollem: $x = 8,62 \cdot 10^{-3} M$

Com: $pH = -\log[H_3O^+] = -\log 8,62 \cdot 10^{-3} = 2,06$

El grau de dissociació, α , serà:

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{8,62 \cdot 10^{-3} M}{0,4 M} = 0,0216$$

$$\% \alpha = 0,0216 \times 100 = 2,16\%$$

2.5.8.7. Indicar les equacions d'equilibri i calcular el pH de les següents dissolucions aquoses, en condicions normals:

a.- Àcid nítric $0,3 \cdot 10^{-6} M$.

b.- Amoníac $1 M$ ($K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$).

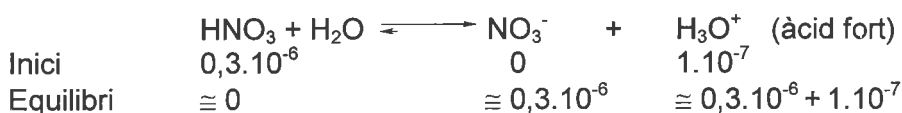
c.- Acetat de sodi $0,2 M$ (de l'àcid acètic: $K_a = 1,81 \cdot 10^{-5}$)

d.- % d'hidròlisi de l'acetat de la dissolució de l'apartat anterior.

(Pregunta 1, 1FNB408f, de 3/VI/2008)

Resposta

a.- Àcid nítric $0,3 \cdot 10^{-6} M$



$$[H_3O^+] = 0,4 \cdot 10^{-6} M$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = 6,398 \cong 6,4$$

b.- Amoníac $1 M$ ($K_b = 1,78 \cdot 10^{-5}$).



$$\text{Com } K_b = [NH_4^+][OH^-] / [NH_3] \quad 1,78 \cdot 10^{-5} \cong x^2 / (1 - x)$$

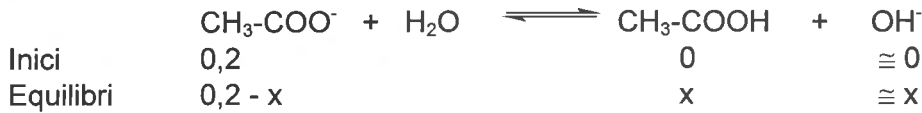
$$x^2 + 1,78 \cdot 10^{-5} x - 1,78 \cdot 10^{-5} = 0 \quad x = 8,42 \cdot 10^{-3} M$$

$$pOH = -\log [OH^-] \cong -\log 8,42 \cdot 10^{-3} \cong 2,37 \rightarrow pH = 14 - pOH = 14 - 2,07 = 11,63$$

c.- Acetat de sodi $0,2 M$ (de l'àcid acètic: $K_a = 1,81 \cdot 10^{-5}$)



Interessa la hidròlisi:



$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,81 \cdot 10^{-5}} = 5,525 \cdot 10^{-10} = \frac{x \cdot (\approx x)}{0,2 - x}$$

$$x^2 + 5,525 \cdot 10^{-10} - 1,105 \cdot 10^{-10} = 0 \quad x = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \cong -\log 1,05 \cdot 10^{-5} = 4,98$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4,98 = \mathbf{9,02}$$

d.- % d'hidròlisi de l'acetat de la dissolució de l'apartat anterior.

$$\% \alpha = \frac{x}{c} 100 = \frac{1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{0,2} = \mathbf{5,25 \cdot 10^{-3}}$$

2.5.8.8. Tenim 3,552 kg d'una dissolució 2 M de KOH amb una densitat de 1,184 g/cm³. Es demana:

a.- Calcular el pH de la dissolució i el % de dissociació del KOH.

b.- Quin volum de dissolució 3 M de H₂SO₄ necessitarem per a neutralitzar tot el KOH de la dissolució anterior?

NOTA: En tots els casos suposar dissolucions aquoses i condicions normals.
(Pregunta 1, 1FNB209f, de 13/II/2009)

Resposta

a.- Per calcular el volum de la dissolució.:

$$3,552 \text{ kg} \times (1000 \text{ g} / 1 \text{ kg}) \times (1 \text{ cm}^3 / 1,184 \text{ g}) = 3000 \text{ cm}^3 \cong 3 \text{ L}$$

Com ens diuen que la dissolució és 2M de KOH, en principi aquosa.

Els mols de KOH es poden calcular per: $V \times M = 3 \times 2 = 6 \text{ mols}$

El pH d'una dissolució aquosa de KOH 2M serà segons Arrhenius:



Com és de preveure una dissolució pràcticament del **100%**



$$\text{Com: } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 2 = -0,30$$

Com: $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ En condicions normals

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-0,30) = \mathbf{14,30}$$

Fixem-nos en que és superior a 14 per l'alta concentració de ions OH^-

b.- Per neutralitzar tots els OH^- que produeix el KOH necessitarem els 6 mols de $[H^+]$. Com aquests són subministrats pel H_2SO_4 que suposarem totalment dissociats, i sabem:



Ens adonem de:

Necessitarem sols 1 Litre de dissolució de H_2SO_4 per obtenir-ne 6 mols de H^+ perquè $[H^+] = 6M$

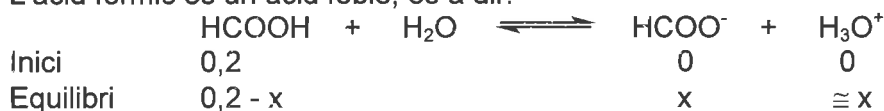
$$\text{mols } [H^+] = \frac{6 \text{ mols}}{L} \cdot 1L = 6 \text{ mols}$$

Resposta: $\cong 1 L$

2.5.8.9. Indicar les equacions d'equilibri i calcular el pH de la següent dissolució aquosa, en condicions normals: Àcid fòrmic 0,2 M ($K_a = 1,89 \cdot 10^{-4}$) (Pregunta 1b, 1FNB409f, de 2/VI/2009)

Resposta

L'àcid fòrmic és un àcid feble, és a dir:



$$K_b = x^2 / (0,2 - x) \quad \text{És a dir: } x^2 + 1,89 \cdot 10^{-4} - 3,78 \cdot 10^{-5} = 0$$

Si resollem l'equació de segon grau: $x = 6,05 \cdot 10^{-3} M$

Si es fa de la forma aproximada, $x = (0,2 \cdot 1,89 \cdot 10^{-4})^{1/2}$ el resultat és semblant: $x = 6,15 \cdot 10^{-3} M$

$$[H_3O^+] \cong 6,05 \cdot 10^{-3} \quad \longrightarrow \quad \text{pH} \cong 2,22$$

2.5.8.10. L'àcid ortofosfòric (H_3PO_4) té una pK_a , a 25 °C, de 2,12 (considerar aquest àcid com a monopròtic). Suposem dos litres d'una dissolució aquosa d'aquest àcid d'una concentració de 19,6 % (p/V).

Indicar:

a.- pH i grau de dissociació de l'àcid, en aquesta dissolució, i el valor de la constant de Van't Hoff d'aquesta dissolució.

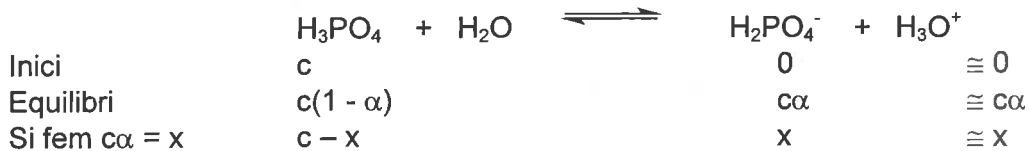
b.- Temperatura de fusió, d'ebullició d'aquesta dissolució i la seva pressió osmòtica (si considerem que la dissolució anterior està constituïda per 2 kg de dissolvent)

Dades: MM $H_3PO_4 = 98$ $K_c \text{ aigua} = 1,86 \text{ kg} \cdot \text{°C} \cdot \text{mol}^{-1}$ $K_e \text{ aigua} = 0,52 \text{ kg} \cdot \text{°C} \cdot \text{mol}^{-1}$
(Pregunta 1, 1FNB210f, de 12/II/2010)

Resposta

a.- Si considerem 19,6 grams d'àcid en 100 mL de dissolució, com la MM de l'àcid és de 98, hi ha:

19,6 / 98 mols d'àcid, és a dir 0,2 mols en 100 mL i per aquest motiu la seva concentració és 2M



On α és el grau de dissociació

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{x \cdot x}{c - x}$$

Com $c = 2 \text{ M}$ i $K_a = 7,586 \cdot 10^{-3}$

Si resollem l'equació de segon grau: $x \cong 0,123 \text{ M}$

Per aquest motiu i si efectuem els càlculs necessaris:

pH $\cong 0,91$

$\alpha \cong 0,061$

i $\cong 1,061$

b.- $\pi = 51,85 \text{ atm}$ $T_f = -3,72 \text{ }^\circ\text{C}$ (269,49 K) $T_e = 101,4 \text{ }^\circ\text{C}$ (374,25 K)

2.5.8.11. D'un vinagre (dissolució aquosa) amb un 12% (p/v) d'àcid acètic, es demana calcular:

a.- El pH i el pOH de la dissolució així com el seu grau de dissociació a 25 °C.

b.- La concentració d'acetat a l'equilibri així com la pressió osmòtica del vinagre a 25 °C

Dades: MA C = 12 g·mol⁻¹ H = 1 g·mol⁻¹ O = 16 g·mol⁻¹ N = 14 g·mol⁻¹

pK_b acetat (a 25 °C) = 9,25

(Pregunta 1, 1FNB311f, de 14/II/2011)

Resposta

a.- (12 g acètic / 100 mL Dissolució) x (1 mol acètic / 60 g acètic) x (1000 mL / 1 L) = 2 mol acètic / L = 2 M



$$K_{a, \text{acètic}} = 10^{(14 - \text{pK}_b \text{ acetat})} = (x^2 / (2 - x))$$

$$x = 5,96 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

pH = -log x = **2,22**

pOH = 14 - pH = **11,78**

$\alpha = (x / 2) \times 100 = \mathbf{0,298\%}$

b.- [acetat] = x = 5,96 · 10⁻³ M

Com i = 1 + ($\alpha / 100$) = 1,003

$\Pi = iMRT = \mathbf{49,018 \text{ atm}}$

2.5.9. Exercicis per resoldre

2.5.9.1. Calculeu el pH d'una dissolució aquosa de NH_3 0,2 M ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

(Pregunta 2a, 1FNB011p, de 2/XI/2000)

2.5.9.2. La constant d'acidesa de l'àcid acètic és: $1,77 \cdot 10^{-5}$ Calcular el pH d'una dissolució 0,03 M d'àcid acètic.

(Pregunta 2a, 1FNB031p, de 3/IV/2001)

2.5.9.3. L'amoniac, NH_3 , produeix ions hidroxil en solució aquosa, segons la reacció:



Amb una constant d'equilibri que val $1,8 \cdot 10^{-5}$. Calcular les concentració de NH_4^+ ; OH^- i H_3O^+ en:

a.- Una solució preparada amb 0,010 mols d'amoniac en 1,00 L d'aigua.

b.- Una solució preparada amb $1,0 \cdot 10^{-4}$ mols d'amoniac en una quantitat suficient d'aigua per tal d'obtenir 1 L de dissolució.

Comprovar la validesa de totes les aproximacions successives fins que es cregui que tenen un error inferior al 5 % respecte la resposta exacta. Dades, MA: O = 16 H = 1 C = 12 Cl = 35,5

(Pregunta 1, 1FNB502f, de 17/VI/2002)

2.5.9.4. El vinagre comercial pot considerar-se com una dissolució d'àcid acètic en aigua, amb una concentració del 6 % (p/V). Trobar el seu pH i el grau de dissociació corresponent.

Dades:

Per a l'àcid acètic: $\text{pK}_a = 4,75$

MA: C = 12 O = 16 H = 1

(Pregunta 1, 1FNB203f, de 14/I/2003)

2.5.9.5.a.- En relació amb els conceptes d'àcid i base, indicar breument les diferències entre la teoria de Arrhenius i la teoria de Brønsted-Lowry.

b.- Si sabem que la concentració inicial de CH_3NH_2 és 0,1 M, determinar la concentració de cadascuna de les espècies químiques de l'equilibri:



Dada: constant de basicitat del CH_3NH_2 $K_b = 5,0 \cdot 10^{-4}$

(Pregunta 2, 1FNB403f, de 16/VI/2003)

2.5.9.6. Calcular el pH de les següents dissolucions aquoses en condicions normals

a.- Àcid sulfúric 1 M

b.- Àcid acètic 1 M ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

c.- Hidròxid d'amoni 1 M ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

d.- Calcular el grau d'hidròlisi de la dissolució d'hidròxid d'amoni 1M

(Pregunta 2, 1FNB204f, de 15/I/2004)

2.5.9.7. Descriure els respectius equilibris i calcular el pH de les següents dissolucions aquoses en condicions normals:

a.- Àcid fòrmic 0,01 M ($K_a = 1,80 \cdot 10^{-4}$).

b.- Clorur d'amoni 0,01 M (Per a l'hidròxid d'amoni $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$)

(Pregunta 2, 1FNB404f, de 15/VI/2004)

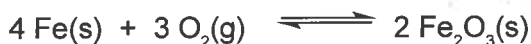
2.7. Introducció als equilibris redox i les seves implicacions en el món de la nàutica

2.7.1. Oxidació i Reducció

Coneixem tot un seguit de fenòmens relacionats amb els conceptes d'oxidació i reducció com ara:

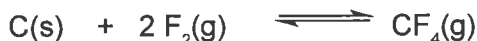
- .- La corrosió del ferro i dels metalls.
- .- La combustió del carbó i dels hidrocarburs.
- .- Els processos metabòlics.
- .- L'existència de productes oxidants com ara l'aigua oxigenada, el permanganat de potassi, etc.
- .- L'existència de reductors enèrgics com ara els metalls alcalins.

En tots aquests casos es posa de manifest el fet d'un canvi en el seus números d'oxidació, o un augment en el contingut d'oxigen (cas de les reaccions orgàniques). Com sabem l'oxidació no sempre és el resultat d'una combinació amb l'oxigen. Encara que l'acció de l'oxigen té una importància decisiva en moltes reaccions de les esmentades, com és el cas de:



On veiem que l'àtom de Fe ha perdut 3 electrons i ha passat a Fe^{3+} i l'oxigen ha guanyat 2 electrons i ha passat a O^{2-}

A les següents reaccions podrem fer consideracions similars, però, sense la presència de l'oxigen:



Direm:

Els àtoms que **CEDEIXEN** electrons \longrightarrow s'han **OXIDAT**.

Els àtoms que **GUANYEN** electrons \longrightarrow s'han **REDUÏT**.

En el nostre cas:

Fe, C, i Cu \longrightarrow s'han **OXIDAT**

O_2 , F_2 , Cl_2 , i Ag^+ \longrightarrow s'han **REDUÏT**

Anomenem **AGENT OXIDANT**: La substància que pot originar una oxidació, tot reduint-se ella mateixa, és el cas de: O_2 , F_2 , Cl_2 i Ag^+ .

Agents oxidants més freqüents:

Halògens: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2

Oxigen: O_2

Oxoanions: NO_3^- , IO_3^- , ClO_3^- , BrO_3^- , SO_4^{2-} , MnO_4^- , ClO_4^- , BrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}

Peròxids: H_2O_2 , Na_2O_2

Metalls nobles en forma iònica (o complexada) com ara: Au^+ , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+

Anomenen **AGENT REDUCTOR**: La substància que pot originar una reducció, tot oxidant-se ella mateixa, és el cas de: Fe, Cu, i Ag.
Agents reductors més freqüents:

Metalls alcalins i alcalinoterris així: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr
Metalls de transició : Zn, Fe, Sn, Al
Oxoanions: $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-} , NO_2^-
No-metalls: H_2 , C, S_8

LA PROPIETAT DE SER OXIDANT O REDUCTOR NO SÓN INTRÍNSEQUES DEPENDEN DEL TIPUS DE REACCIÓ.

Un compost pot ser oxidant respecte a d'altre, però en canvi actuar de reductor respecte d'un tercer.

Com sabem el **NOMBRE D'OXIDACIÓ** és aquell que indica l'estat de càrrega de l'element per a formar un determinat compost.

2.7.2. Regles per a calcular el nombre d'oxidació

a.- Tot element en estat lliure se li assigna un valor de zero. Exemples: Ag, Fe, Al, Na, Mg, Ca, O_2 , H_2 , Cl_2 , S_8 , N_2 , P_4

b.- La suma total dels nombres d'oxidació dels àtoms d'una espècie química ha de donar zero. Així si tenim H_2O si el O té -2 de nombre d'oxidació i l'hidrogen -1, com d'aquest darrer hi ha dos àtoms, la suma total dels nombres d'oxidació del compost neutre H_2O dona zero: $2(+1) + 1(-2) = 0$

c.- El nombre d'oxidació de l'oxigen és -2 en tots els seus compostos, excepte en els seus peròxids en que val -1.

d.- El nombre d'oxidació de l'hidrogen en tots els compostos no iònics és +1. En el cas d'hidrurs metàl·lics és -1.

e.- En el cas d'ions, la suma dels nombres d'oxidació dels àtoms que intervenen dona la càrrega de l'ió. Així en el SO_4^{2-} el S té nombre d'oxidació 6 i l'oxigen -2, com veiem: $6 + 4(-2) = -2$ és a dir amb la notació que s'utilitza per als ions: 2-

En general utilitzarem aquesta propietat a la inversa, és a dir si coneixem el 2- de l'ió i que el nombre d'oxidació de l'oxigen és -2, podrem saber el nombre d'oxidació del S en el compost.

Una derivació d'aquesta norma seria que en els ions monoatòmics, la seva càrrega coincideix amb el seu nombre d'oxidació, així K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} , Cl^- , S^{2-} tindrien respectivament els nombres d'oxidació +1, +2, +3, +4, -1, -2.

f.- En els compostos entre no metalls, on no intervenen ni l'hidrogen ni l'oxigen, s'assigna els valors negatius, de nombre d'oxidació, als elements més electronegatius. Així en el $BrCl$, el nombre d'oxidació del Br seria +1, i en el cas del Cl seria -1.

Val la pena repassar la regla de Pauling de l'electronegativitat: en general per a un mateix grup són més electronegatius els elements que tenen menor nombre atòmic. Per a un mateix període (ens referim als no metalls) tenen major electronegativitat, els elements, a mesura que s'incrementa el seu nombre atòmic.

2.7.3. Reacció redox

És aquella reacció en què es produeixen canvis en els nombres d'oxidació d'alguns àtoms de les substàncies que hi intervenen. Una reacció redox ho és tant si la mirem des del punt d'uns reactius que es transformen en uns productes com si ens ho mirem a la inversa.

És a dir:



2.7.4. Ajustament de Reaccions Redox. Concepte de Semireacció

No inclourem en aquest apartat l'ajustament de reaccions orgàniques.

Existeixen dos mètodes clàssics per l'ajustament d'aquest tipus de reaccions:

2.7.4.1. Mètode del nombre d'oxidació

Donada una determinada reacció com:



Posem els nombres d'oxidació: $+2 \ -2 \ 0 \qquad +2 \ -2 \ +4 \ -2$

Ens fixem en els elements que han canviat el seu nombre d'oxidació: el sofre i l'oxigen. Això ho podem expressar de la següent manera:



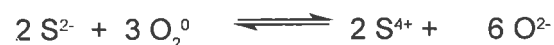
El sofre ha augmentat el seu nombre d'oxidació \longrightarrow S'HA OXIDAT

L'oxigen ha disminuït el seu nombre d'oxidació \longrightarrow S'HA REDUÏT

Ara hem d'igualar el nombre d'electrons guanyats i perduts en ambdues equacions, tot multiplicant la primera per 2 i la segona per 3.



és a dir: $2 \text{S}^{2-} \rightleftharpoons 2 \text{S}^{4+} + 12 \text{e}^-$



Si sumem (els electrons s'eliminen) i ho traslladem a la reacció inicial, tindrem la reacció ajustada:



2.7.4.2. Mètode de l'ió - electró

Les etapes en què cal procedir depenen de si la reacció és en medi àcid o bàsic. En qualsevol cas hem de desglossar la reacció en dues semireaccions:

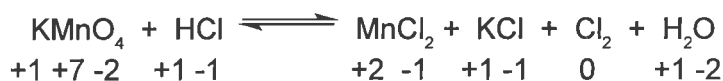


S'ha d'insistir en el fet de que els electrons sempre estan en la forma additiva.

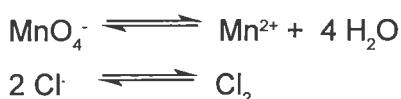
Actuarem de forma diferent segons el medi de la reacció:

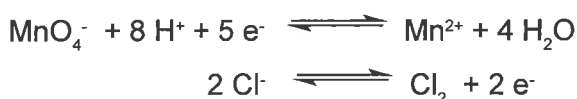
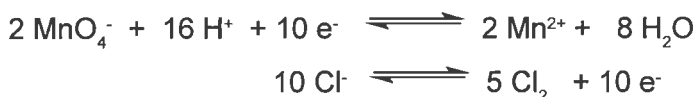
A.- En medi àcid:

Farem servir com a exemple:


a.- Mirem el nombres d'oxidació.

b.- Agafarem aquells elements que canvien d'estat d'oxidació i escriurem les dues semireaccions en forma iònica.

c.- Ajustem estequiomètricament l'agent reduït o oxidat per a cadascuna de les semireaccions.

d.- Ajustem els àtoms d'oxigen amb molècules d'aigua.

e.- Ajustem els àtoms d'hidrogen amb ions H^+ .

f.- Ajustem la càrrega elèctrica, amb electrons (sols en forma additiva).

g.- Multipliquem ambdues reaccions pels mínims coeficients, de tal forma que el nombre d'electrons sigui el mateix. En aquest cas la primera per 2 i la segona per 5.

h.- Sumem les semireaccions.

i.- Traslladem això a l'equació de partida. S'ha de fer observar que la reacció té lloc en forma iònica, tal com hem vist anteriorment, però al passar-la a la forma molecular, s'han de deixar intactes els coeficients obtinguts, tot col·locant de nous en aquells compostos que no han experimentat canvis.


B.- En medi bàsic:

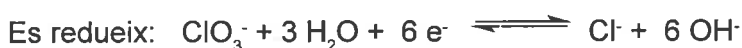
El procediment és el mateix a excepció del pas nº 4 en el que s'han d'afegir ions OH⁻ per ajustar els oxígens, i el pas 5 on per ajustar els hidrògens es posem molècules d'aigua, però al mateix temps que es tornen a posar el mateix nombre d'ions OH⁻ que d'aigua, als costats oposats

Posarem un exemple on remarcarem els punts esmentats:

Forma molecular:



Forma iònica de les espècies que canvien el seu estat d'oxidació:



Es a dir, si operem tindrem:



Si sumem i simplifiquem, obtenim:



Ara podem posar-la en forma molecular



Es pot observar que per igualar els potassi i els clorurs s'ha de fer col·locant-hi 6 més de KCl del que ens han donat les reaccions iòniques, això passa perquè són espècies que no canvien de valència.

2.7.5. Valoracions redox.

Mitjançant les reaccions redox hom pot calcular la quantitat desconeguda d'una substància oxidant o reductora, si coneixem la quantitat de l'altra substància que forma part de la reacció redox. Posarem un exemple:



Per determinar la concentració desconeguda de Fe²⁺ fem una valoració, posem un volum determinat de Fe²⁺ dins d'un matràs i anem afegint poc a poc de la dissolució de MnO₄⁻, de concentració coneguda, que prèviament hem posat dins d'una bureta. Arribarà un moment en que es veurà un canvi en la coloració de la mescla formada, perquè ja no tindrem MnO₄⁻ que era de color violeta, ara ho tindrem incolor o amb tonalitat de color marró perquè el que tindrem ara és Mn²⁺ i Fe³⁺.

En el punt final s'ha d'acomplir aquesta relació:

mols de Fe^{2+} consumits = 5 vegades el nombre de mols de MnO_4^- consumits
Per ser aquesta la relació estequiomètrica.

A més tenim un volum conegut de MnO_4^- i la seva concentració per tant tindrem la quantitat de MnO_4^- gastat. Resulta:

$$V_{\text{Fe}^{2+}} \cdot [\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot V_{\text{MnO}_4^-} \cdot [\text{MnO}_4^-]$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{5 \cdot V_{\text{MnO}_4^-} \cdot [\text{MnO}_4^-]}{V_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Nota: estem parlant de concentració molar, en cas de parlar de concentració normal, recordem que les reaccions sempre són:

equivalent mostra = equivalent patró.

2.7.6. Exercicis resolts

2.7.6.1. Igualar pel mètode d'ió-electró les següents reaccions:

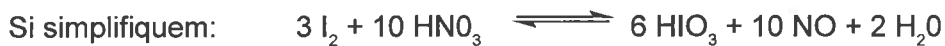
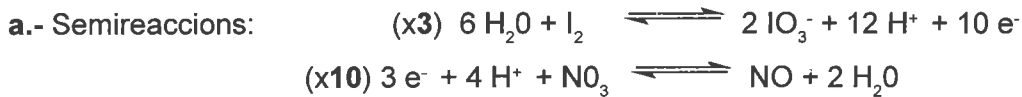


Indicar les espècies reductores

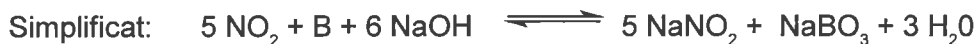
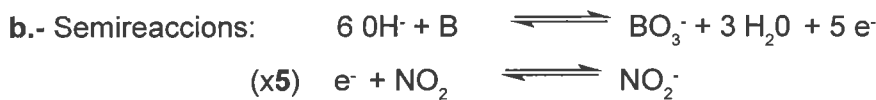


Indicar les espècies oxidants

Resposta:



Les espècies reductores són I_2 i NO



Les espècies oxidants són NO_2 i BO_3^-

2.7.6.2. Igualar pel mètode ió-electró les següents reaccions:



Resposta:



Aquesta reacció s'utilitza com a valoració redox, pel canvi de color de taronja a verd - groguenc.



Resposta:





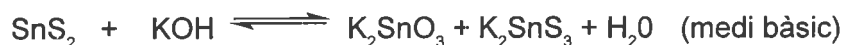
Resposta:



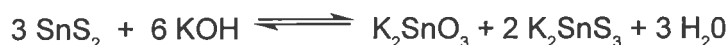
Per aquesta reacció el tiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ passa a tetratióat $\text{S}_4\text{O}_6^{4-}$

La reacció s'utilitza per a la realització d'una clàssica valoració redox amb midó soluble de indicador, perquè aquest, que s'addiciona cap al final de la valoració, pren un intens color blau quan hi ha poc iode, en el punt d'equivalència quan ja no hi ha iode es torna incolor.

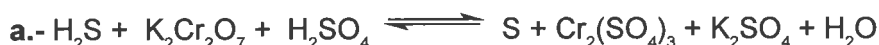
d.- Comprovar el millor sistema d'igualació per a la reacció:



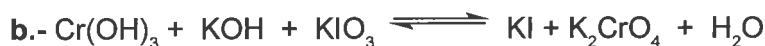
Resposta:



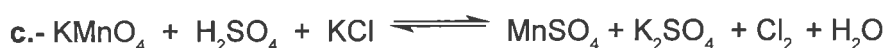
2.7.6.3. Igualar pel mètode ió-electró, en el medi corresponent, les següents reaccions:



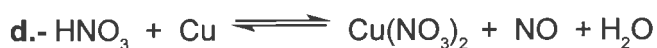
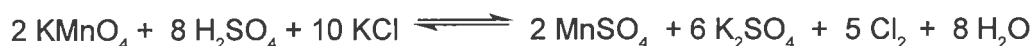
Resposta:



Resposta:



Resposta:



Resposta:



És una forma d'obtenció de monòxid de nitrogen (òxid nítric) a partir de àcid nítric concentrat 8 M.

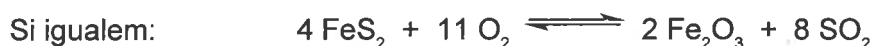
2.7.6.4. La següent reacció ens mostra la forma d'obtenir SO_2 , gràcies a la reacció de l'oxigen amb la pirita de ferro (FeS_2):



a.- Calcular els grams de SO₂ que obtindrem de la reacció completa de 20,0 grams d'una pirita que té una riquesa del 80 % (p/p) en FeS₂

MA: S = 32 O = 16 Fe = 55,8

Resposta:



Pes molecular: SO₂ = 32 + (2x16) = 64 FeS₂ = 55,8 + (2 x 32) = 119,8

Per factors de conversió:

$$20 \text{ g pirita} \times \frac{80 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \times \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119,8 \text{ g FeS}_2} \times \frac{8 \text{ mols SO}_2}{4 \text{ mols FeS}_2} \times \frac{64 \text{ g SO}_2}{1 \text{ mol SO}_2} = 17,1 \text{ g SO}_2$$

b.- Calcular el volum d'aire que es necessitaria per a la mateixa reacció, mesurat a la temperatura de 19 °C i la pressió de 752 torr. La riquesa en O₂ de l'aire és del 21% expressada en volum. Suposar comportament com gas ideal.

Resposta:

Per factors de conversió:

$$20 \text{ g pirita} \times \frac{80 \text{ g FeS}_2}{100 \text{ g pirita}} \times \frac{1 \text{ mol FeS}_2}{119,8 \text{ g FeS}_2} \times \frac{11 \text{ mols O}_2}{4 \text{ mols FeS}_2} = 0,367 \text{ mols O}_2$$

Podem aplicar la llei dels gasos ideals, si operem trobem $V = nRT / p$

Com $p = 752 / 760 \text{ atm}$ $T = 273 + 19 = 292 \text{ K}$ i $R = 0,082 \text{ atm.L / K.mol}$

Al ser totes les unitats coherents el volum ens donarà en litres:

$$V = 0,367 \times 0,082 \times 292 \times 760 / 752 = 8,888 \text{ L O}_2$$

Com l'oxigen i l'aire estan relacionats, obtenim:

$$(8,888 \text{ L O}_2 \times 100 \text{ L d'aire} / 21 \text{ L O}_2) = 42,3 \text{ L d'aire}$$

2.7.7. Exercicis per resoldre

2.7.7.1. Una forma de preparar brom al laboratori es fonamenta en tractar bromur de potassi amb pirolusita (mineral que té MnO_2) en presència d'àcid sulfúric segons la reacció:



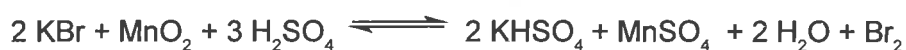
Si tenim 2 g de bromur de potassi pur i 5 g de pirolusita amb una riquesa del 60 % (p/p) de MnO_2 i suposem que el reactiu limitant reacciona en la seva totalitat, es demana:

a.- Quina serà la quantitat màxima de brom que podem obtenir?

b.- Industrialment com s'obté el brom?

Dades: MA K = 39,1 Br = 79,9 Mn = 54,9 O = 16

Ajuda: La reacció igualada és:



2.8.- Bibliografia

- AGUILAR, Manuel; *et al.* **Fonaments de química: problemes.** (Aula Pràctica; 22). Edicions UPC. Barcelona, 1993.
- BRADY, J. E. Química básica, 2ª edición. Limusa Wiley. México, 1999.
- BROWN, T. L.; LEMAY, E. H. ; BURSTEN, B. E. **Química: la ciencia central.** Prentice Hall Hispanoamericana. México, 2009.
- CAAMAÑO, A. OBACH, D. SERVENT, A. **Química.** Teide. Barcelona, 1991.
- CHANG, R. **Química.** Mc Graw Hill. México, 2002.
- DRAGO, R. S. MATWIYOFF, N. A. **Acidos y bases.** Reverté, Barcelona, 1972.
- GLASSTONE, S. **Tratado de química física.** Aguilar. Madrid, 1972.
- GRAY, H.B. HAIGGHT, G.P. **Principios básicos de química.** Reverté, S. A. Barcelona, 1975.
- LIDE, D. R. Handbok if chemistry and phisics. 72nd edition. CRC Press. USA, 1992.
- PETRUCCI. HARWOOD. HERRING. **Química General.** Prentice Hall. Madrid, 2002.
- RAPPOPORT, Z. **Handbok of tables for organic compound identifications.** 3rd edition. CRC Press. USA, 1976.
- RUIZ, A.; *et al.* **Química General.** McGraw-Hill. Madrid, 1994.
- SANCHEZ, J. VILLALOBOS, M. **Tractament dels resultats analítics.** Ceysa. Barcelona, 2010.
- SALES, Joaquim. VILARRASA, Jaume. **Introducció a la nomenclatura química (inorgànica i orgànica).** Eunibar. Barcelona, 1984.
- SIENKO. M.J. **Problemas de Química.** Reverté. Barcelona, 1993.
- SMITH, Nelson R. CONWAY, Pierce. **Resolución de problemas de Química General.** Reverté. Barcelona, 1991.
- VILLALOBOS, M. **Pràctiques i temes de l'assignatura de Ciència i tecnologia dels materials.** Facultat de Nàutica de Barcelona. Barcelona, 2009.
- VILLALOBOS, M. **Pràctiques i temes de l'assignatura de Química.** Facultat de Nàutica de Barcelona. Barcelona, 2009.
- WADE, L. G. **Química Orgánica.** 5ª edición. Prentice Hall Hispanoamericana. México, 2004.

Pàgines web:

Per a la part d'osmosi inversa:

<http://www.gencat.cat/especial/prat/cat/index.htm>

[\[web.gencat.cat/aca/appmanager/aca/aca? nfpb=true& pageLabel=P1223554461208201464934\]\(http://aca-web.gencat.cat/aca/appmanager/aca/aca? nfpb=true& pageLabel=P1223554461208201464934\)\)](http://aca-</p></div><div data-bbox=)

TEMA 3. Compostos inorgànics i orgànics. FNBinorg / 2011/v1**3.3. Principals compostos inorgànics d'interès nàutic**

La química inorgànica és una part de la química de gran importància que cobreix aspectes com els elements químics, els òxids, els àcids, les bases i les sals minerals entre d'altres. La química inorgànica mou una quantitat de recursos econòmics similars als de la química orgànica (si exceptuem la directament relacionada amb la petroquímica), però en volum i en pes equival a varies vegades la química orgànica incloent-hi la petroquímica. Sols cal destacar una xifra per veure la seva importància: el consum per habitant i any de sorres, grava, calç i sal marina supera les 10 Tm en els països desenvolupats. Entre els sectors de gran volum i pes, que estan directament relacionats amb la química inorgànica, destaquen la construcció i l'agricultura.

Moltes vegades es mira a la química inorgànica com la parenta pobre de la química, degut a que produeix grans quantitats de productes de baix preu, moltes vegades en complexos fabrils amb molts anys, quan no obsolets, però s'oblida que gràcies a aquestes grans produccions i baix preu es fonamenta la societat actual que ha fet assequible a una bona part de la població aquests materials. També s'oblida que molts materials, anomenats de química fina, són productes inorgànics com ara els semiconductors, les ceràmiques superconductores, els refractaris espaials, la majoria dels transductors, reactius químics i catalitzadors.

A nivell mundial els productes purs de síntesi, o d'extracció, solen ser (l'ordre i la posició varien anualment excepte en els 6 primers que es mantenen molt estables en les seves posicions):

Àcid sulfúric. Nitrogen. Oxigen. Etilè. Òxid de calci. Amoníac. Àcid fosfòric. Clorur de sodi. Hidròxid de sodi. Carbonat de sodi (sosa Solvay). Propilè. Clor. Àcid nítric. Benzè i els seus derivats més directes. Èters simples. Cloroalcans i cloralquens. Nitrat d'amoni. Àcid clorhídric. Metanol

Com veïem una bona part són productes inorgànics, els altres orgànics que són matèries fonamentals per una gran part de productes de síntesi com és el cas dels polímers, PE, PP, PVC, etc.

Podem agrupar les indústries dependents de la química inorgànica de moltes maneres, una d'elles seria la següent:

I. Indústries que aprofiten l'aire com a matèria primera.

Per obtenir-ne oxigen, nitrogen, gasos nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe i Rn), diòxid de carboni, etc.

II. Indústries que aprofiten l'aigua dolça i l'aigua de mar com a matèria primera.

Per obtenir-ne aigua, sal (entesa com producte genèric d'evaporació), clorur de sodi, brom, iode, magnesi, hidrogen i oxigen, així com derivats dels esmentats.

III. Indústries extractives terrestres.

Així les dependents de la sorra, la grava, la calç, la mineria i les directament relacionades amb aquesta com la indústria de la ceràmica, el ciment, els adobs inorgànics, les càrregues minerals i d'altres.

IV. Indústria siderúrgica i metal·lúrgica.

L'activitat d'aquesta produeix, a partir de la indústria extractiva, els metalls i els seus aliatges com ara:

- .- Ferro i els seus aliatges, així ferro dolç, foses (Fe/C), acers simples (Fe/C), acers especials com (Fe/C i d'altres metalls i no metalls), acers inoxidable (Fe/C amb Cr, Ni, etc.).
- .- Alumini, magnesi i aliatges lleugers com els formats pels aliatges Al/Mg/Mn i d'altres metalls.
- .- Coure i els seus aliatges com ara els llautons (Cu/Zn) i els bronzes (Cu/Sn).
- .- Metalls nobles com la plata, l'or, el platí, etc.
- .- Metalls alcalins, entre els que destaquen per volum el sodi, el potassi i el liti.
- .- Metalls alcalinoterris, per volum destaquen el calci, el magnesi, el beril·li i l'estronci.
- .- Zinc, plom, estany, crom, níquel, titani i la resta dels metalls no esmentats.

V. La indústria de síntesi inorgànica.

Àcids: hidràcids, àcid sulfúric, àcid nítric, àcid fosfòric, etc.

Bases: hidròxids de sodi i potassi, carbonats de sodi i de potassi, amoníac, etc.

Obtenció de no metalls, sals, adobs i altres productes de gran consum.

Obtenció de productes inorgànics de química fina com ara: semiconductors, materials ceràmics especials, pigments tècnics, reactius químics, etc.

3.3.1. Processos relacionats amb la química de l'aire

L'atmosfera definida com el conjunt d'aire, vapor d'aigua i matèries en suspensió que envolta la Terra, és a més de ser imprescindible per a la vida, tal com la coneixem, una font de matèries útils per a la indústria.

L'atmosfera ocupa uns 1000 km al voltant de la superfície terrestre. S'anomena troposfera la part de l'atmosfera de menys altitud, fins a uns 10 km d'alçada, per damunt d'ella i fins a uns 50 km d'alçada se situa l'estratosfera i dins d'aquesta una capa d'importància cabdal que és la capa d'ozó. A alçades superiors als 50 km l'atmosfera és molt lleugera i de composició similar.

La massa de l'atmosfera és d'uns $5,2 \cdot 10^{18}$ kg, la major part concentrada a la troposfera, tal com es pot deduir de la següent taula de propietats relacionades amb l'alçada

Alçada en km sobre nivell del mar	Pressió mm Hg	Densitat en g/m ³
0	760	1220
10	210	425
20	42	92
30	9,5	19
40	2,4	4,3
50	0,75	1,3
70	0,054	0,12
90	0,0019	0,004
100	0,00042	0,0008
120	0,000035	0,00005
140	0,000007	0,000007
150	0,000003	0,000003
160	0,000002	0,0000015

Com es pot veure hi ha una gran relació entre la densitat de l'atmosfera a una determinada alçada i la pressió que l'atmosfera exerceix a aquesta mateixa alçada.

Per visualitzar el que significa l'atmosfera, respecte la Terra, cal recordar que el diàmetre d'aquesta és aproximadament de 12740 km.

La composició de l'aire varia substancialment amb l'alçada degut a que les substàncies gasoses més denses s'acumulen a les capes de menys alçada de l'atmosfera, mentre que les menys denses s'acumulen a les parts més altes, de tal forma que els gasos menys densos, com és el cas de l'hidrogen, es perden de forma progressiva cap a l'espai exterior al no ser la gravetat terrestre capaç de retenir-los.

Per a una mateixa alçada (i similar temperatura i pressió) l'aire presenta una composició molt homogènia a qualsevol lloc, si exceptuem els contaminants locals i les modificacions per presència d'humitat o condicions meteorològiques particulars.

Des del punt de vista de l'interès de la química inorgànica de l'aire és la troposfera i sobre tot la zona més propera a la superfície terrestre la que interessa des del punt de vista industrial.

Composició de l'aire (sobre el nivell del mar a 760 mm de Hg i T^a de 20 °C) exclòs el vapor d'aigua

Component	en % v/v	% p/p	ppm (v/v)	T ^a ebullició en °C
Majoritaris				
N ₂	78,08	75,47		- 195,79
O ₂	20,95	23,20		- 182,97
Ar	0,93	1,29		- 185,9
CO ₂	0,03	0,04		- 78,5 (sublima)
Minoritaris				
Ne			18,18	- 246,08
He			5,24	- 268,9
CH ₄			2	- 164
Kr			1,14	- 153,23
H ₂			0,5	- 252,87
N _x O _y			0,5	de -164 a - 88,5
Xe			0,087	- 108

Entre els compostos procedents de l'atmosfera més utilitzats per a la indústria hi tenim l'oxigen, el nitrogen i tots els gasos nobles. Aquets gasos també es poden obtenir a partir del gas natural i de processos secundaris de la indústria química, com és el cas de l'obtenció del CO₂ on el N₂ és un producte secundari, o de la valoració energètica de l'hidrogen.

Els procediments d'obtenció directa de l'atmosfera es fonamenten en un primer pas que consisteix en l'eliminació de partícules en suspensió per diferents sistemes de filtració, a continuació s'apliquen procediments per eliminar el vapor d'aigua (per compressió en etapes múltiples) i finalment s'utilitzen procediments, la major part d'ells criogènics, que tenen per objectiu la liquació i rectificació de l'aire tot utilitzant pressions altes, superiors a 500 kPa, i temperatures baixes.

El procediment Linde és molt utilitzat en l'obtenció de nitrogen i oxigen, tal com es mostra a la figura 3.1 de la pàgina següent:

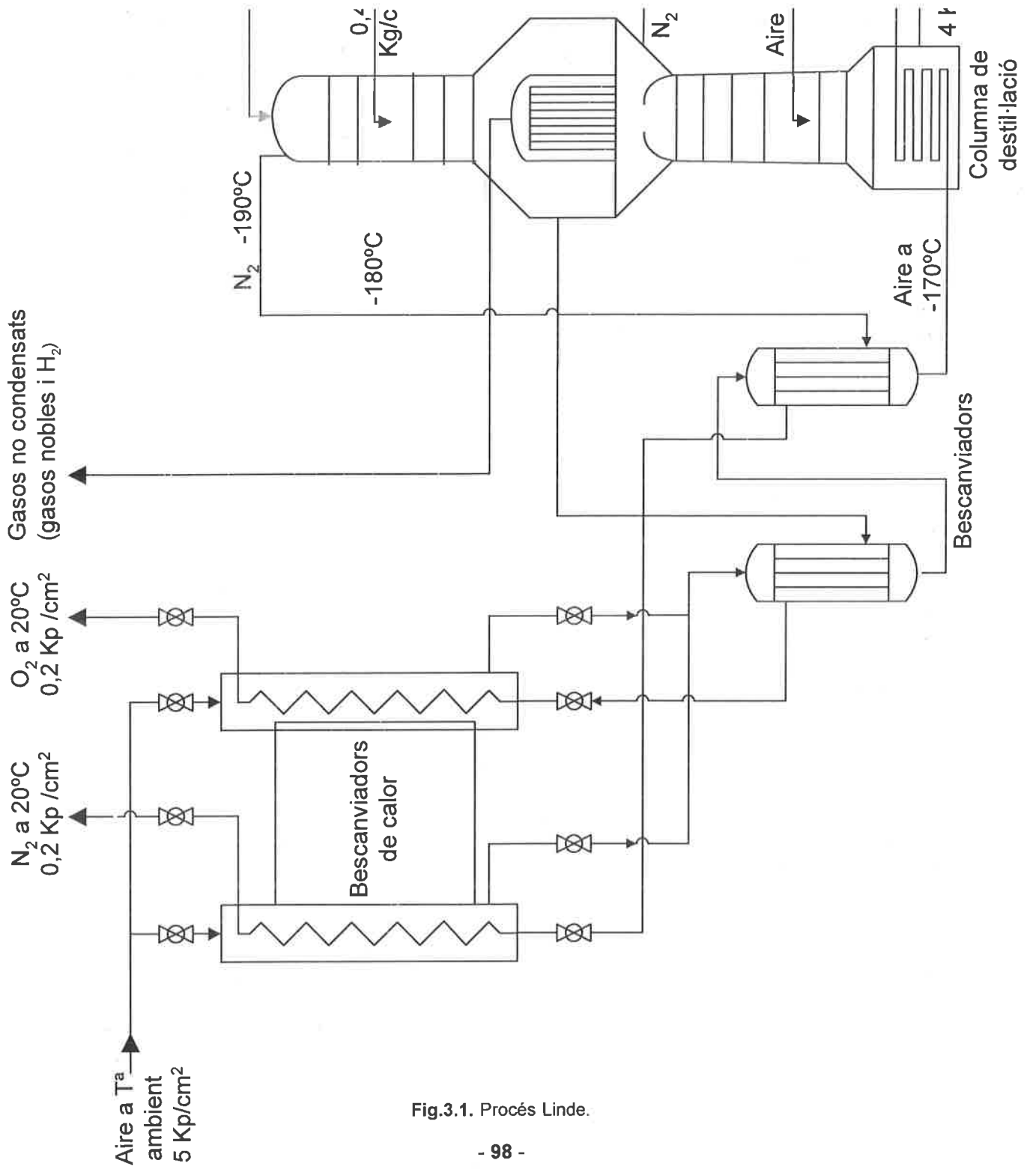


Fig.3.1. Procés Linde.



Les principals aplicacions dels gasos obtinguts per aquests processos són les següents:

Oxigen

S'utilitza per a la producció d'acer, producció d'òxids orgànics, particularment òxids d'etilè i acetilè, reactiu químic, comburent (així en els coets espacials), oxidant (així per a la producció de metanol), oxitall (bufador), ús sanitari i medicinal (respiració assistida), conformació de metalls (així la forja), gasificació i liquació del carbó, depuració d'aigües residuals (llocs actius), cromatografia de gasos, etc.

Nitrogen

Sens dubte és el gas industrial més utilitzat en volum.

Les seves principals aplicacions es fonamenten en la seva baixa capacitat reactiva i per aquest motiu s'utilitza com inert químic així en processos que interessin el desplaçament de l'aire i en particular de l'oxigen i en el cas que interessin treballar en atmosferes inerts. La següent aplicació és la criogènia (la temperatura d'ebullició de nitrogen líquid, a pressió ambiental, és de 77,35 K) per tal d'obtenir temperatures baixes (imprescindibles per treballar amb superconductors, criobiologia, manteniment d'espècimens i teixits congelats, alimentació, etc. També s'utilitza en els tractaments tèrmics (com ara els trempats) o com refrigerant. Altres aplicacions importants són l'obtenció d'amoniac, recuperació d'hidrocarburs (s'injecta a pous petrolífers en la fase darrera de producció per obtenir-ne el màxim de cru), com a reactiu químic, cromatografia de gasos, etc.

Gasos nobles

Aquest grup d'elements s'utilitza de forma general com a inerts sobre tot per atmosferes protectores en els processos de soldadura i d'obtenció de metalls (Ti, Zr, etc.) i de molts productes químics. També s'utilitzen en criogènia i treballs de recerca sobre tot per calibrar i verificar aparells. Com a reactius químics s'utilitzen el Xe i el Kr en condicions molt forçades per estudiar les propietats de l'enllaç. També s'utilitza la gran inestabilitat dels halogenurs de Ar, Kr i Xe com a font làser, encara que en aquesta aplicació els estan desplaçant els semiconductors (Si i Ge). A més de les aplicacions generals del grup, hi podem destacar les següents aplicacions particulars:

Heli. Al ser poc dens i inert s'utilitza en globus aerostàtics (té una capacitat ascensional del 92,5% respecte a l'hidrogen que és el gas més lleuger), gas d'immersió a elevades fondàries (barrejat amb l'oxigen). També s'utilitza en el pressuritzat de naus espacials.

Neó. És molt utilitzat en tubs d'incandescència i també en la preparació de gasos per a immersió.

Argó. S'utilitza com a gas protector en processos de soldadura d'alumini i d'acer inoxidable, perquè crea una atmosfera inert al voltant del lloc de la soldadura, per motius similars s'utilitza en molts processos metal·lúrgics. També s'utilitza en tubs d'incandescència.

Xenó. A l'igual que el neó s'utilitza en tubs i làmpades d'incandescència, avui en dia s'està fent una ampla utilització en les òptiques dels cotxes de gama mitja i alta, per la seva llum blanca i intensa, també s'utilitza en aparells de captura d'imatges com és el cas dels escàners amb tubs de xenó de càtode fred. Altres aplicacions tenen a veure amb procediments òptics de laboratori.

Criptó. Té aplicacions similars al xenó la seva utilització en criogènia i per a llums.

Radó. És un producte molt radioactiu, per aquest motiu s'utilitza per a l'estudi d'aquest tipus de reaccions i, en canvi, no és utilitzat en tubs d'incandescència i làmpades. Existeixen alguns compostos d'ell com és el cas del fluorur de radó i moltes sals complexes obtingudes a temperatura ambient amb oxidants forts, la majoria d'aquests productes estan en fase de recerca.

3.3.2. L'aigua

L'aigua constitueix un dels productes de més utilització humana, no en va és part important i constitutiva dels éssers vius. La seva importància industrial és d'igual rellevància.

Dades aproximades sobre l'aigua a la Terra

Fondària màxima dels oceans	11035 m (Fosa de les Aleutianes)
Fondària mitjana dels oceans	3729 m (exclou mars)
Alçada màxima sobre el nivell del mar	8848 (Everest)
Alçada mitjana de la plataforma continental (exclou les illes):	inferior a 840 m
Volum total d'aigua a la Terra	140000.10 ⁴ km ³
Volum d'aigua als mars i oceans	137900.10 ⁴ km ³
Aigua en forma sòlida (gel i neu)	2400.10 ⁴ km ³
Aigua intersticials (en roques sedimentàries i intersticials)	400.10 ⁴ km ³
Llacs i rius	24.10 ⁴ km ³
Aigua a l'atmosfera	12.10 ⁴ km ³

La capacitat actual instal·lada a nivell mundial de desalació d'aigua salada i salobre (bàsicament per potabilització, rec i depuració) és d'uns 5 km³/any (més del 90% pel procediment d'osmosi inversa), aquesta capacitat no deixa d'augmentar de forma continuada per les necessitats creixents d'aigua dolça que té la humanitat.

Qualificació de les aigües respecte del seu residu sec a 180°C

Aigües lleugeres o de baixa mineralització	al voltant dels 0,35 g/L
Aigües dolces minerals naturals	al voltant dels 0,70 g/L
Aigües potables (valor màxim admès segons norma)	1,50 g/L
Aigües salobres	valors superiors als 3 g/L
Aigua de mar	al voltant dels 35 g/L
Salmorres	valors superiors als 50 g/L

L'aigua en si constitueix una font d'oxigen i d'hidrogen, obtinguts per múltiples procediments entre els que cal destacar els electrolítics. L'aigua també constitueix una font de les matèries primeres que hi estan dissoltes, sobre tot les contingudes a l'aigua de mar, aigües salobres i salmorres (naturals o provocades per injecció de vapor d'aigua en estrats salins).

3.3.2.1. L'aigua de mar com a matèria primera

Com s'ha esmentat abans la salinitat dels oceans, i els mars connectats, varia com a norma general entre 32,5 a 37,5 g/L (densitat 1,02 a 1,03 kg/dm³). D'aquestes xifres resten excloses les zones dels deltes i desembocadures de rius on la salinitat pot ser molt inferior sobre tot en superfície.

En alguns casos particulars, com el mar Roig, la salinitat pot superar els 41 g/L en determinats llocs i èpoques de l'any. Les zones menys salades es localitzen en el nord del golf de Botnia (entre Finlàndia i Suècia) on per efecte de la seva particular situació i condicions naturals la densitat de l'aigua és de sols 1,003 kg/dm³.

A la figura 3.2 es pot veure un diagrama sobre la variació mundial de la salinitat. En el cas del Mediterrani la salinitat varia des de els mínims que se solen donar a l'estret de Gibraltar al voltant dels 35 g/L (gràcies a la continua aportació d'aigua per part de l'oceà Atlàntic) als més de 37 g/L a les regions orientals.

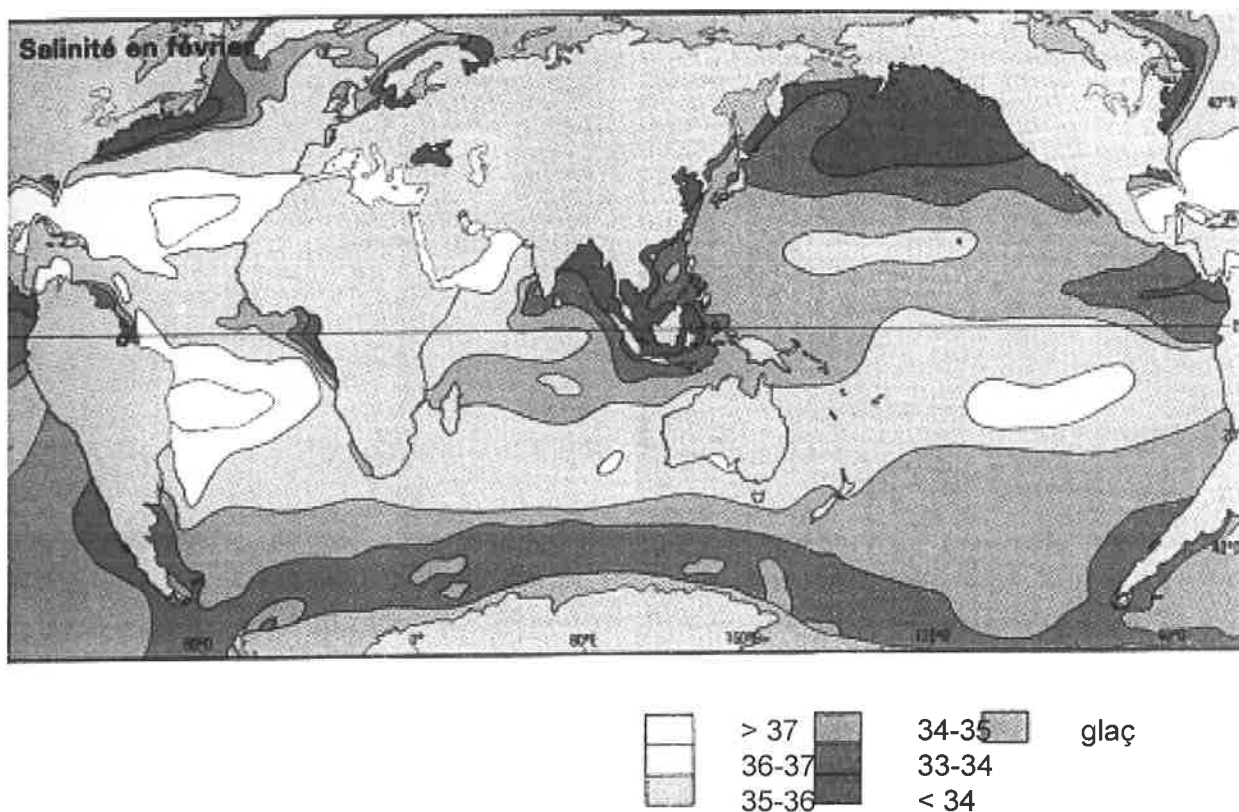


Fig. 3.2. Salinitat en g/L de l'aigua de mar en el mes de febrer. Esquema Annie Humbert. Le grand atlas de la mer, p 114.

La salinitat varia segons l'època de l'any, la insolació, els corrents marins, l'aportació d'aigua dolça per part dels grans rius, els fenòmens meteorològics i la fondària, com a norma general a més fondària major salinitat (perquè també s'aconsegueix major densitat), però aquesta no és una norma aplicable sempre, així localment poden haver variacions substancials a la norma esmentada, tal com es pot comprovar a la figura 3.3, on podem veure un esquema del mar Roig i el golf d'Aden.

Malgrat les moltes variables que alteren la salinitat la variació que provoquen no va més enllà, en la majoria dels casos, d'un 5% respecte la mitjana aritmètica de tot l'any.

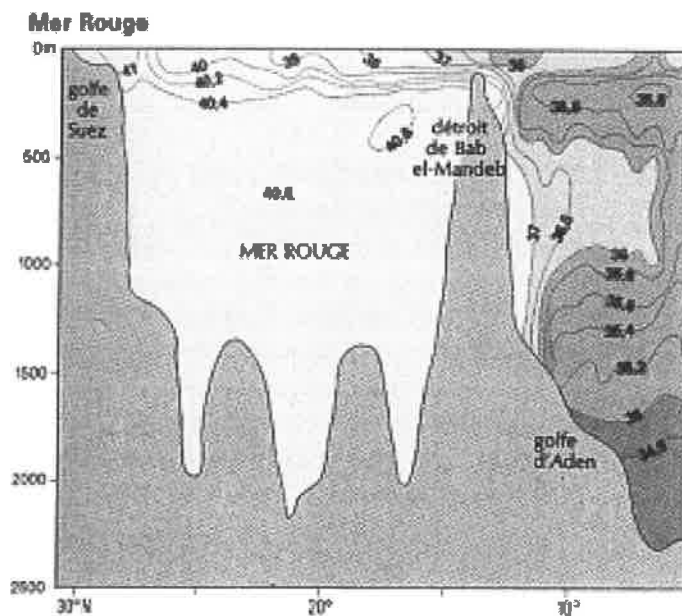


Fig. 3.3. Fondària i salinitat en g/L. Esquema Annie Humbert. Le grand atlas de la mer, p 115.

Concentració, aproximada, dels elements químics (exclosos H i O) en grams per 1 m³ d'aigua de mar filtrada

No metalls i gasos nobles		Metalls	
Cl	19000	Na	10500
S	885	Mg	1350
Br	65	Ca	400
C	28	K	380
B	4,6	Sr	8,1
Si	3	Li	0,18
F	1,3	Rb	0,12
Ar	0,6	Ba	0,03
N	0,5	In	0,02
P	0,07	Zn	0,01
I	0,06	Fe	0,01
Se	0,004	Al	0,01
As	0,003	Mo	0,01

Com es pot veure més del 85% dels elements que es poden recuperar de l'aigua de mar estan constituïts per sodi i clor.

Dels sediments marins també podem extreure una gran quantitat de matèries primes que bàsicament són les següents:

- Pedra, graves i sorres de les zones costaneres
- Metalls dels sediments metal·lífers i dels nòduls metàl·lics de les sulfatares i les xemeneies volcàniques de les dorsals oceàniques. Aquests sediments i nòduls poden contenir fins a un 10% (p/p) de diversos metalls (fonamentalment Fe, Mn, Cu i Zn) fonamentalment en forma de sulfurs, òxids i silicats
- Sals càlciques i magnèsiques: de les closques de moluscs i similars
- Fòsfor de les fosforites en forma de nòduls i sorres fosfatades dipositades en la plataforma continental (riquesa entre 1 i 30% p/p en P₂O₅)

3.3.3. Obtenció de bases i sals inorgàniques

La producció industrial de bases inorgàniques és important a partir del segle XVII, encara que molt abans ja es coneixien i utilitzaven. Un clar exemple d'aquest ús és el cas de la calç, de la qual ja es tenen completes descripcions de la seva utilització per les cultures egípcia, grega i romana, abans de Crist.

Malgrat que la producció industrial de bases i sals inorgàniques en l'actualitat és molt variada —hidròxids, carbonats, etc.—, d'entre una bona part dels metalls més comuns de la taula periòdica, per volum i importància econòmica ens centrarem en l'estudi d'aquelles que tenen una producció més elevada, com són:

I. Els derivats de la calç, com l'òxid de calci, CaO (cal viva), l'hidròxid de calci, Ca(OH)₂, calç apagada, i el carbonat de calci CaCO₃ (calç morta). La indústria de la calç és la segona indústria inorgànica, en volum, en els països desenvolupats; la primera és la producció d'àcid sulfúric.

II. Els derivats de la sosa, com el carbonat de sodi, Na_2CO_3 (sosa), i l'hidròxid de sodi, NaOH (sosa càustica). La producció d'hidròxid de sodi està molt relacionada amb la del clor, per aquest motiu rep el nom d'indústria del clor-àlcali.

III. Els derivats del potassi, com el carbonat de potassi, K_2CO_3 , i l'hidròxid de potassi, KOH .

IV. Els derivats del magnesi, com el carbonat de magnesi, MgCO_3 , i l'hidròxid de magnesi, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

V. L'amoníac, NH_3 .

El desenvolupament dels productes esmentats a partir de la Revolució Industrial segueix una història similar. Així, si en el segle XVII es poden considerar, la majoria, com a produccions en fase de desenvolupament industrial, ja en el segle XVIII es poden considerar com a productes tècnics i en finalitzar el segle XIX o començament del XX la majoria són clarament productes de gran consum o «commodities».

3.3.3.1. Derivats de la calç

La indústria de la calç mou milers de milions de Tm anualment. La gran abundància de pedra calcària, rica en CaCO_3 , i la seva facilitat d'explotació, generalment a cel obert, fa que sigui un producte abundant. La seva presència en la natura és molt important, ja sigui en forma de creta, marbre, greda o corall entre d'altres.

La calcària presenta una naturalesa polimòrfica, la forma cristal·lina més estable és la de calcita (hexagonal), però existeix una altra forma metastable, l'aragonita (ortoròmbica), que també és abundant.

El carbonat de calci és un producte que té moltes aplicacions, ja sigui com a mineral per a la construcció, rebliment i d'altres, o com a producte químic per a moltes indústries, com són les del paper, pintura, polímers, adhesius, juntes, tintes d'impressió, dentífrics, etc.; en la major part d'aquestes indústries el carbonat de calci es fa servir com a càrrega inorgànica per a abaratir costos i incrementar les propietats mecàniques.

La calcària és la matèria primera per a obtenir calç. La calcinació de la calcària en forns, ja siguin rotatoris o verticals, produeix la calç, tal com es mostra en la reacció següent:



La calç és un producte important en la construcció, en la producció d'acer i en la indústria del ciment. La calç amb aigua produeix la calç apagada, segons la reacció:



3.3.3.2. La indústria del carbonat de sodi i del clor-àlcali

Es tracta d'una indústria que en vendes té més importància que l'anterior, encara que el seu volum és lleugerament menor. Està directament relacionada amb diferents procediments, però en la del clor-àlcali destaquen els procediments electrolítics.

3.3.3.2.1 Obtenció de Na_2CO_3

Fins a mitjans segle XVIII s'obtenien substàncies riques en carbonat de sodi de les cendres d'algunes plantes i de diversos minerals, però la demanda del carbonat de sodi (anomenat natró o cristall de sosa) s'incrementava any rere any pel gran desenvolupament que en aquella època tenien les indústries del vidre, el sabó i el tèxtil.

La Reial Acadèmia de París va convocar en el 1776 un concurs per a la millor proposta industrial d'obtenció del carbonat de sodi a partir de productes econòmics del tipus NaCl. El guanyador del premi va ser Leblanc, que tot aprofitant l'existència a França de moltes vidrioleres, indústries de producció del vidriol que era com es denominava l'àcid sulfúric*, va proposar un sistema per etapes fonamentat en l'àcid sulfúric, el carbó, la creta (mineral de CaCO₃) i la sal.

* La producció d'àcid sulfúric s'havia incrementat notablement gràcies al mètode discontinu de les cambres de plom. La introducció del mètode continu no va ser possible fins al final del segle XVIII, moment en què es va utilitzar vapor d'aigua per a la síntesi de l'àcid sulfúric.

Les reaccions del procés Leblanc son les següents:



Tal com es pot observar, al mateix temps que es produeix el carbonat de sodi es produeixen altres subproductes, el més important dels quals és l'àcid clorhídric, que es començarà a utilitzar en grans quantitats per a la neteja i desinfecció (salfumant). El problema principal el plantejaven els sulfurs que es produïen en el procés i que en aquells moments tenien poca viabilitat comercial.

El mètode de Leblanc fou patentat i en el 1791 es posava en marxa la primera fàbrica a Saint-Denis (França). La Revolució Francesa i els problemes que comportà, com ara l'anul·lació de la patent a França, van fer que Leblanc restés en la misèria i finalment se suïcidés.

El mètode de Leblanc va ser emprat per la majoria dels països desenvolupats de l'època, i no fou fins a finals del segle XIX que va començar la seva obsolescència davant del mètode de Solvay, patentat l'any 1861 i que, a més de simplificar l'obtenció, la feia molt més econòmica.

El mètode Solvay es fonamenta en la sal, la creta i l'amoniac, aquest darrer component començava a produir-se en quantitats importants; a més a més, l'amoniac s'usa en el procés però no es consumeix.

Les reaccions produeixen una bona qualitat de carbonat de sodi i pocs subproductes finals, sols CaCl₂, i aquest és molt menys agressiu al medi ambient que no els del mètode de Leblanc; malgrat això, el clorur de calci no sol tenir gaire mercat i les seves aplicacions no el requereixen en massa quantitat, per la qual cosa de vegades s'elimina directament al mar, de forma controlada, quan les plantes hi estan properes, perquè no produeix pràcticament impacte ambiental negatiu.

Les aplicacions del CaCl₂ són de valor afegit molt baix, així entre d'altres podem esmentar que s'utilitza per tal d'evitar la pols dels camins, a causa de l'acció aglomerant de partícules que té el clorur de calci que produeix una certa estabilització de la pols; una fracció menor es fa servir com a reactiu químic, com a anticongelant, per a obtenir barreges frigorífiques i com a càrrega mineral en la indústria dels elastòmers, particularment del cautxú, i en menor mesura de la dels termoplàstics.

Les reaccions del mètode Solvay són les següents:



La reacció global és:



La producció de carbonat de sodi pel mètode de Solvay va esdevenir molt important i abundant, per la qual cosa hom encara anomena sosa «Solvay» el producte obtingut.

Avui dia amb la introducció de nous mètodes industrials, el carbonat de sodi també es pot extreure dels dipòsits minerals de trona (rics en $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), de natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), i de termonatrita ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) el procés resulta rendible per a aquells països desenvolupats i que tenen grans jaciments, com és el cas dels EUA, on pràcticament ha deixat antiquat el procés Solvay, fins i tot arriba a competir (quan el preu del transport marítim ho permet) amb productors europeus que, de forma majoritària, encara apliquen el mètode de Solvay més costós des del punt de vista energètic.

El carbonat de sodi es fa servir en un bon nombre d'indústries, com ara les del vidre, el tèxtil, paper, tractament d'aigua, producció de fosfats, silicats i altres sals de sodi; també com a producte farmacèutic, alimentari i reactiu químic.

3.3.3.2.2 Obtenció de NaOH

La producció industrial del NaOH, sosa càustica, es remunta al segle XVIII i en un primer moment està relacionada amb la producció del carbonat de sodi, perquè la seva obtenció es fonamentava en la caustificació del carbonat de sodi.

Amb la introducció dels procediments electrolítics (indústria del clor-àlcali) en el segle XIX i la millora d'aquests en el segle XX, el mètode de la caustificació del carbonat de sodi ha esdevingut del tot antiquat i testimonial.

Avui dia s'empra hidròxid de sodi en molts dels casos en què abans s'emprava carbonat de sodi i com que és una base molt forta, i econòmica, ha desplaçat d'altres bases en molts processos de neutralització o de desplaçament químic. Se sol utilitzar en forma de dissolucions de concentracions inferiors al 50% (p/p) o en forma sòlida.

Cal remarcar que la dissolució de l'hidròxid de sodi i la seva dilució constitueixen un procés molt exotèrmic. Es recomana precaució a l'hora de manipular-lo.

3.3.3.2.2.1. Obtenció de NaOH per caustificació del Na₂CO₃

Les principals reaccions del mètode de caustificació consisteixen en els passos següents: Primerament en l'apagador de calç s'afegeix a la calç viva la quantitat d'aigua estrictament necessària per a produir hidròxid de calci.



Aquesta reacció és exotèrmica i ràpida; d'aquesta manera obtenim la calç apagada: Ca(OH)₂.

L'etapa següent consisteix a fer reaccionar la calç apagada, obtinguda en l'operació anterior, amb Na₂CO₃ en dissolució aquosa, segons la reacció:



El carbonat de sodi i la cal hidratada es mesclen en un reactor d'agitació que s'alimenta amb aigua de rentatge procedent dels espessidors, facilitant així la reacció indicada. Amb la finalitat de reduir la pèrdua de sosa càustica present en el residu de carbonat de calci, el fang es renta a contracorrent, és a dir, el fang i l'aigua de rentatge flueixen en tot moment en sentits oposats. D'aquesta manera, l'aigua neta es posa en contacte amb el fang de menys concentració en sosa, i la solució de sosa càustica entra en contacte amb el fang de més concentració.

La resta de processos intenten separar les dissolucions aquoses obtingudes dels fangs rics en carbonat de calci i la posterior evaporació de l'aigua per a obtenir un lleixiu de sosa amb un 50% de NaOH (p/p) o bé hidròxid de sodi sòlid de puresa entre el 97 i el 98%.

Les concentracions elevades de carbonat de sodi donen lloc a la formació de sals dobles insolubles, que determinen pèrdues de reactius, com:

- pirsonita: Na₂CO₃ · CaCO₃ · 2H₂O
- gaylussita: Na₂CO₃ · CaCO₃ · 5H₂O

Per això en el procés industrial es procura defugir de concentracions elevades de carbonat de sodi.

El procés industrial és el que es mostra a la figura 3.4, en resum és el següent:

A una dissolució de carbonat de sodi d'un 10-12%, col·locada en recipients de ferro, amb agitador, s'hi afegeix calç apagada (quelcom menys de la quantitat teòrica) i s'escalfa injectant-hi vapor, fins a arribar al punt d'ebullició.

El fang de calç se separa mitjançant filtres de cel·les o pel procediment de decantació i rentatge a contracorrent o amb la utilització d'espessidors de tipus Dorr. El rendiment de conversió és del 90%.

La concentració de la dissolució d'hidròxid de sodi obtinguda (10-11%) es porta a terme en evaporadors de ferro fos d'efectes múltiples fins a una concentració del 50% en hidròxid de sodi. Per a assolir una concentració més elevada, o per a arribar al producte sòlid, s'ha d'acabar l'evaporació escalfant-la a foc directe (500 °C), perquè la sobrelevació del punt d'ebullició és massa gran a concentracions tan altes, i el líquid és tan viscos que els coeficients de transmissió calorífica resulten molt petits en els evaporadors.

La sosa càustica fosa, de riquesa del 97-98% en hidròxid de sodi, s'emmotlla en lingoteres o directament en bidons; o es descarrega sobre parets d'un cilindre rotatori refrigerat, on forma una pel·lícula que un rascador arrenca en forma d'escates.

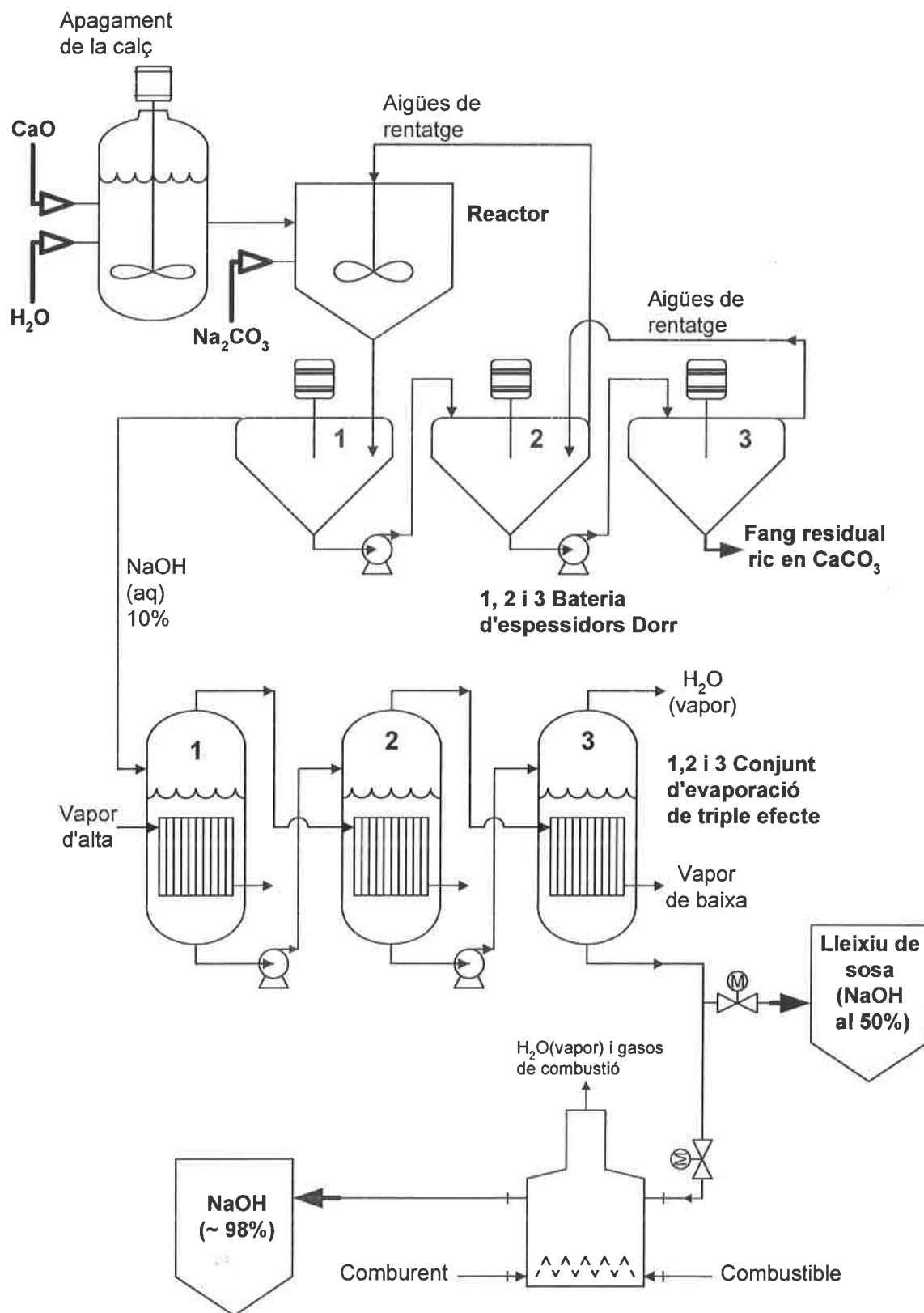


Fig. 3.6. Diagrama de flux per a l'obtenció d'hidròxid de sodi per caustificació del carbonat de sodi.

Observem, a la figura 3.4, que en una primera etapa obtenim en un reactor l'apagament de la calç i com la calç apagada, s'envia a un segon reactor on es produeix la caustificació del carbonat de sodi aquós. Els productes de reacció s'envien a una bateria d'espessidors de tipus Dorr (3 en el diagrama) que tenen com a objectiu recuperar el NaOH del primer i fer servir les aigües de rentatge per a incrementar el rendiment del procés. El llot que es produeix en cada un dels espessidors s'envia al següent, de manera que al final obtenim un fang residual ric en carbonat de calci.

L'hidròxid de sodi aquós que prové del primer espessidor, amb una riquesa en NaOH d'un 10%, s'envia a un sistema d'evaporació, que en el cas del diagrama és un conjunt d'evaporació de triple efecte (amb l'objectiu d'incrementar el rendiment tèrmic del procés), de manera que la concentració del producte obtingut és unes cinc vegades la de l'alimentació; d'aquesta manera del darrer evaporador s'obté un lleixiu de sosa amb una riquesa del 50% en NaOH. Unes vàlvules motoritzades s'encarreguen de desviar la quantitat oportuna del lleixiu anterior a un sistema d'evaporació, per foc directe, que permet obtenir un sòlid d'una riquesa del 97 - 98% en NaOH.

Exercici proposat.

Un procés efectuat en règim continu, produeix diàriament 10.000 litres d'una solució d'hidròxid de sodi de 15 °Bé, d'acord amb les reaccions següents, les quals transcorren de forma completa i estequiomètricament:



El carbonat de calci originat en la reacció es renta amb aigua usant per a tal fi tres espessidors en sèrie amb un flux a contracorrent de fang i aigua.

L'aigua neta, procedent de la xarxa, entra en el tercer espessidor, sobreïx al segon i es passa llavors al dipòsit de reacció, que s'alimenta al seu torn de les quantitats adequades d'hidròxid de calci i carbonat de sodi, de manera que s'hi produeix la sosa càustica i el carbonat de calci.

El carbonat de calci format en la reacció es passa al primer espessidor i es bombeja d'un espessidor al següent, descarregant-se com a rebuig del tercer espessidor en forma de fang amb un 50% de carbonat de calci.

Així, cal:

- . Fer el diagrama de blocs qualitatiu i quantitatiu del procés.
- . Dissenyar l'equip necessari per a establir el diagrama de procés amb indicació del balanç de matèria.
- . Especificar els càlculs realitzats i el rendiment del procés.

3.3.3.2.2.2. Obtenció de NaOH per via electrolítica

La via electrolítica és, avui dia, el procés general més emprat per a l'obtenció de l'hidròxid de sodi.

El procés electrolític és el fonament de la indústria del clor-àlcali, anomenada així perquè obtenim al mateix temps clor, hidròxid de sodi i hidrogen.

Les cel·les electrolítiques emprades són les de càtode de mercuri (no utilitzable als EUA ni al Japó i retirades de la UE el 2010, per la contaminació per mercuri que introdueixen), les cel·les de diafragma, que utilitzen materials polimèrics (tecnologia majoritària als EUA), i les de membrana selectiva d'ions, que utilitzen materials derivats de l'àcid perfluorosulfònic i d'altres compostos de nova generació, aquesta tecnologia és la darrera introduïda (les primeres plantes no tenen ni trenta anys).

Les cel·les de membrana selectiva és la tecnologia que es fa servir a quasi totes les plantes de nova construcció i la usada en els casos d'ampliació de les existents, però encara resulta cara per a reconvertir a les plantes que funcionen amb cel·les de diafragma.

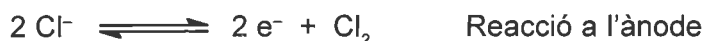
Es preveu que la tecnologia de càtode de mercuri restarà antiquada cap al 2015 en la majoria dels països per la introducció de legislacions més respectuoses amb el medi ambient.

A la Unió Europea la producció de clor és d'unes 10^7 Tm de clor anuals, i la quantitat corresponent de NaOH. La tecnologia emprada al 2003 representava una mica més de la meitat per a la cel·la de càtode de mercuri i de quantitats properes al 25% per a les altres tecnologies esmentades.

Els ànodes més emprats són els de titani i els de ruteni, aquests darrers són bàsicament un aliatge de titani que per procediments tèrmics i atac químic, incorporen òxids de ruteni i de titani, de manera que s'obtenen un ànodes dimensionalment estables, amb baix manteniment, temps d'ús llarg i tensió baixa.

Respecte als ànodes de grafit, que es fan servir de referència al sector, tenen un cost energètic baix, però no ofereixen el mateix rendiment que els esmentats anteriorment.

Altres ànodes són els de platí i iridi, amb una relació p/p d'un 70% de platí i la resta d'iridi. Presenten una sobretensió alta per a la producció d'oxigen i en canvi una sobretensió baixa per a la producció de clor, d'aquesta manera estan també indicats per a l'electròlisi dels clorurs, encara que tenen un preu superior als anteriors (a més, el preu del platí no ha deixat d'augmentar en la darrera dècada). Les reaccions són:



A part d'aquestes reaccions, les indústries de clor-àlcali, per tal de millorar el valor afegit de les seves plantes, poden usar altres processos complementaris, així, entre altres, podem esmentar:

.- Fer reaccionar l'hidrogen amb l'aire i obtenir d'aquesta manera energia i nitrogen (per a fer-lo servir com a gas inert o per a vendre'l).



.- Fer reaccionar el clor amb l'hidrogen i obtenir clorur d'hidrogen.



.- Produir lleixius de sosa càustica i clor, per tal d'obtenir lleixius comercials (usats com a desinfectants). Cal recordar que el clor, en forma de clorhidrines, serveix per potabilitzar l'aigua (0,1ppm).



L'hipoclorit és un bon desinfectant i blanquejant.

.- Clorar etilè per obtenir el dicloretà i el clorur de vinil, que és la matèria primera per a obtenir el polímer policlorur de vinil, PVC.



.- Obtenir derivats clorats del metà, de l'età i d'altres compostos orgànics, i, fins fa poc temps, obtenir CFC clorofluorocarbonats (avui en dia molt restringida la seva fabricació i pràcticament prohibida als països desenvolupats)

3.3.3.3. Derivats del potassi

El derivat de potassi més important és l'hidròxid de potassi, obtingut per via electroliàtica de forma similar al de l'hidròxid de sodi. Aquest producte és usat per a fabricar fertilitzants, sabons, detergents, colorants, productes per al cautxú, obtenir fosfats de potassi (emprats en els detergents), obtenir el permanganat de potassi i també com a reactiu químic. Se sol produir en dissolucions aquoses de concentració del 47% o bé en forma sòlida (d'una manera molt similar a l'hidròxid de sodi). El carbonat de potassi s'obté via carbonatació de l'hidròxid de potassi, per la reacció:



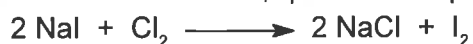
El carbonat de potassi s'usa per a produir la xocolata, en la producció de vidres especials, com ara pantalles, en la ceràmica, colorants, alimentació, en la indústria del cuir i com a reactiu.

3.3.3.4. Obtenció de Br₂, I₂, Mg i els seus derivats

De les salmorres naturals, ja sigui de les produïdes per dessecació artificial de l'aigua de mar, o dels dipòsits fossilitzats de mars antics, s'obtenen molts productes com ara: liti, diversos derivats del bor (com el bòrax pentahidratat, Na₂B₄O₇·5H₂O), derivats del potassi, carbonat de sodi, clorur de sodi, sulfat de sodi, iode, brom i els derivats del magnesi, en alguns casos les salmorres marines són l'única font viable i econòmica per a obtenir alguns d'aquests productes, és el cas del Br₂ (quasi el 100% és d'origen marí), que s'obté a partir de la reacció de desplaçament:



També és el cas del iode, que s'obté a partir de determinades algues, i dels iodurs via:



I del Mg així com d'una bona part dels seus derivats, on el 60% és d'origen marí.

El procediment d'obtenció més emprat es el de Dow, tal com es mostra a la figura 3.5.

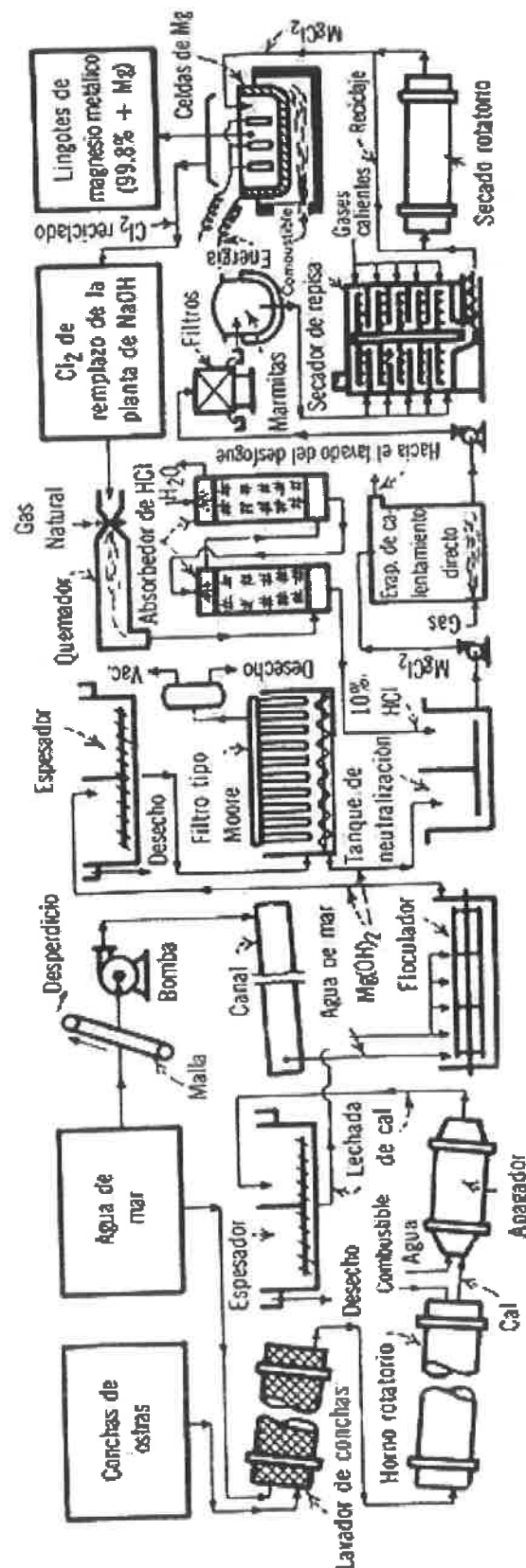


Fig. 3.5. Obtenció de magnesi de l'aigua de mar pel procediment Dow. Esquema G.T. Austin del manual "Procesos quimicos en la industria", p 298.

Podem trobar el $Mg(OH)_2$ en la seva mena principal, la brucita, i en combinació amb l'alumini a l'espinel·la, on es presenta com un òxid mixt: $MgAl_2O_4$. També el podem obtenir de l'aigua de mar, tal com es mostra a la figura 3.6.

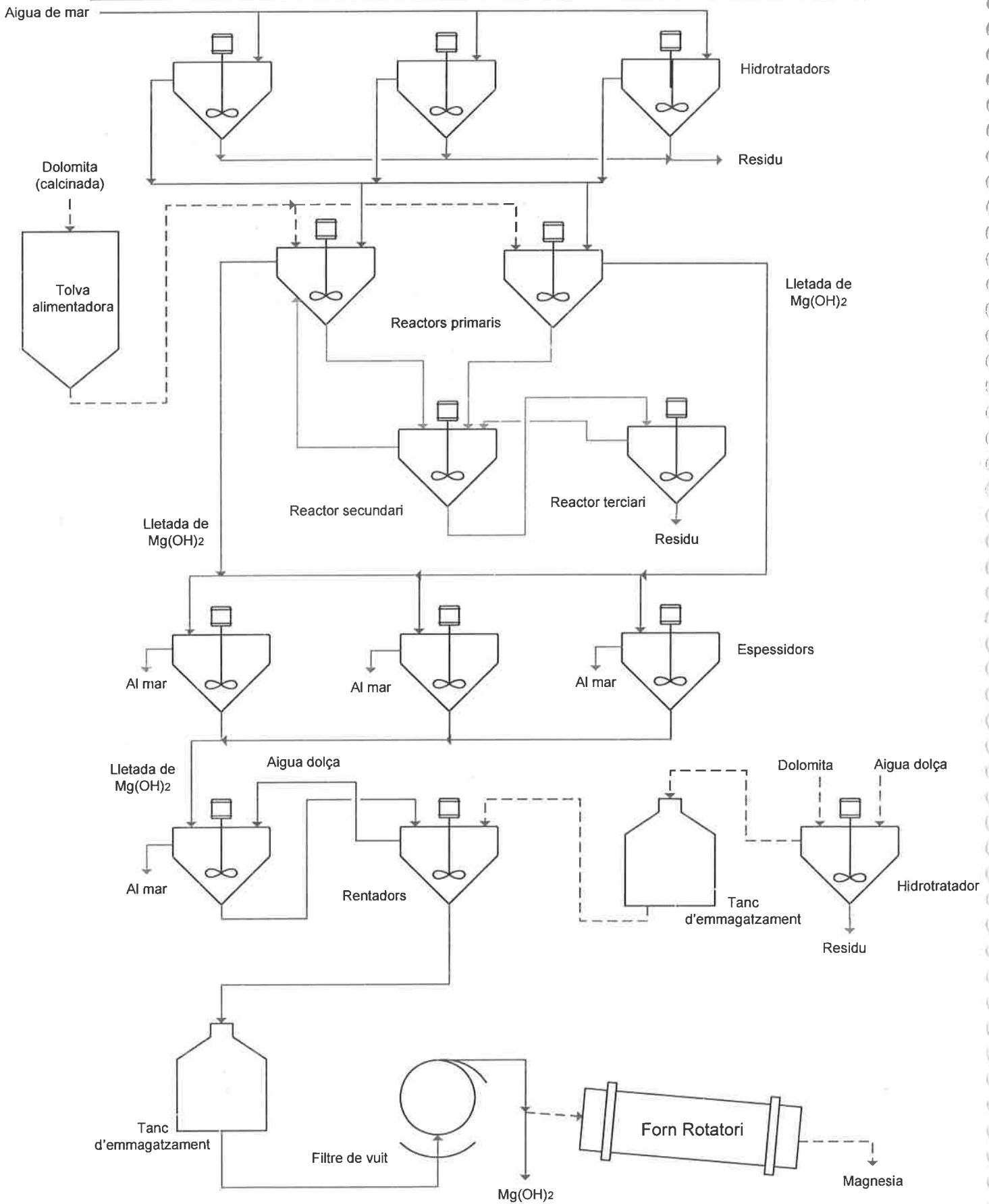


Fig. 3.6. Obtenció d'hidròxid de magnesi de l'aigua de mar pel procediment de Kaiser Chemical. USA.

L'hidròxid de magnesi s'utilitza en materials refractaris, en la formació de reactius de Grignard, en reactius específics, etc. S'anomena també magnèsia apagada, per contraposició al MgO, que rep el nom de magnèsia.

El MgCO_3 és un producte molt abundant (no oblidem que el magnesi és el vuitè element més abundant a l'escorça terrestre i el tercer més abundant al mar).

La seva producció industrial ve de forma majoritària com a producte de purificació de les seves menes naturals, la majoria d'elles lligades a processos de dessecació d'antics mars.

S'usa com a material refractari, producció de totxanes, indústria de l'acer, tintes d'impressió, materials resistents al foc, material per a l'extinció de focs, càrregues i supressors del fum en polímers elastomèrics i termoplàstics, antiàcids, per a productes alimentaris i farmacèutics, i també com a reactiu químic.

3.3.3.5. Amoníac

Ja hem vist anteriorment com n'era, d'important, l'amoníac, en el procés Solvay, però, ja sigui en forma de sals, ja sigui en dissolució aquosa, l'amoníac té una importància cabdal en el món de la indústria inorgànica, però també en els fertilitzants, explosius, producció de fibres tèxtils (poliamides) polímers, blanqueix i depuració d'aigües (producció de cloramines), producció de derivats orgànics (amides, amines, etc.), així com d'altres sectors.

El procés més emblemàtic per a la producció industrial d'amoníac és el mètode de Haber i Bosch, patent alemanya de l'any 1913, que destaca pel fet d'ésser el primer mètode de producció directa, o de contacte, entre el nitrogen i l'hidrogen gràcies a la reacció:



Les elevades pressions que es necessiten, prop de 30 MPa, expliquen el fet que el mètode no es desenvolupés amb anterioritat. Les noves instal·lacions, gràcies als nous catalitzadors i tècniques, fan que n'hi hagi prou amb 14 MPa per a obtenir bons rendiments.

Avui dia la quasi totalitat d'amoníac prové del gas natural (molts jaciments arriben a tenir un 15% d'aquest gas), com el gas natural en part es transporta liquat per via marítima, és molt fàcil separar-ne l'amoníac en el procés de liquació, de tal forma que ajuda a la rendibilitat del procés. També es pot obtenir del reformat, «reforming», dels hidrocarburs amb vapor, de manera que el procés original a partir del carbó (cc) resta com un record d'altres temps en què els motors de la industrialització (i de determinats conflictes bèl·lics) eren els jaciments de carbó.

El procés original feia servir matèries primeres abundants i econòmiques com són el carbó, l'aire i l'aigua, per tal d'obtenir-ne nitrogen i hidrogen i suficient energia. Posteriorment es purificaven els productes obtinguts per tal de tenir separats el nitrogen i l'hidrogen de qualsevol altre producte; aquests gasos es feien reaccionar en un forn de síntesi a elevades pressions i amb una bona regulació de la temperatura, per no fer malbé els catalitzadors emprats en les diferents etapes. Un cop refrigerat el gas obtingut, amoníac, aquest producte s'emmagatzema en forma líquida, mentre que els reactius que no havien reaccionat, com que són gasos, poden ser recirculats en el forn de síntesi.

En la pàgina següent, figura 3.7, es mostra en forma de diagrama de blocs l'esquema corresponent a la síntesi tradicional de l'amoníac pel mètode de Haber i Bosch.

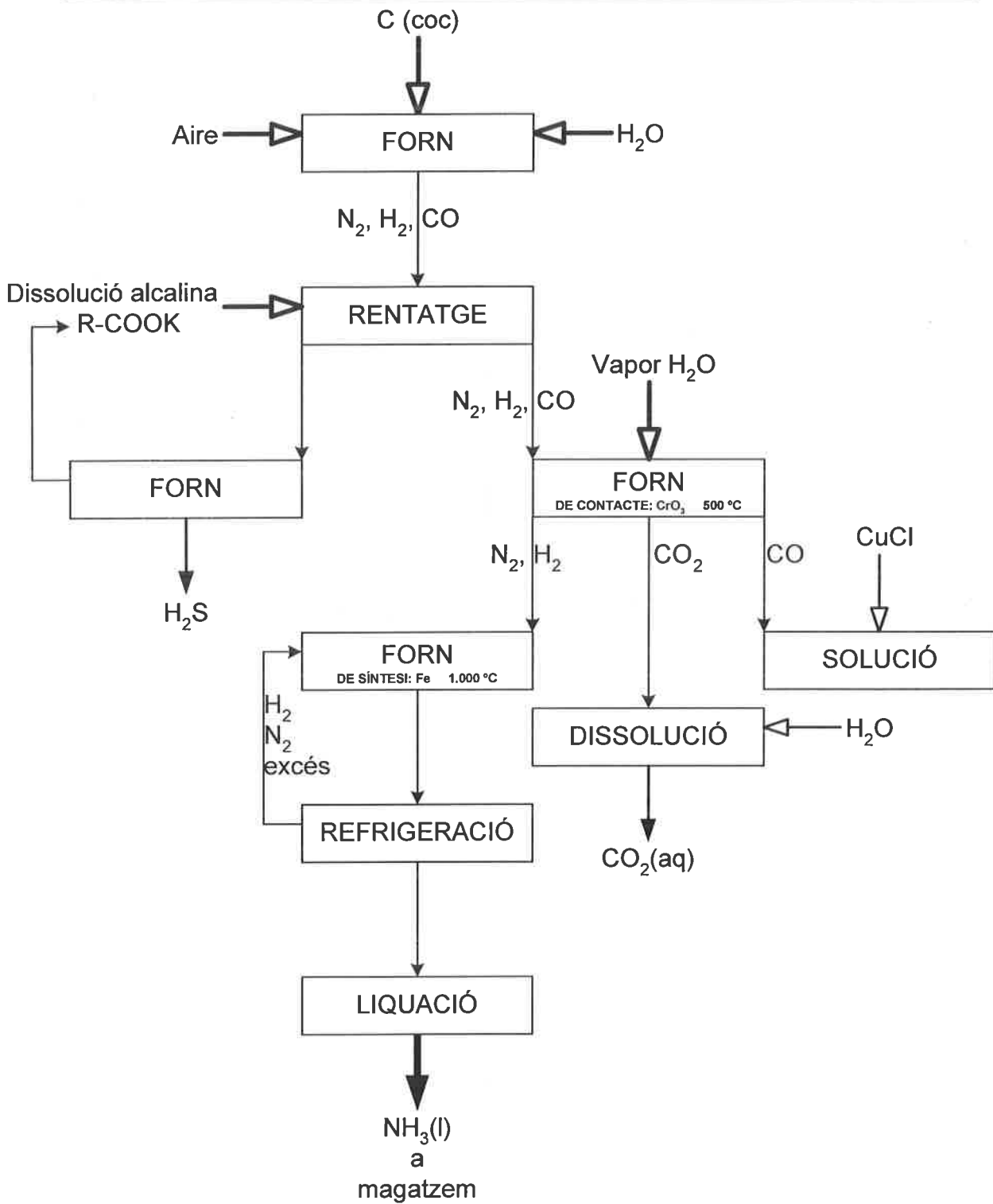


Fig. 3.7. Diagrama de blocs per a la síntesi de l'amoniac pel mètode de Haber i Bosch.

En el món dels fertilitzants hi destaquen diverses sals derivades de l'amoniac, com ara:

Nitrat d'amoni: NH_4NO_3

Sulfat d'amoni: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Ortofosfat d'amoni: $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

L'amoníac té una temperatura d'ebullició de $-33,35\text{ °C}$ i una temperatura de fusió de -77 °C , la seva temperatura crítica és de 133 °C . La seva solubilitat en aigua és del $33,1\%$ p/v a la temperatura de 20 °C , malgrat això la concentració comercial és del 25% . S'ha de tenir en compte que la dissolució de l'amoníac a l'aigua és molt energètica de l'ordre de $2,18\text{ kJ/g}$ d'amoníac.

El límit d'inflamabilitat en aire és entre el 16 i el 25% v/v, mentre que amb l'oxigen és entre 15 i 79% , malgrat això la seva temperatura d'ignició és molt alta d'uns 650 °C .

És detectable per la majoria d'humans en concentracions d'una ppm p/v en aire degut a la seva olor característica.

Els metalls alcalins i alcalinoterris (amb l'excepció del beril·li) es dissolen en amoníac, encara que el magnesi hi és poc soluble. Iode, sofre i fòsfor també hi són solubles.

L'amoníac ataca el Cu en presència d'oxigen. Solubilitza i reacciona amb molts elements i compostos.

A temperatures elevades, de l'ordre de 500 °C es descomposa, però amb la utilització de catalitzadors podem reduir la temperatura de descomposició fins als 300 °C .

S'oxida a nitrogen i aigua per l'acció d'òxids metàl·lics com l'òxid de coure (II), CuO, i els oxidants enèrgics com el permanganat de potassi: KMnO_4



Totes aquestes propietats i aplicacions de l'amoníac ens indiquen la seva importància en el món industrial i justifiquen la seva producció i transport de forma massiva.

3.3.4. BIBLIOGRAFIA

- AUSTIN, George, T. **Manual de procesos químicos en la industria** (1a ed. en castellà, 5a ed. en anglès.). McGraw-Hill. Mèxic, 1992.
- ASIMOV, Isaac. **Breve historia de la química**. Col·lecció El libro de bolsillo (580). Alianza Editorial. Madrid, 1985.
- BABOR, J.; IBARZ, J. **Química General Moderna**. Manuel Marín y Cía. Barcelona, 1970.
- DÍAZ, M. **Processos de fabricació aplicats al laboratori docent**. ICE UAB - IES Pompeu Fabra (Badalona). Badalona, 1998.
- DÍAZ, M. VILLALOBOS, M. **Obtenció de bases inorgàniques**. IES - SEP Escola del Treball. Barcelona, 2002
- COTTON, B. AILBERT, F. WILKINSON, G. **Química inorgànica avanzada**. Limusa Wiley. Mèxic, 1973.
- COSTA, J. et al. **Curso de Química Técnica**. Ed. Reverté. Barcelona, 1988.
- GARCÍA, L, J. **Presente y futuro de la industria cloro-álcali**. Química e Industria, (521) 13-22. (junio 2001).
- HUMBERT - DROZ, A &. **Le grand atlas de la mer**. Encyclopaedia universalis France S.A et Albin Michel. Londres, 1983.
- KIRK - OTHMER. **Enciclopedia de tecnologia química**. Limusa, Noriega editores. Mèxic, 1998.
- SANJUAN, F. FERRER, F. Ediciones Don Bosco. Barcelona.
- (1976). **Técnicas de expresión gráfica 1.2** Rama química.
 - (1978). **Técnicas de expresión gráfica 2.2** Rama química.
 - (1979). **Técnicas de expresión gráfica 2.3** Rama química.
 - (1980). **Procesos químicos industriales 2.3** Rama química.
- TEGEDER, F. MAYER, L. **Métodos de la industria química, 1, inorgànica**. Ed. Reverté. Barcelona, 1980.
- VIAN, A. OCON, J. **Elementos de ingeniería química**. Ed. Aguilar. Madrid, 1979 (n'hi ha una edició més recent).
- VILLALOBOS, M. **Obtenció de sosa caustica**. PNT 8U2N1P1/2008/2. Barcelona: IES - SEP Escola del Treball. Barcelona, 2008.
- WOJTKOWIAK, B. **Historia de la química**. Acribia. Zaragoza, 1986.

3.4. El refinat del petroli. FNBpetroli / 2011/v1

El gas natural i el petroli cru són les matèries primeres de la indústria del petroli. Si en el cas del petroli cru l'increment anual en l'extracció ha estat entre un 2 i un 3%, en els darrers 10 anys, en el cas del gas natural l'increment ha estat de més del doble, per la substitució, quan no tancament, de moltes centrals tèrmiques, que consumeixen d'altres combustibles, per les noves de cicle combinat que consumeixen gas natural.

3.4.1. El gas natural

La seva principal utilització és com combustible sigui a les tèrmiques, a les indústries o a les llars. Els intents per utilitzar-lo per a combustible en mitjans de transport, són molt puntuals i fan que la seva importància actual sigui irrellevant, malgrat les seves campanyes publicitàries.

Si el gas natural en origen té una composició molt variada, que depèn de la zona d'extracció, el de consum és pràcticament metà, en un 85% mínim, i età en un 5%. A la següent taula, figura 3.8, podem observar les variacions en la composició en condicions d'extracció del gas natural, sols s'esmenten aquells components que poden arribar al 1% v/v.

Component	Fórmula	T ^a ebullició en °C (1atm)	Variació % v/v	
			Mínim	Màxim
Metà	CH ₄	-161,5	55,00	98
Età	CH ₃ -CH ₃	-88,6	0,10	20
Propà	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	-42,0	0,05	12
n-butà	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-0,5	0,05	3
Isobutà	(CH ₃) ₃ -CH	-11,7	0,02	2
Diòxid de caroni	CO ₂	-78,5(sublima)	0,20	30
Sulfur d'hidrogen	H ₂ S	-60,2	ppm	28
Heli	He	-268,9	ppm	4

Fig. 3.8 Taula de composició del gas natural en origen.

Avui en dia l'extracció de gas natural encara no supera l'extracció de petroli cru, en milions de barril diaris equivalents de petroli, però com es pot deduir de la taula, figura 3.9, en dos decennis es pot acostar substancialment.

Període	2008		2010		2020		2030		Anual Δ %
	MBEPD	%	MBEPD	%	MBEPD	%	MBEPD	%	
Petroli	80,9	35,7	80,4	35,0	89,9	32,7	97,6	30,2	0,9
Carbó	64,8	28,6	66,2	28,8	80,1	29,2	92,1	28,5	1,6
Gas	52,4	22,7	52,1	22,7	64,5	23,5	79,1	24,5	2,0
Nuclear	14,4	6,3	14,7	6,4	16,9	6,2	20,7	6,2	1,7
Hidràulica	5,5	2,4	5,8	2,5	7,3	2,7	9,0	2,7	2,3
Biomasa	8,6	3,8	9,2	4,0	12,9	4,7	17,5	4,7	3,3
Altres renovables	1,3	0,6	1,5	0,7	3,2	1,2	6,8	1,2	7,8
TOTALS	226,8	100	229,9	100	274,8	100	322,9	100	1,6

Fig. 3.9. Taula de previsions del consum d'energia primària. Taula realitzada en base a la documentació de la OPEC (veure bibliografia).

MBEPD = milions de barrils de petroli equivalent diaris

Increment anual (Δ %) és refereix al període 2008 – 2030

Com a mostra de la importància creixent del gas natural podem visualitzar la xarxa d'Enagas, que amb Gas Natural, són les dues principals empreses gasistes del país, veure fig. 3.10.

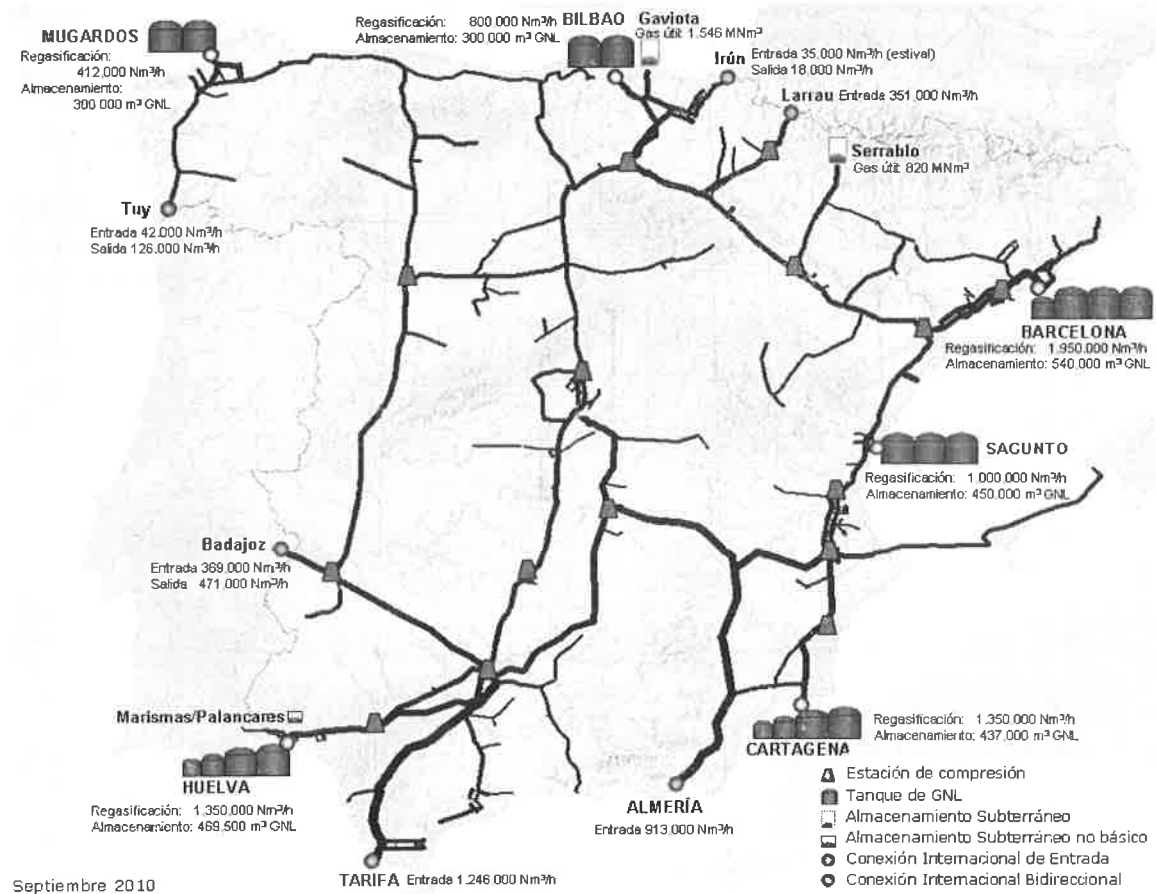


Fig. 3.10. Xarxa de distribució de gas natural, segons la informació extreta de la pàgina web d'Enagas (veure bibliografia).

El transport del gas natural es realitza majoritàriament per canonades, en forma de gas, o en forma líquida, GNL o LNG (en anglès), en aquest cas en general per via marítima, amb vaixells especials, com el que es mostra a la figura 3.11, que poden superar els 350 metres d'eslora i transportar volums, equivalents, superiors als 0,25 Hm³.



Fig. 3.11. Vista del moll d'inflamables de Barcelona, terminal d'Enagas, es pot veure un vaixell de GNL (Foto de l'autor el 9/2007).

Les notables diferències entre reserves, producció i consum, veure figura 3.12, fan que el transport de gas natural, conjuntament amb el de productes petrolífers siguin de gran importància en el món actual.

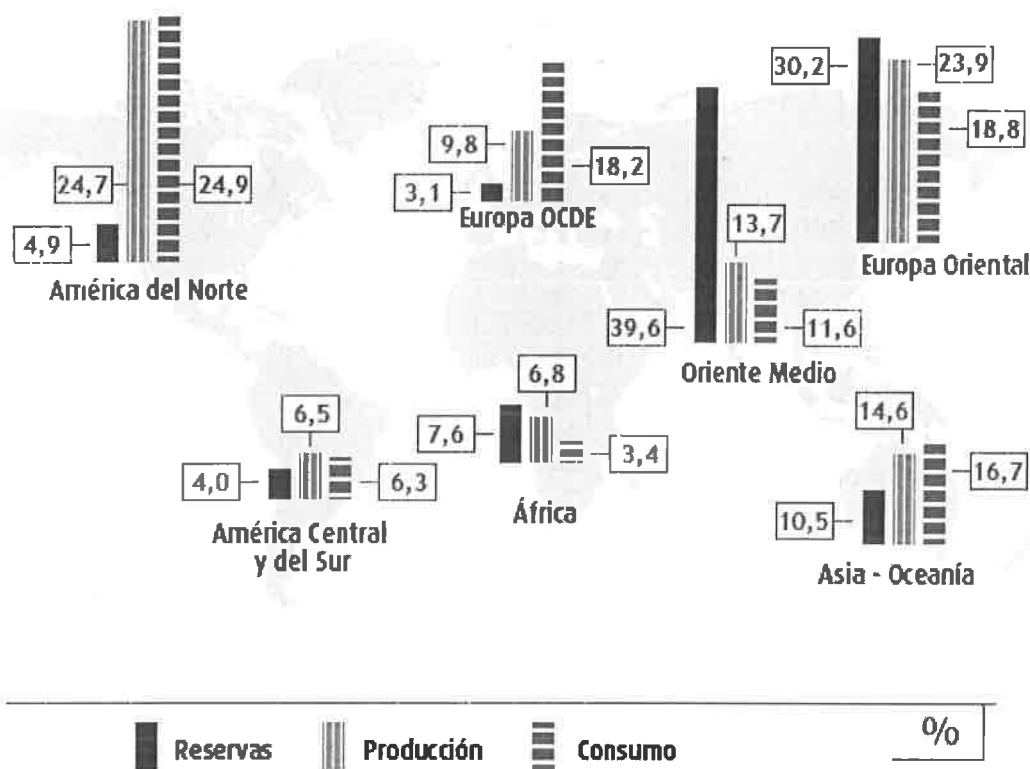


Fig. 3.12. Reserves, producció i consum de gas natural en el 2010, segons la informació de Sedigas i Enagas (extreta de la pàgina web d'Enagas, veure la bibliografia).

3.4.2. La sèrie homologa dels alcans

Malgrat el gas natural, i encara més el petroli cru, tenen una composició molt variada, cal conèixer les propietats dels seus principals components: els alcans.

Si com ja hem vist en el gas natural els alcans de cadena lineal no ramificats són els més importants, ja sigui per riquesa, ja sigui per interès econòmic, en el cas del petroli cru no solen superar el 40% en p/p, perquè la quantitat de productes que els acompanyen és molt elevada, així hi trobem gran quantitat d'altres hidrocarburs com ara: alcans ramificats, alquens, alquins, hidrocarburs cíclics, hidrocarburs aromàtics, així com, en menor quantitat, compostos orgànics oxigenats, nitrogenats i sofrats.

Per la seva importància i per entendre els sistemes utilitzats per la separació fraccionada dels components del petroli cru, s'adjunta la taula de propietats dels n-alcans a pressió d'una atmosfera, veure la taula de la figura 3.13.

Cal recordar que els alcans ramificats solen tenir punts d'ebullició i fusió inferiors als seus homòlegs n-alcans. Recordem també l'apriorisme: similar dissolt a similar, en aquest cas els hidrocarburs solen ser excel·lents dissolvents d'altres hidrocarburs. Com es pot veure la temperatura d'ebullició i de fusió estan molt relacionades a la llargada de la cadena, veure figura 3.14. Així els 4 primers membres de la sèrie són gasos a temperatura ambient, 25 °C, i fins el n-heptadecà, són líquids a la mateixa temperatura, a partir del n-octadecà són sòlids o més aviat, en molts casos, semisòlids.

Hidrocarbur	nº de C	PM	T ^a d'ebullició	T ^a fusió
metà	1	16,04	-161,5	-182,0
età	2	30,07	-88,6	-183,3
propà	3	44,09	-42,0	-189,7
n-butà	4	58,10	-0,5	-138,4
n-pentà	5	72,15	36,0	-130,0
n-hexà	6	86,17	68,7	-95,0
n-heptà	7	100,20	98,4	-90,6
n-octà	8	114,23	125,6	-56,8
n-nonà	9	128,26	150,8	-51,0
n-decà	10	142,28	174,1	-29,7
n-undecà	11	156,31	196,8	-25,6
n-dodecà	12	170,34	216,3	-9,6
n-tridecà	13	184,37	235,4	-5,5
n-tetradecà	14	198,39	253,7	5,9
n-pentadecà	15	212,42	270,6	10,0
n-hexadecà	16	226,45	287,2	18,2
n-heptadecà	17	240,47	301,8	22,0
n-octadecà	18	254,50	316,1	28,2
n-nonadeca	19	268,53	327,9	32,1
n-eicosà	20	282,55	343,2	36,8
n-heneicosà	21	296,58	356,5	40,5
n-docosà	22	310,61	368,6	44,4

Fig. 3.13. La sèrie homòloga dels n-alcans i algunes de les seves propietats.

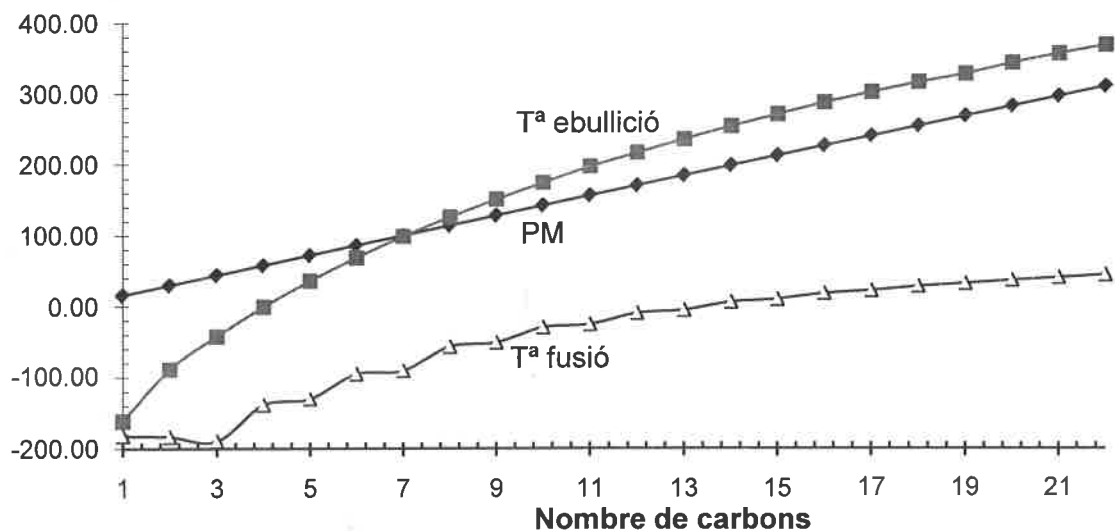


Fig. 3.14. Relació entre el pes molecular, les temperatures d'ebullició i de fusió, dels n-alcans, amb la llargada de la cadena.

3.4.3. El petroli cru

A partir de la matèria orgànica, fitoplàncton, zooplàncton, etc., per diversos processos geològics relacionats amb els sediments i els moviments tectònics i orogènics, s'han creat una sèrie de dipòsits on s'agrupa el petroli.

Els processos de la formació del petroli es poden resumir en les següents etapes:

I. Diagènesi: transformació de la matèria orgànica en *querogen*.

En el procés es produeix l'alliberament de H_2O , CH_4 , CO_2 , i compostos nitrogenats volàtils (N_2 , NH_3 , etc.).



II. Catagènesi: maduració del querogen i formació de petroli cru i gas.

En el procés es produeix l'alliberament de O_2 i H_2 .



III. Metagènesi: sobremaduració del querogen i formació de grafit i d'altres carbons.

En el procés es produeix l'alliberament de H_2 .



La següent taula, figura 3.15, ens mostra la composició elemental del petroli.

Element	Variació % p/p	
	Mínim	Màxim
Carboni	80,0	85,0
Hidrogen	10,0	12,0
Oxigen + sofre + nitrogen	2,0	3,0
Altres	0,1	1,0

Fig 3.15. Principals elements que componen el petroli cru.

Per l'acumulació del petroli en els jaciments explotables s'han d'acomplir una sèrie de regles:

I. Ha d'existir una roca permeable de forma que, sota pressió, el petroli es pugui moure via els porus microscòpics de la roca.

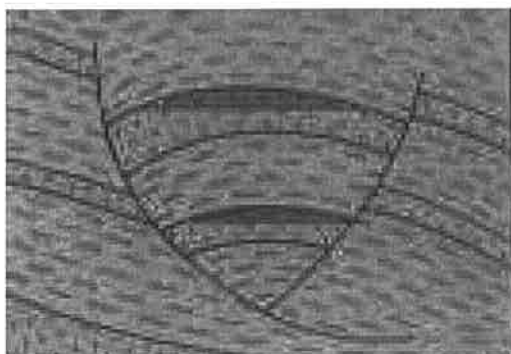


Fig 3.16. Borsa de petroli. Esquema: G Arnó.

II. Ha d'existir una roca impermeable que eviti la fuga del petroli i el gas cap a la superfície.

III. El jaciment ha de comportar-se com una trampa, que eviti els desplaçaments laterals i en conseqüència que eviti la fuga dels hidrocarburs que hi conté. D'aquesta forma es forma un borsa de petroli, tal com es pot veure a la figura 3.16.

IV. Ha d'existir suficient material orgànic, a l'inici, perquè es converteixi, gràcies a la pressió i la temperatura, en petroli.

La qualitat del petroli, de forma genèrica, se sol classificar en funció de les corbes de destil·lació, TBP de l'anglès "*true boiling point*", i de la seva densitat.

Aquesta forma de classificar dóna una gran importància a la fracció en benzina (la de major valor en el mercat), que se n'extreu del petroli cru, expressada en % v/v

A la següent taula, figura 3.17, podem observar la densitat API (paràmetre de l'Institut Americà del Petroli) i la benzina que es pot arribar a extreure

Qualitat	Densitat g/cm ³	% v/v en benzina	Exemples (tipus)
Extrapessat	> 1,0	< 10	Orinoco (Veneçuela)
Pesat	1,0 – 0,92	10,0 – 22,3	Maracaibo (Veneçuela)
Mitjans	0,92 – 0,87	22,3 – 31,1	Girasol (Angola), Iran Heavy
Lleugers	0,87 – 0,83	31,1 – 39,0	Brent, Arabian Ligh, West Texas
Superlleugers	< 0,83	> 39	Olmecca (Mèxic)

Fig 3.17. Qualitats del petroli cru i exemples de jaciments.

Una àmplia normativa regula la qualitat del petroli, perquè d'ella depèn les seves possibilitats econòmiques i de mercat.

És de sobre coneguda la importància de petroli per a les societats modernes, sols podem citar algunes xifres, per al 2011 per remarcar-les

.- Cada barril de petroli USA té uns 159 L. L'explotació mundial serà propera als 90 milions de barrils diaris, MBbID. En 1985 l'explotació mundial era de 60 MBbID. El comerç global serà d'uns 82 milions de barrils diaris en el 2011. En el 1985 era d'uns 56 MBbID. La diferència entre les xifres d'extracció i de comerç es deuen a que la mateixa extracció consumeix una part del cru, a les pèrdues per volatilització, per fuites, per furts (molt importants a determinades zones com Nigèria, Txetxènia, Iraq, etc.) i finalment per sabotatges així com el que podríem denominar per "comptabilitat creativa". En general les xifres que es publiquen solen ser estimacions del comerç global, més que d'explotació real.

.- Els principals països productors seran, per aquest ordre, Rússia, Aràbia Saudí i USA, amb uns 10 MBbID aproximadament, Iran amb més de 4 MBbID, Veneçuela amb uns 3,5. El conjunt de l'OPEP produirà més de 30 MBbID, la seva importància, però, és que exporta uns 26 MBbID.

.- Els principals consumidors seran USA, amb uns 19 MBbID, la UE amb uns 15, Xina amb quasi 9 MBbID, Rússia i el conjunt de les seves ex-repúbliques asiàtiques amb uns 7 MBbID (uns 4 consumits per Rússia), Japó amb uns 5MBbID, Alemanya amb menys de 3 MBbID. Espanya consumirà 1 MBbID, mentre que França, Anglaterra i Itàlia estaran entre 1,5 i 2 MBbID.

.- El primer exportador mundial serà Aràbia Saudí, amb prop de 9 MBbID, dels 26 que exportarà la OPEP, és el país que a la pràctica té més capacitat de fixar el preu mundial del petroli.

Rússia és el segon gran exportador, amb una mica més de 5 MBbID, Noruega el tercer amb més de 3 MBbID, Veneçuela i l'Iran i amb quasi 2,5 MBbID són el quart i cinquè país respectivament i els Emirats Àrabs, Iraq, Nigèria, Kuwait, Mèxic, més o menys per aquest ordre, amb una exportació de entre 2,3 a 1,6 MBbID completaran la resta dels 10 països més exportadors de petroli (ells sols totalitzen el 85% de les exportacions).

.- L'increment del consum es concentra en els països en vies de desenvolupament, sobre tot a la Xina, la Índia, i alguns països àrabs, que experimenten un fort creixement. En canvi els països desenvolupats tenen una certa tendència a substituir-lo per altres fonts d'energia, sobre tot per gas natural i energies renovables per tal de complir els requisits de Kyoto. Per al 2011 es preveu un augment proper al 2% degut, a parts iguals, per la superació de la crisi i el consum dels països emergents. El carbó i el petroli són els principals causants de l'efecte hivernacle.

.- El petrolier típic modern, amb doble casc i planta de tractament, pot transportar aproximadament un milió de barrils, com en general té una rotació d'un mes, en pot transportar 12 milions de barrils a l'any, això significa que es necessiten uns mil petroliers mundials, de dimensions varies, per assegurar l'abastament de cru, i un miler més per assegurar-ne el de derivats directes del petroli.

.- Els flets estan augmentant després d'una gran davallada al final del 2008 i tot el 2009. Havien augmentat una mica més del 10% en el període 2003 – 2008 (en realitat al començament del 2008 s'havien doblat, per enfonsar-se a una tercera part a finals del 2008). El preu del barril de cru ha fluctuat molt des de quasi 145 dòlars al juliol de 2008 (va arribar a multiplicar-se per 5 al juliol del 2008, respecte dels preus de 2002) fins als actuals 85 – 100 dòlars de febrer de 2011.

3.4.4. Processos industrials

3.4.4.1. Decantació. Dessalat electrostàtic

3.4.4.2. Destil·lació fraccionada del petroli

La destil·lació fraccionada és el procés més important industrialment que utilitza la tècnica de la rectificació. En aquesta tècnica es pretén el fraccionament del petroli en diverses barreges, anomenades fraccions, que destil·len dins d'una zona de temperatures determinades.

La pràctica es duu a terme en grans complexes, anomenats refineries de petroli, que poden processar entre 0,1 i 0,8 MBbID i tenen al seu voltant un enorme conjunt d'altres plantes químiques i d'energia que aprofiten la sinergia de la proximitat amb la refineria, així com un complex entramat de pantalans, instal·lacions portuàries, parcs de vies fèrries, autopistes, carreteres, etc.

Un gran complex petroquímic amb una refineria base de 0,7 MBbID, un port adient, i un àrea de bon desenvolupament industrial al seu voltant, ocupa uns 100 km² (Barcelona té una mica més de 90 km²), i dona uns 100.000 llocs de treball entre els directes i els indirectes. Aquestes xifres poden donar una idea de la seva magnitud. A Espanya les refineries són d'entre 0,1 i 0,3 MBbID.

El petroli cru, extret dels pous petrolífers, s'escalfa abans d'entrar a la torre de rectificació i, un cop dins d'aquesta, separa les diferents fraccions profitables, tal com es mostra a la figura 3.18.

La fracció líquida dipositada a cada plat és conduïda al *striper* (recol·lector de fraccions), on, per arrossegament de vapor d'aigua, s'eliminen aquells vapors més volàtils fent-los tornar de nou a la torre de rectificació.

El líquid obtingut a cada dipòsit del *striper* es fa circular per un serpentí que actua, per un costat, com a refrigerant de les fraccions del petroli, i per l'altre, com a calefactor del cru d'entrada, presentant-se el sistema com un veritable recuperador de calor.

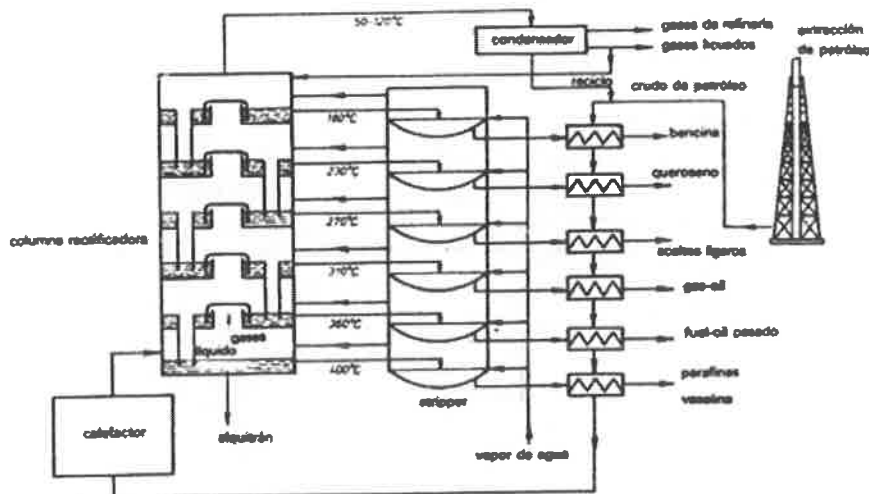


Fig. 3.18. Destil·lació fraccionada del cru. J. Casas Sabata. Técnicas de laboratorio químico. 2.1, p 111.

3.4.4.2.1. Components del fraccionament del petroli:

Es descriu en % v/v, el percentatge aproximat, R, també anomenada raó de recuperació, que es pot extreure d'un cru tipus mitjà.

Gasos de refinaria: Aquests gasos dissolts en el cru o produïts per l'escalfament d'aquests, s'utilitzen per cremar o, transformant-lo, per a gas ciutat. Es compon de CO_2 , N_2 , etc., que tenen poca importància, i d'altres més importants com són el metà, età i derivats insaturats d'aquest darrer. Es tracta d'una fracció de molt baix punt d'ebullició, que està per sota dels $-50\text{ }^\circ\text{C}$.

R = 0,5%

Gasos líquids: Són, en especial, el propà i el butà. S'anomenen GLP (Gasos líquids del petroli). Bàsicament són el propà (punt d'ebullició: $-42,1\text{ }^\circ\text{C}$), el butà (punt d'ebullició: $-0,5\text{ }^\circ\text{C}$) amb petites proporcions d'altres gasos que bullen entre -50 i $0\text{ }^\circ\text{C}$.

R = 1,5%

Benzina: El seu punt d'ebullició oscil·la entre els 0 i els $180\text{ }^\circ\text{C}$. A partir d'aquesta fracció del petroli s'obtenen una gran quantitat de productes, majoritàriament del tipus C5 a C11 lineals. Aquesta fracció, additivada i estabilitzada s'utilitza per a l'automoció. D'aquesta fracció també surten les nafes que serveixen com a matèria prima petroquímica i el símil a l'aiguarràs (*white-spirit*) utilitzat com a dissolvent.

R = 23%

Querosè: El seu punt d'ebullició varia entre 180 i $230\text{ }^\circ\text{C}$ i s'utilitza per calefaccions, làmpades i per a la preparació del combustible per a motors d'aviació. És una fracció rica en components del tipus C11 a C15.

R = 11%

Olis lleugers i gas-oil: Tenen un punt d'ebullició que oscil·la entre 230 i 310 °C, s'utilitza per a motors, lubricants de tipus industrial i calefaccions. És una fracció rica en components del tipus C15 a C18.

R = 23 %

A La figura 3.19 podem veure una típica columna de destil·lació, amb plats, on es recullen les primeres fraccions esmentades.

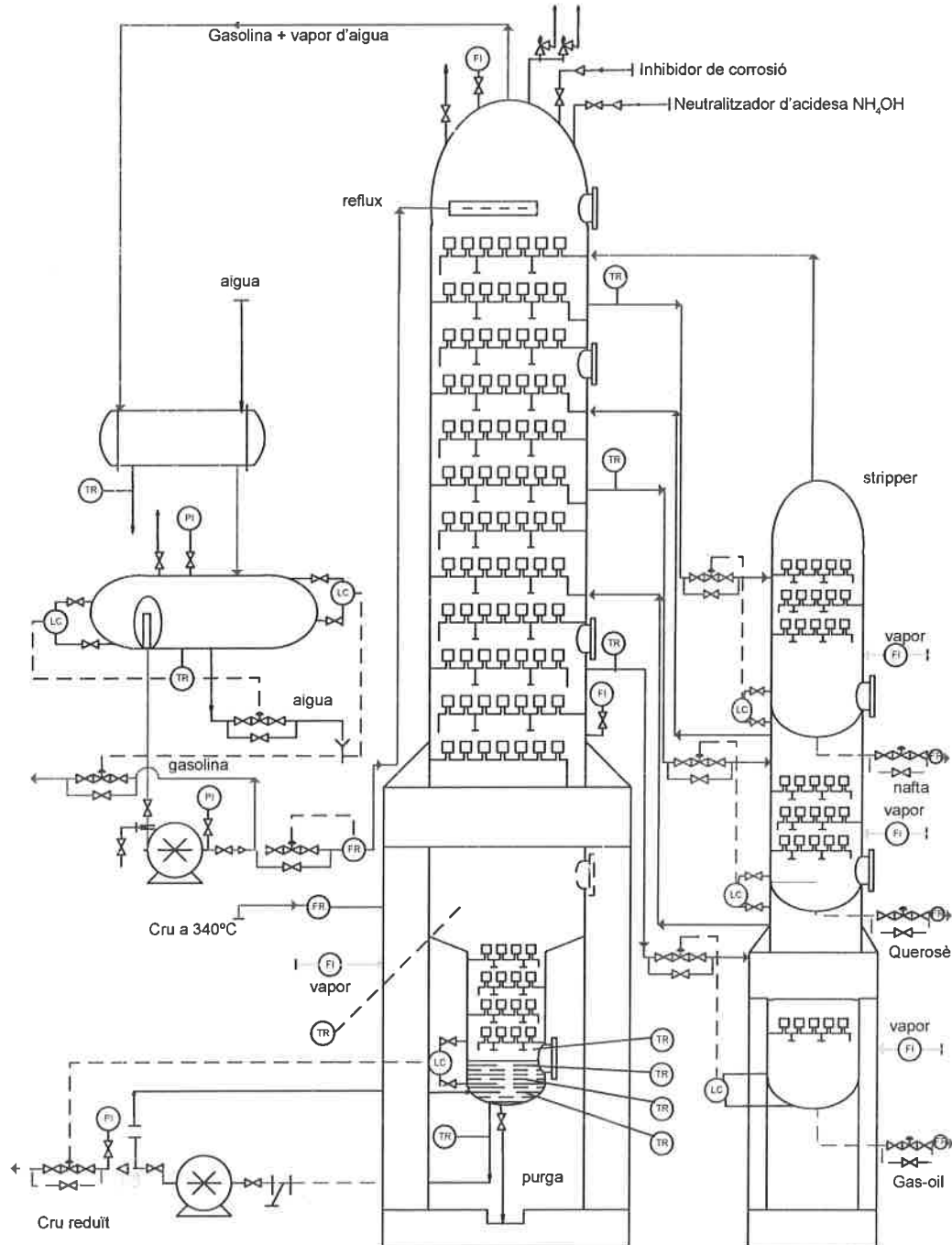


Fig 3.19. Torre de destil·lació del petroli cru per obtenir-ne les fraccions de més valor afegit.

Fuel oil pesat: Té un punt d'ebullició que oscil·la entre 330 i 360 °C, i s'utilitza en les centrals tèrmiques per generar corrent elèctric, fabricació de ciment i motors marins. Un dels inconvenients és el seu elevat contingut en sofre, 1,5 a 2%, que té com conseqüència la seva contaminació atmosfèrica. És una fracció rica en aromàtics, cíclics i components del tipus C18 a C30.

R = 14%

Parafines i vaselines: Són fraccions difícilment de destil·lar, amb un punt d'ebullició al voltant de 380 °C.

S'aplica per la fabricació d'espelmes, líquids termorresistents, cremes i mascaretes de bellesa. És una fracció rica en components del tipus C20 a C39.

R = 13%

Quitrans: d'aspecte sòlid és el subproducte del petroli

S'utilitza com asfalt per la construcció de carreteres i fabricació de cartró alquitranat, tipus Kraft. És una fracció rica en residus carbonosos molt variats i d'alt pes molecular, superiors a C35. A partir d'ell es poden extreure olis asfàtics, que juntament amb el quitrà serveixen per a «asfaltar» vies públiques, realització de cobertes impermeables, etc.

R = 14%

3.4.4.3. Craqueig tèrmic i catalític

Amb el craqueig tèrmic i/o catalític, el que es fa es trenca les molècules d'alt pes molecular que componen les diferents fraccions, així si s'apliquen a les fraccions lleugeres del petroli (entre 50 i 200 °C) s'obtenen molècules més petites de baix pes molecular.

Podem realitzar el procés amb la utilització de temperatures estrictes i catalitzadors adients, d'aquesta forma podem redirigir la reacció a un petit grup de productes majoritaris que després convenientment separats, *refinats*, ens donen productes de puresa elevada, directament utilitzables per la indústria petroquímica i de síntesi orgànica.

Amb el craqueig tèrmic i catalític es procura obtenir productes de més valor afegit a partir de fraccions que en tenen menys valor afegit, d'aquesta forma rendibilitzem al màxim els productes obtinguts.

Moltes vegades els productes de craqueig se serveixen, per canonades, a fàbriques petroquímiques properes especialitzades en la producció d'altres productes, que utilitzen les fraccions de craqueig com a reactius, d'aquesta forma s'obtenen productes intermedis, que a la seva vegada serviran a aquestes darreres plantes químiques o a d'altres per fabricar productes finals, aquests amb tractaments posteriors i el condicionat adient constituïran productes tècnics i de consum.

Com en tots els casos estem parlant de valors elevats de producció, les plantes químiques tenen tendència a situar-se al voltant de les refineries tot constituint veritables polígons de producció química, "*pools*", i grans centres logístics de productes químics i petrolífers, "*hubs*". Com estem parlant de moure gran quantitat de productes hi trobarem en aquests centres una trama considerable de canonades, plantes energètiques, plataformes ferroviàries i de transport per carretera, i com no, en general d'un gran port que serveix per introduir el cru i per extreure la gran quantitat de productes produïts. Un exemple del que aquí s'esmenta és el polígon químic de Tarragona, l'exemple internacional, europeu, seria Rotterdam.

La figura 3.20 ens dóna idea de la importància del craqueig de les fraccions lleugeres per a la indústria química.

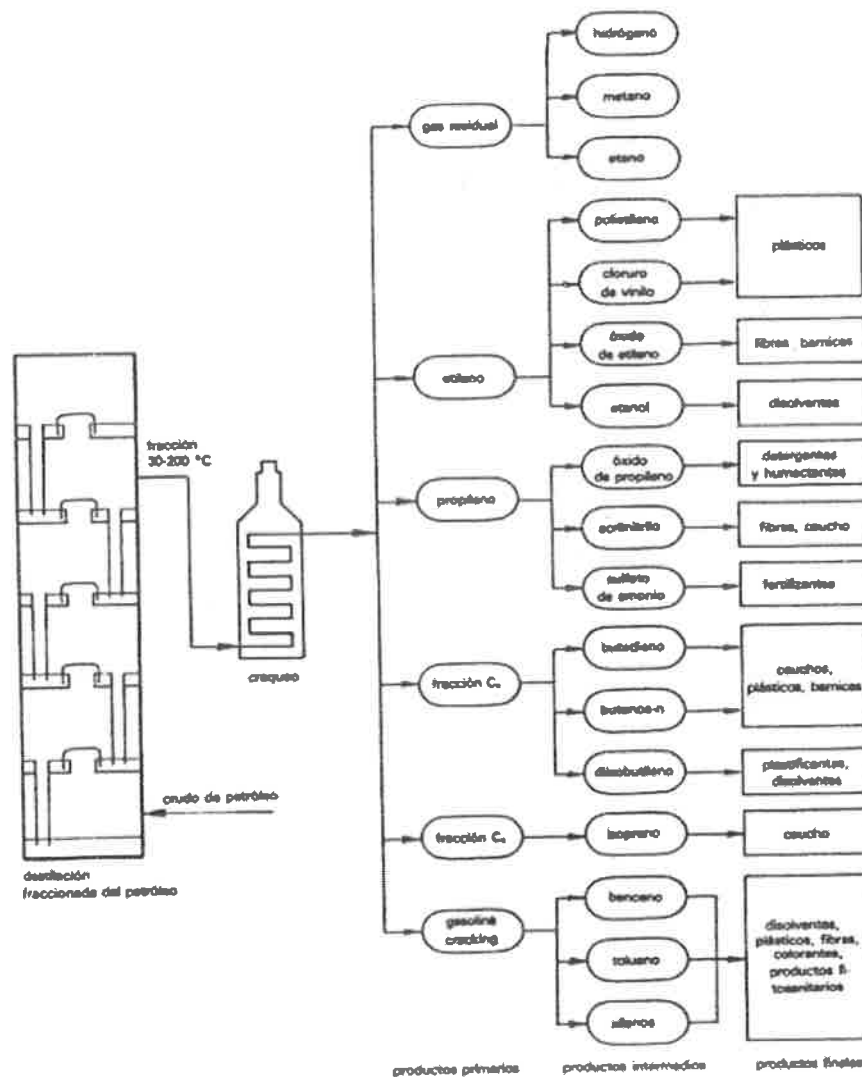


Fig. 3.20. Productes petroquímics. J. Casas Sabata. Técnicas de laboratorio químico. 2.1, p 113.

3.4.4.4. Refinament físic i químic

El craqueig de les fraccions pesades i el refinament químic ajuden a incrementar el percentatge de benzina i d'altres fraccions lleugeres de més valor, d'aquesta forma podem obtenir, a partir d'un cru mitjà, fins a un 40% de fracció benzina, això si a un cost més elevat del que ens sortiria directament per la destil·lació fraccionada. D'aquesta forma obtenim un valor afegit més elevat dels productes de destil·lació.

Els hàbits dels conductors han anat canviant (imposats moltes vegades per la fiscalitat) de forma que les plantes s'han d'adaptar a les demandes del mercat i per aquest motiu es poden produir excessos d'una determinada fracció de destil·lats i en canvi manca de d'altres, això en general provoca uns costos més elevats, perquè les diferents empreses s'han de dirigir a diferents refineries per comprar les fraccions que necessiten, perquè una mateixa refineria és difícil que s'adapti a les necessitats canviant amb la rapidesa que exigeix el mercat actual.

Cal recordar que la fracció benzina no es pot utilitzar directament com a combustible, perquè té un poder antidetonant massa reduït, per als motors de determinada potència, per això s'addicionava abans amb productes com:

Plom tetraetil, compostat per:

63% de plomtetraetil, $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$

26% de dibromur d'etilè, $\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$

9% de diclorur d'etilè, $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$

2% de colorant i diversos additius

Avui aquesta addició ja no es fa, per motius ambientals, i ha estat substituïda per derivats oxigenats com el metil-terbutil-éter, o bé compostos aromàtics, aquest darrers són els utilitzats en el cas de la benzina súper, actual, de 95NO

3.4.5. Termes utilitzats a la indústria petrolífera i del gas natural

La tendència general és la d'utilitzar cada cop més les unitats del S.I., però existeixen moltes d'altres, fonamentalment de cultura anglosaxona, que per la seva importància econòmica persisteixen en l'actualitat.



Aquest és el cas de la unitat de volum emprada en les transaccions econòmiques amb petroli, els famosos barrils (*barrels*) de petroli dels Estats Units (U.S.), figura 3.21, del qual podem observar diferents relacions:

1 barril de petroli U.S. = 158,98284 L = 0,15898284 m³

Figura 3.21. Barril de petroli.

La següent taula realitzada a partir de l'informe de Repsol, per a l'exercici 2004, ens pot orientar amb algunes sigles relacionades amb la indústria del petroli i el gas natural.

1 m³ de gas = 35,3 pies cúbicos de gas

1 m³ de gas = 10 termias

1 BEP = 40 termias

1 TEP = 425 termias

1 tm GNL = 520 termias

1 barril de crudo = 42 galones (*gallons* U.S)

1 barril de crudo = 5,615 pies cúbicos std

1 termia = 100000 btu = 0,03412 kWh

1 termia = 9,478.10⁶ kJ

Termino	Descripción	Termino	Descripción
ADR	American Depositary Receipt	kSCF	Mil pies cúbicos estándar
Bbl	Barril	kt	Mil toneladas
BbID	Barril de petróleo por día	ktA	Mil toneladas por año
BCF	Mil millones de pies cúbicos	m³	Metro cúbico
BCM	Mil millones de metros cúbicos	MBbl	Millón de barriles
BCMA	Mil millones de metros cúbicos por año	MBEP	Millón de barriles equival. petróleo
BEP	Barril equivalente de petróleo	Mm³	Millón de metros cúbicos
BEPD	Barril equivalente de petróleo por día	Mm³D	Millón de metros cúbicos por día
FCC	Fluid Catalytic Cracker	MSCF	Millón de pies cúbicos estándar
GLP	Gas Licuado de Petróleo	MSCFD	Millón de pies ³ estándar por día
GNL	Gas Natural Licuado	MSCFD	Millón de pies ³ estándar por día
GWh	Gigawatios por hora	Mt	Millón de toneladas
kBbl	Mil barriles de petróleo	MTEP	Millón de Tm equival. de petróleo
kBbID	Mil barriles de petróleo por día	MW	Millón de watios
kBEP	Mil barriles de petróleo equival.	OP/SM	Óxido de propileno/Estireno monòmero
kBEPD	Mil barriles de petróleo equivalentes por día	PEAD	Polietileno de alta densidad
kg	Kilogramo	SCF	Pie cúbico estándar
km	Kilómetro	TEP	Tonelada equivalente de petróleo
km²	Kilómetro cuadrado	tm	Tonelada métrica

3.6. Bibliografia

- ARNO, G. **Memòria de les pràctiques per a l'obtenció del CAP**. Tutor M. Villalobos. IES Escola del Treball. Barcelona, 2002
- BRADY, J. E. **Química bàsica**, 2^a edició. Limusa Wiley. México, 1999.
- BROWN, T. L.; LEMAY, E. H. ; BURSTEN, B. E. **Química: la ciencia central**. Prentice Hall Hispanoamericana. México, 2009.
- CASAS, J.M. **Técnicas de laboratorio químico 2.1. Operaciones básicas**. Bruño – Edebé. Barcelona, 1977.
- CHANG, R. **Química**. Mc Graw Hill. México, 2002.
- LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. 72nd edition. CRC Press. USA, 1992.
- PETRUCCI. HARWOOD. HERRING. **Química General**. Prentice Hall. Madrid, 2002.
- RAPPOPORT, Z. **Handbook of tables for organic compound identifications**. 3rd edition. CRC Press. USA, 1976.
- REPSOL. **Anuario 2004**. Repsol YPF. Disponible en format PDF a la web oficial de l'empresa. www.repsol.es Madrid, 2004.
- RUIZ, A.; *et al.* **Química General**. McGraw-Hill. Madrid, 1994.
- SANCHEZ, J. VILLALOBOS, M. **Tractament dels resultats analítics**. Ceysa. Barcelona, 2010.
- SALES, Joaquim. VILARRASA, Jaume. **Introducció a la nomenclatura química (inorgànica i orgànica)**. Eunibar. Barcelona, 1984.
- VILLALOBOS, M. **Pràctiques i temes de l'assignatura de Ciència i tecnologia dels materials**. Facultat de Nàutica de Barcelona. Barcelona, 2009.
- VILLALOBOS, M. **Pràctiques i temes de l'assignatura de Química**. Facultat de Nàutica de Barcelona. Barcelona, 2009.
- WADE, L. G. **Química Orgànica**. 5^a edició. Prentice Hall Hispanoamericana. México, 2004.

Pàgines web:

Per a la part de la producció i consum energètic:

www.opec.org

www.opec.org/opec.web/em/publicationd/340.htm

OPEC. Word oil outlook, 2010. Organization of the petroleum exporting countries, OPEC Secretariat. Austria, 2010.

Document disponible en pdf a:

http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO_2010.pdf

OPEC. Annual Statistical bulletin. Organization of the petroleum exporting countries, OPEC Secretariat. Austria, 2010.

Document disponible en pdf a:

http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/ASB2009.pdf

Pàgina inici d'Enagas: www.enagas.es

http://www.enagas.es/cs/Satellite?pagename=ENAGAS/Page/ENAG_home

Infraestructures en operació:

http://www.enagas.es/cs/Satellite?c=Page&cid=1146233101304&language=es&pagename=ENAGAS%2FPage%2FENAG_pintarContenidoFinal&site=ENAGAS

Distribució de reserves, producció i consum mundial de gas natural (%).

Fuente: Sedigas y elaboración propia de Enagas

http://www.enagas.es/cs/Satellite?cid=1146230941430&language=es&pagename=ENAGAS%2FPage%2FENAG_pintarContenidoFinal

Tema 5. Estats de la matèria. FNBgasos / 2011/v1**5.2. Teoria dels gasos ideals****5.2.1. Llei de Boyle i Mariotte**

Descrita per Robert Boyle en el 1662. Com Edme Mariotte ja havia arribat a la mateixa conclusió, però no la va publicar fins al 1676, a la major part de referències es fa constar com llei de Boyle-Mariotte (sobre tot a aquelles no relacionades directament amb les nacionalitats dels científics esmentats).

Per a una mateixa quantitat de gas i una temperatura constant, el producte de la pressió pel volum, que ocupa un gas, és constant (a l'equació, la constant, s'identifica per la lletra **A**).

$$pV = p'V' = A \quad (\S 5.1)$$

Cal recordar que el concepte de pressió deriva directament de la força que el gas efectua, per unitat de superfície, contra les parets del recipient que el conté. La força l'efectuen les partícules del gas en xocar amb la superfície del recipient. Si la quantitat i temperatura del gas no varia, a menor volum, més xocs hi haurà i, per aquest motiu, més pressió exercirà el gas contra les parets del recipient on es troba.

Recordem les relacions entre les diverses unitats de pressió:

1 atm = 760 mm de Hg = 760 torr (o Torr, en honor a Torricelli)

1 atm = 1033,227 cm de columna d'aigua = 1,01325 bar = 1,033227 kgf/cm²

1 atm = 1,01325 · 10⁵ Pa = 0,101325 MPa = 14,69595 psi

Exemple 1

Sigui un gas, confinat en un èmbol de 4,0 L, que exerceix una pressió de 600,0 Torr contra les parets del recipient. Calculem la pressió si el volum passa a ser de 3 L.

Si la temperatura no varia i apliquem directament l'equació de la Llei de Boyle-Mariotte:

$$p = p'V'/V = 600 \cdot 4/3 = 800 \text{ Torr}$$

5.2.2.- Llei de Charles i Llei de Gay-Lussac**Llei de Charles (1787)**

Per a una pressió i una quantitat de gas, constants, es pot establir que el volum que ocupa el gas és directament proporcional a la temperatura a la que es troba (a l'equació, la constant de proporcionalitat, s'identifica per la lletra **k**).

$$V = k(t + 273) \quad \text{per a } t \text{ en } ^\circ\text{C} \quad (\S 5.2)$$

Arran de la definició de la temperatura absoluta en graus Kelvin (finals s/XIX), aquesta equació es pot escriure com:

$$V/T = V'/T' = k \quad \text{per a } T \text{ en } K \quad (\S 5.3)$$

Exemple 2

En un èmbol hi ha 2,50 L d'un gas a la temperatura de 25 °C (298 K), si la quantitat i pressió del gas es mantenen constats, calculem el volum que ocuparia a 10 °C (283 K).

Si apliquem l'equació de la Llei, tot utilitzant temperatures absolutes:

$$V = 2,5 \times 283 / 298 = 2,37 \text{ L}$$

Llei de Gay-Lussac

Per a un volum i una quantitat de gas, constants, es pot establir que el quocient entre la pressió i la temperatura d'un gas és constant:

$$p/T = p'/T' = k' \quad \text{per a T en K} \quad (\S 5.4)$$

Exemple 3

Per a un volum i quantitat constants d'un gas que a la temperatura de 25 °C (298 K) realitza una pressió de 970 Torrs, contra les parets del recipient que el conté. Calculem la temperatura, en K, necessària si volem que el gas realitzi a una pressió de 760 Torr.

$$T = 760 \times 298 / 970 = 233,5 \text{ K}$$

5.2.3. Llei combinada

Si combinem les lleis anteriors:

$$pV/T = p'V'/T' = \alpha \quad (\S 5.5)$$

On α és la constant de les operacions algebraiques indicades a l'equació.

$$pV = \alpha T \quad (\S 5.6)$$

5.2.4. Principi d'Avogadro

Volums iguals de qualsevol gas, en les mateixes condicions, contenen el mateix nombre de partícules

El nombre de partícules (molècules, però també àtoms) en un volum molar és:

$$6,023 \cdot 10^{23}$$

5.2.5. Equació general dels gasos ideals o "perfectes"

Amb la llei combinada i amb el principi d'Avogadro hi trobem una equació general, anomenada equació d'estat. Si hi ha a grams de gas, de massa molecular M , hi podem posar:

$$pV = nRT \quad \text{com } n = a/M \quad \text{es dedueix: } pV = a/MRT \quad (\S 5.7)$$

R és la constant universal dels gasos ideals.

$R = 0,082 \text{ atm.L/K.mol}$ → si utilitzem les unitats següents:

P en atm V en L n en mol T en K a en g M en g/mol

$R = 8,31441 \text{ J/K.mol}$ → si utilitzem les unitats del S.I.

En condicions normals ($p = 1 \text{ atm}$ i $T = 273 \text{ K}$) un mol de qualsevol gas ocupa 22,4 L

Cal recordar la forma en que es troben els gasos en estat natural així:

$H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2, P_4$ (parcialment dissociat en P_2 per damunt de 800 °C)

En canvi en els gasos nobles els trobem de forma elemental, és a dir com:

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn,.

En molts casos la forma en que es troben els gasos es complexa, és el cas de:

S, Se, Te, As, Sb, etc.

Exemple 4

Calculem la pressió realitzada per 0,35 mols de gas clor que es troben dins d'un recipient tancat de 1,5 L a la temperatura de 27 °C (300 K):

Per aplicació directa de les equacions:

$$p = 0,35 \times 0,082 \times 300 / 1,5 = 5,74 \text{ atm}$$

5.2.6. Lleis de Dalton de les pressions parcials

Les lleis de Dalton (1801) les poden resumir com:

Per a un conjunt de gasos, amb pressions parcials p_1, p_2, p_3, \dots

I amb fraccions molars: X_1, X_2, X_3, \dots

La pressió total, p_t , és la suma de totes les pressions parcials dels respectius gasos:

$$p_t = \sum p_i \quad (\S 5.8)$$

La pressió parcial, de qualsevol dels gasos, es pot calcular amb el producte de la pressió total, del conjunt dels gasos, per la fracció molar del gas en qüestió:

$$p_i = X_i p \quad (\S 5.9)$$

Exemple 5

En un recipient tancat, de 55 L de capacitat, hi tenim oxigen i 14,8 g de n-butanol, gas, a la temperatura de 137 °C, de forma que la pressió total és de 743 Torr. Es demana:

Quina quantitat d'oxigen, expressada en grams, hi ha dins del recipient. Suposar en tots els casos comportament de gas ideal

Dades MA: C = 12 H = 1 O = 16

(Pregunta 1a, 1FNB106p, de 11/XI/2005)

Com veiem hi ha dos components: O₂ i CH₃ – CH₂ – CH₂ – CH₂ OH (C₄H₁₀O)

Com la MM de l'O₂ és 32 g

I la del n-butanol: (4x2) + (10x1) + (1x16) = 74

Vol dir que els mols de n-butanol que hi tenim són:

$$n_b = 14,8 \text{ g} / (74 \text{ g/mol}) = 0,2 \text{ mols}$$

Com suposem gasos ideals, els mols totals es poden calcular per:

Com (743/760) atm = p_t

T = 273 + 137 = 410 K

$$p_t \cdot V_t = n_t RT$$

$$V_t = 55 \text{ L}$$

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

$$\text{Obtenim } n_f = p_t V_t / RT = (743/760) \times 55 / (0,082 \times 410) \text{ mols}$$

$$n_f = 1,5993 \text{ que podem considerar com } n_f \cong 1,6 \text{ mols}$$

Així com: $n_f = n_{O_2} + n_b$

$$n_{O_2} = n_f - n_b = 1,6 - 0,2 \cong 1,4 \text{ mols}$$

La massa d'oxigen serà $1,4 \times 32 \cong 44,8 \text{ g}$

5.2.6.1. El vapor d'aigua i la humitat ambiental

En moltes mesures de pressió atmosfèrica és inevitable la presència d'aigua en fase vapor, que anomenem humitat ambiental. És obvi que aquesta humitat s'ha de prendre en compte.

L'aigua ambiental ve caracteritzada per una pressió de saturació, que varia en funció de la temperatura. Aquesta pressió és la màxima pressió, que el vapor d'aigua, pot assolir en un ambient concret.

Pressió de saturació del vapor d'aigua mesurada en Torr

T en °C	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9
-20	0,77	0,85	0,94	1,03	1,13	1,24	1,36	1,49	1,63	1,78
-10	1,95	2,13	2,32	2,53	2,76	3,01	3,28	3,57	3,88	4,22
0	4,59	4,93	5,29	5,68	6,1	6,54	7,01	7,51	8,05	8,61
10	9,21	9,84	10,52	11,23	11,99	12,79	13,63	14,53	15,48	16,48
20	17,54	18,65	19,83	21,07	22,38	23,76	25,21	26,74	28,35	30,04
30	31,84	33,72	35,69	37,75	39,93	42,2	44,59	47,1	49,73	52,48
40	55,37	58,38	61,55	64,85	68,31	71,93	75,71	79,66	83,79	88,09
50	92,59	97,28	10,18	107,28	112,6	118,15	123,92	129,94	136,2	142,72

Així sí utilitzem la taula anterior:

ps a - 18 °C, (-20 + 2), és 0,94 Torr

ps a + 28 °C, (+20 + 8), és 28,35 Torr

La humitat relativa, Hr, a una temperatura determinada, es pot considerar com:

Hr = Grams d'aigua a l'ambient / Grams d'aigua a l'ambient en condicions de saturació

També la podem considerar com:

Hr = pressió del vapor d'aigua en condicions ambientals / pressió de saturació

$$Hr = p_v/p_s \quad (§5.10)$$

En general s'expressa en tant per cent, %Hr, per aquest motiu sols ens manca multiplicar per 100 les expressions anteriors, així per exemple:

$$\% Hr = 100p_v/p_s \quad (§5.11)$$

Exemple 6

Si en un recipient de 250 cm³ de capacitat, a la temperatura de 37 °C, hi tenim nitrogen saturat en un 80% d'humitat a la pressió total de 780 Torr.

Es demana calcular la quantitat de nitrogen, expressada en grams, que hi ha dins del recipient, si sabem que la pressió de saturació del vapor d'aigua a la temperatura esmentada és de 52 Torr. Dades: MA N = 14

(Pregunta 1b, 1FNB304p, de 22/IV/2004)

La p_v serà: 52x0,8 = 41,6 Torr

p_{N₂} = 780 - 41,6 = 734,8 Torr

Si apliquem pV = aRT/M com T = 273 + 37 = 310 K

Si utilitzem les unitats correctes:

a = (734,8/760)x(0,250x28/0,082x310) = 0,2675 g

5.2.7. Gasos reals

L'equació dels gasos ideals sols es pot considerar com una primera aproximació per al càlcul de les seves variables, el cert és que l'aproximació sols es vàlida, per a determinats gasos, en un interval de pressions i temperatures properes a les de les condicions normals, però és la única que pretén ser "Universal", sense aconseguir-ho.

En molts casos el comportament d'un gas concret i les equacions dels gasos reals difereixen d'una forma extraordinària, per exemple en el cas de l'amoníac i l'etè les coincidències són pràcticament inexistentes. En el cas contrari hi trobem l'hidrogen i el nitrogen que "segueixen" les equacions, això sí, en un interval de condicions properes a les normals.

Per aquest motiu existeixen tot un seguit d'equacions que, en diferent grau d'aproximació, intenten ser vàlides per a les condicions reals, per aquest motiu al conjunt d'aquestes equacions se les denomina com equacions dels gasos reals.

Aquestes equacions es poden descriure com "particulars", perquè, malgrat es descriuen com una sola equació, estan afectades per constants que són particulars de cada gas.

Les equacions dels gasos reals tenen una complexa aplicació de les lleis de Dalton.

5.2.7.1. Equació de Van der Waals

L'equació de van der Waals (1873), per a 1 mol de gas es pot resumir com:

$$(p + a/V^2).(V - b) = RT \quad (\S 5.12)$$

On **a** es una constant del gas que depèn, bàsicament, del grau d'atracció-repulsió de les partícules del gas, entre elles, i d'aquestes amb les parets del recipient. L'expressió: a/V^2 serveix per compensar les forces d'atracció de van der Waals. Aquesta expressió serveix per corregir el terme de pressió.

La constant **b** és el volum ocupat per les partícules del gas, és a dir: **V - b**, és en realitat el volum disponible. La mida de les molècules està molt condicionada per la seva composició, disposició i les magnituds de les forces atractives i repulsives inter i intramoleculares.

Les constants **a** i **b** varien per a cada gas (en realitat també existeix una certa variació amb la temperatura a la que es troba aquest).

Per a **n** mols, l'equació corresponent és:

$$(p + n^2a/V^2).(V - nb) = nRT \quad (\S 5.13)$$

Cal remarcar que l'equació dels gasos ideals o perfectes no té en compte aquestes realitats físico-químiques, és a dir per a l'equació dels gasos ideals o perfectes no existeixen interaccions entre les partícules del gas i entre aquestes i les parets del recipient que conté el gas (els xocs són completament elàstics), a més, el volum ocupat per les partícules del gas és menyspreable respecte el volum del recipient que el conté i per aquest motiu es pren, en els càlculs, sols el volum l'interior del recipient que conté el gas.

Van der Waals va rebre el premi Nobel de Química al 1910, en part pel seu estudi dels gasos reals.

Constants de van der Waals:

Nom	Fórmula	a en atm.L ² .mol ⁻²	b en L.mol ⁻¹
Acetona	CH ₃ COCH ₃	13,91	0,0994
Aigua	H ₂ O	5,464	0,03049
Amoníac	NH ₃	4,170	0,03707
Argó	Ar	1,345	0,03219
Clor	Cl ₂	6,493	0,05622
Criptó	Kr	2,318	0,03978
Diòxid de carboni	CO ₂	3,592	0,04267
Età	H ₃ C-CH ₃	5,489	0,06380
Etè	H ₂ C=CH ₂	4,471	0,05136
Etí	HC≡CH	4,390	0,05714
Heli	He	0,03412	0,02370
Hidrogen	H ₂	0,2444	0,02661
Metà	CH ₄	2,253	0,04278
Neó	Ne	0,2107	0,01709
Monòxid de carboni	CO	1,485	0,03985
Nitrogen	N ₂	1,390	0,03913
Oxigen	O ₂	1,360	0,03183
Xenó	Xe	4,194	0,05105

Exemple 7

Calcular quina serà la pressió exercida per 50 g de nitrogen confinat en un recipient de 30 dm³, de capacitat interior, a la temperatura de 25 °C. Si suposem:

a.- Comportament ideal. b.- Comportament real.

Dades: MA N = 14 Constants a = 1,39 atm.L².mol⁻² b = 0,03913 L.mol⁻¹
(Pregunta 3, 1FNB943C, de 9/VI/1994. Química, pla 1977)

a.- Comportament ideal

Com MM del N₂ és 28, si utilitzem l'equació: pV = aRT/M

Com T = 273 + 25 = 298 K

Si utilitzem les unitats correctes: p = (50x0,082x298)/(28x30) = **1,455 atm**

b.- Comportament real

Com hi ha 50/28 mols de nitrogen, és a dir 1,78 mols de nitrogen

Podem aplicar l'expressió de van der Waals:

$$(p + n^2a/V^2) \times (V - nb) = nRT$$

$$[p + 1,78^2 \times (1,39/30^2)] \times [30 - (1,78 \times 0,03913)] = 1,78 \times 0,082 \times 298$$

$$p = \mathbf{1,448 \text{ atm}}$$

Com es pot veure la diferència, en aquest exemple, no és significativa, perquè es tracta de nitrogen i les condicions són properes a les normals.

5.2.7.2. Equació general d'estat de H.K. Onnes

H.K. Onnes (1901) per a 1 mol de gas real proposa un desenvolupament en sèrie, del tipus:

$$pV = RT[1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots] \quad (\S 5.14)$$

On B, C, D ... són funcions que depenen de la temperatura i es denominen segon, tercer, quart... coeficients de Virial, per això normalment s'anomena a aquesta equació com equació de Virial.

A l'equació de Virial al quocient PV/RT se l'anomena Z que rep el nom de factor de compressibilitat.

Si realitzem les operacions, adients, l'equació de van der Waals es pot representar de forma aproximada per l'expressió:

$$pV = RT[1 + (b - a/RT)/V] \quad (\S 5.15)$$

On es posa de manifest la relació entre el segon coeficient de Virial, B, i la seva expressió equivalent: $b - a/RT$

5.2.7.3. Valors crítics

Els gasos reals es caracteritzen per una temperatura crítica, T_c . Aquesta temperatura és la màxima a la qual pot liquar-se el gas, per un increment de la pressió. Per damunt de la temperatura crítica no es pot liquar un gas per increment de la pressió a la que està sotmès.

A pressió i temperatura crítica no es diferencia entre líquid i gas. S'ha comprovat que per a un mol, de la majoria de gasos, s'acompleix:

$$p_c V_c / RT_c = 0,28 \pm 0,01 \quad (\S 5.16)$$

On V_c significa el volum molar a la temperatura i pressió crítiques.

Fixem-nos que en el cas d'un gas ideal, seria 1 i no 0,28.

Valors crítics

Nom	Fórmula	T_c en °C	p_c en atm	d_c en g.cm ⁻³
Aigua	H ₂ O	374	218	0,33
Argó	Ar	- 122,1	48,34	0,536
Amoníac	NH ₃	132,5	112,02	0,235
Clor	Cl ₂	144	76	0,573
Diòxid de carboni	CO ₂	31	73	0,460
Etanol	CH ₃ -CH ₂ OH	243	63	0,28
Heli	He	- 267,9	2,26	0,069
Metà	CH ₄	- 82,5	45,44	0,162
Metanol	CH ₃ OH	240	79	0,27
Nitrogen	N ₂	- 147	33	0,311
Oxigen	O ₂	-119	49,7	0,43

On d_c és la densitat crítica

També es verifica:

$$T_c/T_b = 1,72 \pm 0,05 \quad (\S 5.17)$$

On T_b és la temperatura d'ebullició a la pressió d'una atmosfera

Per sota d'una determinada temperatura (anomenada temperatura d'inversió de Joule-Thomson) un gas es refreda quan s'expansiona. Aquest comportament facilita la liquació dels gasos que és un mètode àmpliament utilitzat. La temperatura d'inversió es pot calcular, de forma aproximada, per l'equació:

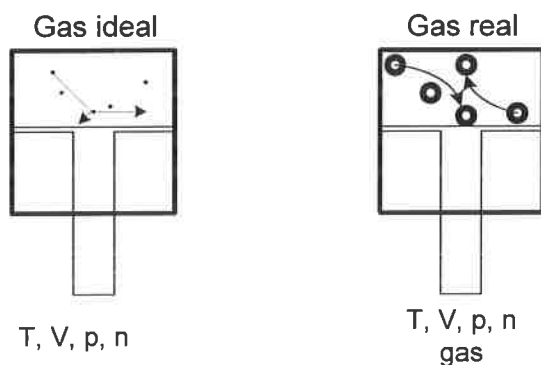
$$T_i = 2a/Rb \quad (\S 5.18)$$

On a i b són les constants de l'equació de van der Waals (5.2.6.1)

5.2.7.4. Comparació dels models per a gasos ideals i per a gasos reals

Per a l'equació de gasos ideals o "perfectes", és intrascendent el tipus de gas, no importen les interaccions entre partícules i se suposen xocs completament elàstics i trajectòries rectes. En canvi per a les equacions relacionades amb els gasos reals, si no es coneix el tipus de gas és impossible resoldre qualsevol de les equacions proposades.

En els gasos reals es tenen en compte els efectes de volum del propi gas, les interaccions entre les molècules (o àtoms) del gas, els xocs entre les partícules del gas, que no són necessàriament elàstics, mentre que les trajectòries de les partícules no són rectes, perquè estan influenciades pels efectes d'atracció i repulsió de partícules properes.



Les equacions relacionades amb els gasos ideals, són simples i serveixen de primera aproximació.

Per a pressions baixes i moderades així com per a temperatures moderades (separades de les de canvis d'estat) els resultats no s'allunyen molt dels resultats obtinguts amb les equacions del gasos reals, tal com s'ha vist a l'exemple 7.

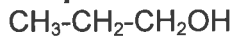
5.2.8. Exercicis resolts

5.2.8.1. En un recipient tancat de $0,125 \text{ m}^3$ de capacitat disponible, hi tenim, a la temperatura de $227 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 grams de 1-propanol i 160 grams d'oxigen. Si suposem la combustió completa del 1-propanol, tot mantenint la temperatura esmentada, es demana calcular la pressió total dins del recipient i les pressions parcials dels components finals, totes elles expressades en atmosferes.

Suposar en tots els casos comportament de gasos ideals.

Dades: MA C = 12 O = 16 H = 1
(Pregunta 1, 1FNB105p, de 12/XI/2004)

Resposta



$$\text{MM} = 3 \times 12 + 1 \times 16 + 8 \times 1 = 36 + 16 + 8 = 60$$

$$\text{Com són 30 g} \rightarrow 30\text{g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{60\text{g}} = 0.5 \text{ mols}$$

$$\text{MM O}_2 \rightarrow 2 \times 16 = 32$$

$$\text{Com són 160g} \rightarrow 160\text{g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{32\text{g}} = 5 \text{ mols}$$

Reacció:



Gas	Mols inicials	Mols finals
n-propanol	0,5	0
O ₂	5	$5 - (0,5 \times 9/2) = 5 - 2,25 = 2,75$
CO ₂	0	$3 \times 0,5 = 1.5$
H ₂ O	0	$4 \times 0,5 = 2$
Totals	5,5	6,25

Com es consideren gasos ideals $pV = nRT$

$$T \rightarrow 227 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow +273 \rightarrow 500 \text{ K}$$

$$V \rightarrow 0,125 \text{ m}^3 \rightarrow 125 \text{ dm}^3 \rightarrow \cong 125\text{L}$$

$$p = 6,25 \times 0,082 \times 500 / 125 = 2,05 \text{ atm}$$

Un cop tenim la pressió total, per Dalton:

$$p_{\text{O}_2} \rightarrow \frac{2,75}{6,25} \times 2,05 = \mathbf{0,902 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{CO}_2} \rightarrow \frac{1,5}{6,25} \times 2,05 = \mathbf{0,492 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow \frac{2}{6,25} \times 2,05 = \mathbf{0,656 \text{ atm}}$$

$$\text{Pressió total: } p_t \rightarrow 0,656 + 0,492 + 0,902 = \mathbf{2,05 \text{ atm}}$$

5.2.8.2. En un recipient tancat de $0,1 \text{ m}^3$ de capacitat hi tenim, a la temperatura de $127 \text{ }^\circ\text{C}$, una barreja de 29 g d'acetona i 80 g d'oxigen. Si es produeix la combustió completa de tota l'acetona, es demana calcular la pressió parcial dels components del gas resultant, així com la pressió total exercida, en tots els casos expressar el resultat en atmosferes. Suposar en tots els casos que la temperatura no varia i el comportament és el de gasos ideals.

Dades: MA C = 12 O = 16 H = 1
(Pregunta 1, 1FNB305p, de 7/IV/2005)

Resposta

La reacció de combustió és: $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 + 4\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

La massa molecular de l'acetona és:

$$\text{MM}_{\text{acetona}} = (3 \times 12) + (1 \times 16) + (6 \times 1) = 58$$

$$\text{Mols}_{\text{d'acetona}} = 29\text{g} \times 1\text{mol d'acetona} / 58\text{g acetona} = 0,5 \text{ mols}$$

$$\text{Mols d' O}_2 = 80\text{g} \times 1\text{mol O}_2 / 32\text{g O}_2 = 2,5 \text{ mols}$$

Si la combustió de l'acetona és total:

Gas	Mols inicials	Mols finals
Acetona	0,5	0
O ₂	2,5	$2,5 - (0,5 \times 4) = 0,5$
CO ₂	0	$3 \times 0,5 = 1,5$
H ₂ O	0	$3 \times 0,5 = 1,5$
Totals	3,0	3,5

$$p_t = n_t RT / V = [3,5 \times 0,082 \times (273 + 127)] / 100 = 1,148 \text{ atm}$$

$$\text{Pressió O}_2 = p_t \times n_i / n_t = 1,148 \times 0,5 / 3,5 = 0,164 \text{ atm}$$

$$\text{Pressió CO}_2 = p_{\text{H}_2\text{O}} = p_t \times n_i / n_t = 1,148 \times 1,5 / 3,5 = 0,492 \text{ atm}$$

$$p_{\text{O}_2} = 0,164 \text{ atm}$$

$$p_{\text{CO}_2} = 0,492 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,492 \text{ atm}$$

5.2.8.3. En un recipient tancat, de 55 L de capacitat, hi tenim oxigen i $14,8 \text{ g}$ de n-butanol, gas, a la temperatura de $137 \text{ }^\circ\text{C}$, de forma que la pressió total és de 743 Torr . Es demana:

a.- Quina quantitat d'oxigen, expressada en grams, hi ha dins del recipient.

b.- Si es produeix la combustió completa de tot el n-butanol, tot mantenint la temperatura anterior. Calcular la pressió dels components finals, així com la pressió total, totes elles expressades en atmosferes.

Suposar en tots els casos comportament de gas ideal

Dades: MA C = 12 H = 1 O = 16
(Pregunta 1, 1FNB106p, de 11/XI/2005)

Resposta

a.- Veure l'exemple 5 de l'apartat 1.1.6.

b. - La reacció és $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$

Com consumim tot el n-butanol i d'acord a l'estequiometria anterior podem fer el següent balanç:

Gas	Mols inicials	Mols finals
n - butanol	0,2	0
O ₂	1,4	1,4 - (6 x 0,2) ≅ 0,2
CO ₂	0	4 x 0,2 ≅ 0,8
H ₂ O	0	5 x 0,2 ≅ 1
Totals	1,6	≅ 2

Per aquest motiu si apliquem l'equació:

$$p_t = n_t RT / V_t = 2 \times 0,082 \times 410 / 55 = 1,22 \text{ atm}$$

Les pressions parcials es poden calcular per la Llei de Dalton: $p_i = x_i p_t$

Així: $p_{O_2} = \frac{0,2}{2} \times 1,22 = 0,12 \text{ atm}$

$$p_{CO_2} = \frac{0,8}{2} \times 1,22 = 0,49 \text{ atm}$$

$$p_{H_2O} = \frac{1}{2} \times 1,22 = 0,61 \text{ atm}$$

5.2.8.4. En un recipient tancat, de 20 dm³ de capacitat, hi tenim 16 g d'oxigen i 4,4 g de n-pentanol, gas, a la temperatura de 157 °C. Es demana:

a.- Quina és la pressió total del recipient, expressada en mm de mercuri.

b.- Si es produeix la combustió d'un 80% del n-pentanol, i la temperatura passa a ser de 197 °C. Calcular la pressió dels components finals, així com la pressió total, totes elles expressades en mm de mercuri.

Suposar en tots els casos comportament de gas ideal

Dades MA C = 12 H = 1 O = 16

(Pregunta 1, 1FNBS306p, de 30/III/2006)

Resposta

a.- 20 dm³ ≅ 20 L

n-pentanol CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-OH És a dir C₅H₁₁OH

MM del n-pentanol (5x12) + (12x1) + (1x16) = 88 g

MM de O₂ 2 + 16 = 32 g

Mols de n-pentanol 4,4 g x (1 mol / 88 g) = 0,05 mols

Mols de O₂ 16 g x (1 mol / 32 g) = 0,5 mols

Com T^a = 157 °C → 430 K

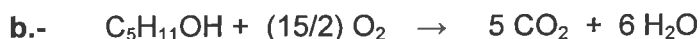
Mols totals = 0,05 + 0,5 = 0,55 mols

Apliquem $p_t V = nRT$ com està tot en unitats coherents

$$p_t = (nRT/V) = [(0,55 \times 0,082 \times (430 / 20))] = 0,96965 \text{ atm}$$

Com 1 atm → 760 mm Hg

$p_t = 736,9 \text{ mm Hg}$



Si fem el balanç de matèria:

Com es cremen $0,05 \times (20/100) = 0,04$ mols de n-pentanol.

Gas	Mols inicials	Mols finals
n-pentanol	0,05	$0,05 \times (20/100) = 0,01$
O ₂	0,5	$0,5 - [0,04 \times (7,5/1)] = 0,2$
CO ₂	0	$0,04 \times (5/1) = 0,2$
H ₂ O	0	$0,04 \times (6/1) = 0,24$
Totals	0,55	0,65

Si es produeix la combustió d'un 80% del n-pentanol, i la temperatura passa a ser de 197 °C. Calcular la pressió dels components finals, així com la pressió total, totes elles expressades en mm de mercuri.

Suposar en tots els casos comportament de gas ideal.

Dades: MA C = 12 H = 1 O = 16

Com 197 °C $\rightarrow (273+197) K = 470 K$

La pt = $(0,065 \times 0,082 \times 470 / 20) = 1,25255$ atm és a dir 951,9 mm Hg

Per Dalton $p_i = p_t X_i$

H

Així: pn-pentanol = $951,9 \times (0,01/0,65) = 14,6$ mm Hg
 $p_{O_2} = 951,9 \times (0,2/0,65) = 292,9$ mm Hg
 $p_{CO_2} = 951,9 \times (0,2/0,65) = 292,9$ mm Hg
 $p_{H_2O} = 951,9 \times (0,24/0,65) = 351,5$ mm Hg

Con veiem per la suma $p_t = 951,9$ mm Hg

5.2.8.5. En un recipient tancat, de 0,200 m³ de capacitat, hi tenim 272 g d'oxigen i 70 g de 2-butè, gas, a la temperatura de 127 °C. Es demana:

a.- Quina és la pressió parcial de l'oxigen, expressada en atmosferes

b.- Si es produeix la combustió completa de tot l'hidrocarbur, tot mantenint la temperatura anterior, calcular la pressió dels components finals, així com la pressió total, totes elles expressades en atmosferes. Suposar en tots els casos comportament de gas ideal.

Dades: MA C = 12 H = 1 O = 16

(Pregunta 1, 1FNB107p, de 10/XI/2006)

Resposta

a.- $0,200 \text{ m}^3 \cong 200 \text{ L}$ $127 \text{ °C} = 400 \text{ K}$

MM O₂ = $(2 \times 16) = 32$ mols O₂ = $[272 \text{ g} / (32 \text{ g/mol})] = 8,5$ mols

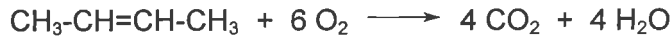
$p_{O_2} = n_{O_2} \cdot R \cdot T / V$ $8,5 \text{ mols} \times 0,082 \text{ (atm.L/K.mol)} \times 400 \text{ K} / 200 \text{ L}$

$p_{O_2} = 1,394 \text{ atm}$

b.- 2- butè: CH₃-CH=CH-CH₃ en resum C₄H₈

MM = $(4 \times 12) + (8 \times 1) = 56 \text{ g/mol}$

mols = $70 \text{ g} / (56 \text{ g/mol}) = 1,25$ mols



Gas	Mols inicials	Mols finals
2-butè	1,25	0
O ₂	8,5	8,5 - (1,25 x 6) = 1
CO ₂	0	4 x 1,25 = 5
H ₂ O	0	4 x 1,25 = 5
Totals	9,75	11

$$p_t = n_t \cdot R \cdot T / V = 11 \times 0,082 \times 400 / 200 = \mathbf{1,804 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} \cdot R \cdot T / V$$

$$\text{O també } p_{\text{O}_2} = p_t \cdot X_{\text{O}_2} = 1,804 \times (1/11) = \mathbf{0,164 \text{ atm}}$$

Igualment:

$$p_{\text{CO}_2} = (5/11) \times 1,804 = \mathbf{0,820 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} \text{ serà igual a } p_{\text{CO}_2} = \mathbf{0,820 \text{ atm}}$$

5.2.8.6. En un recipient tancat, de 0,1 m³ de capacitat interna, hi tenim 1-propanol, gas, a la pressió de 124,6 Torr i la temperatura de 227 °C. Posteriorment s'afegeixen al recipient 80 grams d'oxigen, sense variar la temperatura. Es demana:

a.- Calcular la pressió final del recipient, expressada en mm de mercuri.

b.- Si es produeix la combustió de tot el propanol, i la temperatura es manté constant. Calcular la pressió dels components finals, així com la pressió total, totes elles expressades en atmosferes.

Suposar en tots els casos comportament de gas ideal

Dades: MA C = 12 H = 1 O = 16
(1FNB307p de 22/III/2007)

Resposta

a.- Utilitzarem:

$$p_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} \cdot R \cdot T}{V}$$

$$\text{MM O}_2 = 2 \times 16 = 32$$

$$\text{MM CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} = (3 \times 12) + (8 \times 1) + 16 = 60$$

$$\text{Com: } V \cong 100 \text{ L} \quad T = 273 + 227 = 500 \text{ K} \quad n = 80/32 = 2,5 \text{ mols}$$

$$p_{\text{O}_2} = \frac{2,5 \cdot 0,082 \cdot 500}{100} = 1,025 \text{ atm} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 779,0 \text{ mmHg}$$

Per Dalton:

$$p_T = p_{\text{O}_2} + p_{1\text{-propanol}} = 779,0 + 124,6 = \mathbf{903,6 \text{ mm Hg}}$$

b.- Calcularem el mols de 1-propanol que hi ha al recipient inicialment

$$n_{1\text{-propanol}} = \frac{p_{1\text{-propanol}} \cdot V}{R \cdot T}$$

Com:
$$p_{1-\text{propanol}} = \frac{124,6}{760} \text{ atm} \quad V = 100 \text{ L} \quad T = 500 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$n_{1-\text{propanol}} = \frac{124,6 \times 100}{760 \times 0,082 \times 500} = 0,4 \text{ mols}$$

La reacció de combustió total és: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH} + 9/2 \text{ O}_2 \longrightarrow 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$

Utilitzem l'estequiometria per a fer el balanç:

Gas	Mols inicials	Mols finals
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	0,4	0
O_2	2,5	$2,5 - (\frac{9}{2} \cdot 0,4) = 0,7$
CO_2	0	$3 \cdot 0,4 = 1,2$
H_2O	0	$4 \cdot 0,4 = 1,6$
Totals	2,9	3,5

Com la temperatura i el volum no variem podem calcular la pressió total:

$$pt = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{3,5 \cdot 0,082 \cdot 500}{100} = \mathbf{1,435 \text{ atm}}$$

Per assegurar el càlcul podem utilitzar diversos mètodes com ara calcular de forma independent cadascuna de les pressions parcials dels gasos implicats:

$$p_{\text{O}_2} = \frac{0,7 \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,7 \cdot 0,082 \cdot 500}{100} = \mathbf{0,287 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{1,2 \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,7 \cdot 0,082 \cdot 500}{100} = \mathbf{0,492 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,6 \cdot R \cdot T}{V} = \frac{1,6 \cdot 0,082 \cdot 500}{100} = \mathbf{0,656 \text{ atm}}$$

$$pt = \mathbf{1,435 \text{ atm}}$$

Que coincideix amb la calculada anteriorment.

5.2.8.7. En un recipient tancat, de 118,08 dm³ de capacitat interna, hi tenim n-octà, gas, a la pressió de 0,25 atm i la temperatura de 177 °C. Posteriorment s'afegeixen al recipient 352 grams d'oxigen, sense variar la temperatura. Es demana:

a.- Calcular la pressió final del recipient, expressada en mm de mercuri.

b.- Si es produeix la combustió de tot el n-octà, i la temperatura es manté constant. Formular la reacció i calcular la pressió dels components finals, així com la pressió total, totes elles expressades en atmosferes. Suposar en tots els casos comportament de gas ideal.

Dades: MA C = 12 H = 1 O = 16
(1FNB108p de 9/XI/2007)

Resposta

a.- Podem calcular els mols de O₂ que hi afegim

Com: MM O₂ = 2x16 = 32g/mol

$$\text{mols O}_2 = 352 \text{ g de O}_2 \frac{1 \text{ mol O}_2}{32 \text{ g de O}_2} = 11 \text{ mols}$$

Per la llei general dels gasos:

$$p_{O_2}V = n_{O_2}RT$$

Com: $V = 118,08 \text{ dm}^3 \cong 118,08 \text{ L}$

$$T = 273 + 177^\circ\text{C} \cong 450\text{K}$$

$$R = 0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{k}\cdot\text{mol}}$$

És a dir, les unitats són ja coherents:

$$P_{O_2} = \frac{n_{O_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{11 \times 0,082 \times 450}{118,08} = 3,4375^* \cong 3,44 \text{ atm}$$

Per les lles de Dalton:

$$P_T = P_{O_2} + P_{n\text{-octà}} = 3,44 + 0,25 = 3,69 \text{ atm}$$

Si ho volem en mm de Hg:

$$P_T = 3,69 \text{ atm} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 2804,4 \text{ mm Hg}$$

(2802,5 si utilitzem tots els decimals de *)

a.- Una altra possible forma de resoldre el problema seria:

Calculem: $n_{octà} = \frac{P_{octà} \cdot V}{R \cdot T} = \frac{0,25 \times 118,08}{0,082 \times 450} = 0,8$

Com: $n_{O_2} = 11$ $n_{total} = 11 + 0,8 = 11,8$

$$pt = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = \frac{11,8 \times 0,082 \times 450}{118,08} = 3,6875 \text{ atm} \cong 2802,5 \text{ mmHg}$$

b.- Si es calculen els mols inicials:

$$n_{O_2} = 11 \text{ mols} \quad n_{octà} = 0,8 \text{ mols}$$



Si utilitzem la estequiometria de la reacció:

Gasos	Mols inicials	Mols finals
C_8H_{18}	0,8	0
O_2	11	$11 - \left(\frac{25}{2} \times 0,8\right) = 1$
CO_2	0	$0,8 \times 8 = 6,4$
H_2O	0	$0,8 \times 9 = 7,2$
Totals	11,8	14,6

Com veiem s'ha incrementat el nombre de mols

Podem calcular la pressió total per:

$$pt = \frac{n_t \cdot R \cdot T}{V} = 4,5625 \text{ atm}$$

Per les lleis de Dalton podem calcular les pressions parcials:

$$p_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_t} \cdot pt = \frac{1}{14,6} \cdot 4,5625 = 0,3125 \text{ atm}$$

$$p_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_t} \cdot pt = \frac{6,4}{14,6} \cdot 4,5625 = 2 \text{ atm}$$

$$p_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_t} \cdot pt = \frac{7,2}{14,6} \cdot 4,5625 = 2,25 \text{ atm}$$

$$pt = 4,5625 \text{ atm}$$

Es pot fer la comprovació dels resultats si primer calculem la pressió total dels gasos finals i després les parcials.

5.2.8.8. En un recipient tancat, de 100 dm³ de capacitat interna, hi tenim n-heptanol, gas, a la pressió de 62,32 Torr i la temperatura de 227 °C. Posteriorment s'afegeixen al recipient 73,6 grams d'oxigen, sense variar la temperatura.

Es demana:

Calcular la pressió final del recipient, expressada en mm de mercuri.

Si es produeix la combustió de tot l'alcohol, i la temperatura es manté constant. Calcular la pressió dels components finals, així com la pressió total, totes elles expressades en atmosferes.

Suposar en tots els casos comportament ideal.

Dades: MA C = 12 H = 1 O = 16

(Pregunta 1a, 1FNB308p, de 3/IV/2008)

Resposta

Podem calcular els mols de: O₂

$$MM \text{ O}_2 = 2 \times 16 = 32$$

$$\text{Mols O}_2 = 73,6 \text{ grams} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ grams}} = 2,3 \text{ mols}$$

$$\text{Com } T = 227 + 273 = 500 \text{ K} \quad \text{i} \quad 100 \text{ dm}^3 \cong 100 \text{ L}$$

Apliquem directament:

$$p_{O_2} = \frac{n_{O_2} RT}{V}$$

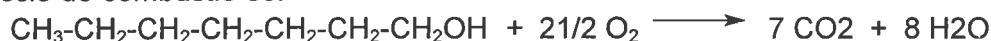
Com totes les unitats són coherents:

$$p_{O_2} = \frac{2,3 \times 0,082 \times 500}{100} = 0,943 \text{ atm}$$

$$\text{Ho demanen en mm de mercuri: } p_{O_2} = 0,943 \times 760 = 716,68 \text{ mm Hg}$$

$$\text{Com } p_t = p_{O_2} + p_{n\text{-heptanol}} = 716,68 + 62,32 = 779,00 \text{ mm Hg}$$

La reacció de combustió és:



Per estequiometria:

Gas	Mols inicials	Mols finals
n-heptanol	0,2	0
O ₂	2,3	2,3 - (0,2x10,5) = 0,2
CO ₂	0	0,2x7= 1,4
H ₂ O	0	0,2x8= 1,6
Totals	2,5	3,2

Podem calcular la pressió final total:

$$p_t = \frac{n_t RT}{V} = \frac{3,2 \times 0,082 \times 500}{100} = 1,312 \text{ atm}$$

Apliquem les lleis de Dalton a cadascun dels productes:

$$p_{O_2} = 1,312 \cdot \frac{0,2}{3,2} = 0,082 \text{ atm}$$

$$p_{CO_2} = 1,312 \cdot \frac{1,4}{3,2} = 0,574 \text{ atm}$$

$$p_{H_2O} = 1,312 \cdot \frac{1,6}{3,2} = 0,656 \text{ atm}$$

5.2.8.9. En una cambra de combustió, de 1500 cm³, afegim 142,5 grams d'una barreja 80% (p/p) d'octà i 20% (p/p) d'heptà en fase gas. Si la temperatura de la cambra és de 150 °C. Es demana:

a.- Calcular les pressions parcials de cadascun dels components assumint comportament ideal dels gasos.

Dades: MA C = 12 H = 1

b.- Descriure i igualar les reaccions de combustió, amb oxigen, dels dos compostos (octà i heptà) abans esmentats.

(Pregunta 1, 1FNB109p, de 7/XI/2008)

Resposta

a.- Càlcul mols

$$1500 \text{ cm}^3 \cong 1,5 \text{ L} \quad T = 150 + 273 = 423 \text{ K}$$

n-heptà: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
 $\text{C}_7\text{H}_{16} \quad \text{MM} = 7 \times 12 + 16 \times 1 = 100 \text{ g/mol}$

n-octà: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
 $\text{C}_8\text{H}_{18} \quad \text{MM} = 8 \times 12 + 18 \times 1 = 114 \text{ g/mol}$

$$\text{n-octà: } 142,5 \text{ g} \cdot \frac{80}{100} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{114 \text{ g}} = 1 \text{ mol}$$

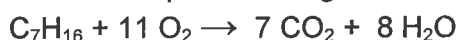
$$\text{n-heptà: } 142,5 \text{ g} \cdot \frac{20}{100} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{100 \text{ g}} = 0,285 \text{ mols}$$

Com es considera comportament ideal:

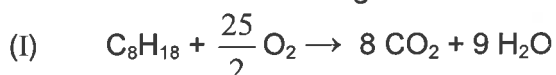
$$P_{\text{octà}} = \frac{n_{\text{octà}} RT}{V} = \frac{1 \times 0,082 \times 423}{1,5} = 23,124 \text{ atm}$$

$$P_{\text{heptà}} = \frac{n_{\text{heptà}} RT}{V} = \frac{0,285 \times 0,082 \times 423}{1,5} = 6,59034 \text{ atm}$$

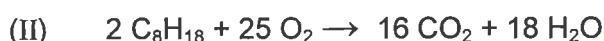
b.- Combustió n-heptà amb oxigen



Combustió n-octà amb oxigen



És a dir:



Nota: s'accepten les dues expressions (I i/o II).

5.2.8.10. En un recipient tancat, de 10 litres de capacitat interna, hi tenim, a la temperatura de 127 °C, 4,8 grams de metanol, gas, i 8,8 grams d'oxigen. Es demana: Si es produeix la combustió de tot el metanol, i la temperatura es manté constant, calcular la pressió dels components finals, així com la pressió total, totes elles expressades en atmosferes.

Suposar en tots els casos comportament ideal.

Dades: MA C = 12 H = 1 O = 16

(Pregunta 1a, 1FNB309p, de 26/III/2009)

Resposta

Metanol: CH₃OH MM = 12 + 4 + 16 = 32 g/mol

Oxigen: O₂ MM = 2x16 = 32 g/mol

T = 273 + 127 = 400 K

Mols O₂ = 4,8 / 32 = 0,150 mols

Mols CH₃OH = 8,8 / 32 = 0,275 mols



Balanç de matèria:

Gas	Mols inicials	Mols finals
CH ₃ OH	0,150	0
O ₂	0,275	0,275 - (1,5x0,15) = 0,275 - 0,225 = 0,05
CO ₂	0	0,15
H ₂ O	0	2x0,15 = 0,30
Totals	0,425	0,50

Si apliquem: $p = nRT/V$ i com totes les unitats són coherents:

$$p_t = 0,50 \times 0,082 \times (400 / 10) = \mathbf{1,640 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{O}_2} = 0,05 \times 0,082 \times (400 / 10) = \mathbf{0,164 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{CO}_2} = 0,15 \times 0,082 \times (400 / 10) = \mathbf{0,492 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,30 \times 0,082 \times (400 / 10) = \mathbf{0,984 \text{ atm}}$$

El sumatori de les pressions dels gasos finals ens serveix per comprovar la p_t

5.2.8.11. Disposem d'un recipient de 1 m^3 a 298 K amb 32 g d'hidrogen molecular, 2 g d'oxigen molecular i $0,5$ mols de nitrogen molecular, calcular:

I.- La fracció molar de cadascun dels components i el % (p/p) en la fase vapor.

II.- La pressió total i la pressió parcial de cadascun dels components (assumir idealitat).

Dades: MA $\text{H} = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\text{O} = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\text{N} = 14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

(Pregunta 2a, 1FNB311f, de 14/II/2011)

I.-

$$32 \text{ g H}_2 \times (1 \text{ mol H}_2 / 2 \text{ g}) = 16 \text{ mols H}_2$$

$$2 \text{ g O}_2 \times (1 \text{ mol O}_2 / 32 \text{ g}) = 0,062 \text{ mols O}_2$$

$$0,5 \text{ mol N}_2 \times (28 \text{ g} / 1 \text{ mol N}_2) = 14 \text{ g N}_2$$

$$\text{Total mols} = 16,562$$

$$\text{Total grams} = 48$$

	%(p/p)	X
H_2	66,67%	0,966
O_2	4,17%	0,004
N_2	29,16%	0,030
Σ	100	1

II.-

$$pV = nRT$$

$$p_T (n_T RT) / V = \mathbf{0,4047 \text{ atm} (41006 \text{ Pa})}$$

$$p_{\text{H}_2} = \mathbf{0,3909 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{O}_2} = \mathbf{0,0016 \text{ atm}}$$

$$p_{\text{N}_2} = \mathbf{0,0121 \text{ atm}}$$

5.2.9. Exercicis per resoldre

Si no s'esmenta el contrari considerar comportament de gasos ideals

5.2.9.1. Quants m³ d'aire, mesurats a 25°C i 752 Torr, necessitem per a la combustió completa de 2kg de butà, si la composició aproximada de l'aire en volum és del 20% d'oxigen i la resta de nitrogen.

Dades: MA H=1 C=12 N=14 O=16
(Pregunta 2, 1FNB945T, de 12/IX/1994. Química, pla 1977)

5.2.9.2. Determinar el volum d'oxigen, mesurat a 123 °C i 1 atm, que cal per produir 4,8 L de CO₂, a les mateixes condicions, a partir de la combustió completa de la quantitat necessària de n-octà.

(Pregunta 1, de 19/IX/1999. Química, pla 1995)

5.2.9.3. De la següent reacció: $2 \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow 4 \text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$
es van recollir 81,2 mL d'oxigen (gas) sobre aigua a 23 °C i una pressió baromètrica de 751 Torr. Calcular la massa mínima d'òxid de plata necessària per obtenir l'esmentat oxigen.

Dades: MM de l'òxid de plata = 231,7 ps vapor d'aigua a 23 °C = 21,1 Torr
(Pregunta 1, de 19/I/2000. Química, pla 1995)

5.2.9.4.

a.- A quina temperatura s'ha de refredar una mostra de nitrogen, que a 37°C ocupa 740 mL, perquè el seu volum es redueixi a la meitat, si la pressió es manté constant.

b. En un recipient buit de 10 L de capacitat s'hi introdueixen 1,8 g d'aigua i 8,6 g d'hexà i s'escalfa el conjunt a 227°C, amb la qual cosa les dues substàncies es vaporitzen. Suposant un comportament ideal, calcular la pressió total a l'interior del recipient a la temperatura esmentada.

(Pregunta 1, 1FNB031p, de 3/IV/2000)

5.2.9.5. En un recipient de 10 dm³ de volum s'introdueixen: 1g de H₂ (g), 1g de O₂ (g) i 1g de N₂ (g). Si la temperatura de la mescla és de 125 °C, calculeu:

a.- La fracció molar de cada component en la mescla.

b.- Les pressions parcials i la pressió total.

(Pregunta 1.a, 1FNB011p, de 2/XI/2000)

5.2.9.6. En un recipient tancat amb un volum interior de 1 dm³ hi tenim una barreja de 2 g d'oxigen i 3 g de diòxid de carboni a la temperatura de 77 °C.

Si suposem comportament de gasos ideals es demana:

a.- Pressió parcial, expressada en atmosferes, de cadascú dels gasos.

b.- Pressió total, expressada en atmosferes.

Dades: MA O = 16 C = 12

(Pregunta 1, 1FNB102p, de 9/XI/2001)

5.2.9.7. En un recipient tancat amb una capacitat interior disponible de 10 L hi tenim nitrogen a la temperatura de 27 °C i una pressió de 500 torr. Al recipient anterior hi afegim 1 g d'heli de forma que la temperatura es mantingui constant.

Si suposem comportament ideal es demana:

a.- Pressió parcial, expressada en atmosferes, de cadascú dels gasos després de l'addició .

b.- Pressió total final expressada en atmosferes.

Dades: MA N = 14 He = 4

Pregunta 1, 1FNB202p, de 9/XI/2001)

5.2.9.8. El poder ascensional (**p.a**) d'un globus és la massa d'aire, que desplaça, menys la massa de gas dins del globus, això es pot expressar com una funció de la diferència de densitats (**p**) segons la següent equació:

$$p.a = m_{\text{aire exterior}} - m_{\text{gas calent dins del globus}} = V \times (d_{\text{aire exterior}} - d_{\text{gas calent dins del globus}})$$

La massa que pot aixecar un globus és igual al poder ascensional. La pressió a l'interior i a l'exterior del globus és habitualment la mateixa.

a.- Es construeix un globus amb un litre d'aire calent a la temperatura de 300 °C que es pot mantenir uniforme. Es demana: calcular el poder ascensional que té quan la densitat de l'aire exterior és de 1,2 g/L a la temperatura de 25 °C. Suposar comportament ideal i que el pes molecular promig de l'aire dins i fora del globus és el mateix.

b.- Calcular el poder ascensional d'un globus que s'omple d'heli ($MA = 4 \text{ g/mol}$) fins a un volum de 2L, a 1 atmosfera de pressió i una temperatura de 25 °C. L'aire exterior té una densitat de 1,2 g/L i les mateixes condicions de pressió i temperatura que el globus.

(Pregunta 1, 1FNB042p, de 19/IV/2002)

5.2.9.9. Es recull, sobre aigua, un volum de 400 cm³ d'oxigen a la temperatura de 25 °C i pressió d'una atmosfera.

a.- Calcular el volum que ocuparia l'oxigen sec en condicions normals de pressió i temperatura.

b.- Calcular la densitat de l'oxigen (g/L) en condicions normals.

Dades: $MA \quad O = 16$ Pressió de vapor de l'aigua a 25 °C = 23,6 mm Hg

(Pregunta 1, 1FNB103p, de 8/XI/2002)

5.2.9.10. En un recipient de 1 L de capacitat, tancat, hi ha 2.758 g d'un gas a la pressió de 1500 Torr i 25 °C de temperatura. Si en tots els supòsits se suposa comportament ideal, es demana:

a.- Calcular el pes molecular de l'esmentat gas.

b.- Si al recipient anterior hi afegim 2 g de nitrogen, tot mantenint la temperatura, quina serà (en atmosferes) la pressió parcial de cada gas i la pressió total.

Dades: $MA \quad N = 14$

(Pregunta 1, 1FNB303p, de 8/IV/2003)

5.2.9.11.

a.- Calcular la pressió exercida, en atmosferes, per 58 g de butà i 224 g d'oxigen a la temperatura de 100 °C si ocupen, en un recipient tancat, un volum de 100 L. (0,5 punts)

b.- Si a aquesta mateixa temperatura tots dos reaccionen de forma que es produeix la combustió completa del butà, dins del mateix recipient tancat, es demana: calcular la pressió final si suposem en tot moment temperatura constant i considerem en tots els casos comportament de gas ideal. (1,5 punts). Dades, $MA: \quad C = 12 \quad H = 1 \quad O = 16$

(Pregunta 1, 1FNB104p, de 7/XI/2003)

5.2.9.12. En un recipient tancat de 0,25 m³ de capacitat disponible, hi tenim, a la temperatura de 127 °C, 1 mol de n-hexà i 10 mols d'oxigen.

Si suposem la combustió completa de l'hexà, tot mantenint la temperatura esmentada, es demana calcular la pressió parcial dels components finals, així com la pressió total, totes elles expressades en atmosferes.

Suposar en tots els casos comportament de gasos ideals.

Dades: $MA \quad C = 12 \quad H = 1 \quad O = 16$

(Pregunta 1a, 1FNB304p, de 22/IV/2004)

5.2.10. Bibliografia

- AGUILAR, Manuel; *et al.* **Fonaments de química: problemes.** (Aula Pràctica; 22). Edicions UPC. Barcelona, 1993.
- BRADY, J. E. Química básica, 2ª edición. Limusa Wiley. México, 1999.
- BROWN, T. L.; LEMAY, E. H. ; BURSTEN, B. E. **Química: la ciencia central.** Prentice Hall Hispanoamericana. México, 1993.
- CHANG, R. **Química.** Mc Graw Hill. México, 2002.
- GLASSTONE, S. **Tratado de química física.** Aguilar. Madrid, 1972.
- GRAY, H.B. HAIGGHT, G.P. **Principios básicos de química.** Reverté, S. A. Barcelona, 1975.
- LIDE, D. R. Handbok if chemistry and phisics. 72nd edition. CRC Press.USA, 1992.
- PETRUCCI. HARWOOD. HERRING. **Química General.** Prentice Hall. Madrid, 2002.
- RUIZ, A.; *et al.* **Química General.** McGraw-Hill. Madrid, 1994.
- SALES, Joaquim. VILARRASA, Jaume. **Introducció a la nomenclatura química (inorgànica i orgànica).** Eunibar. Barcelona, 1984.
- SIENKO. M.J. **Problemas de Química.** Reverté. Barcelona, 1993.
- SMITH, Nelson R. CONWAY, Pierce. **Resolución de problemas de Química General.** Reverté . Barcelona, 1991.
- VILLALOBOS, M. **Pràctiques i temes de l'assignatura així com proves i exàmens de les assignatures de Química i Ciència i tecnologia dels materials.** Facultat de Nàutica de Barcelona. Barcelona 1993 a 2009.