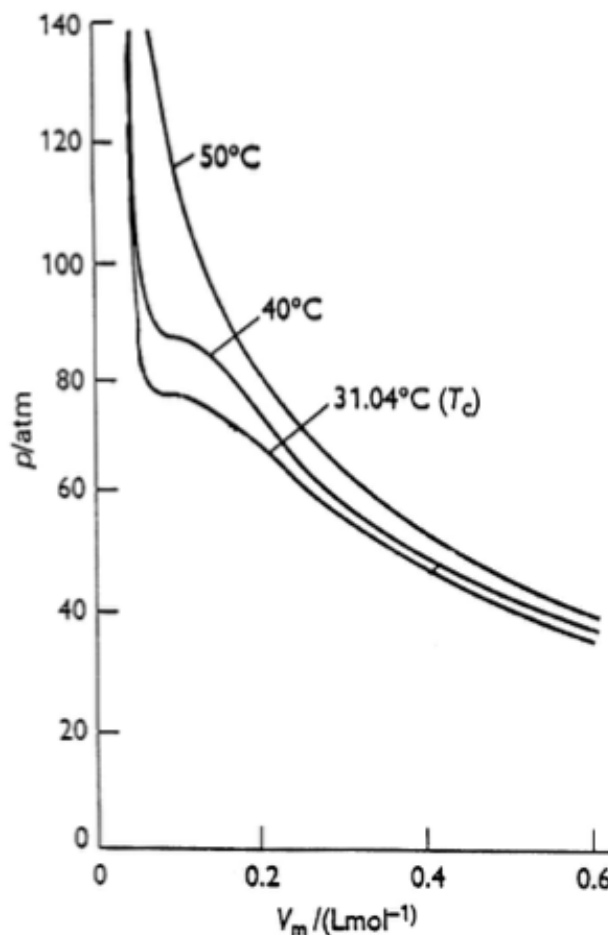


## 4. IKASGAIA: FASE-OREKAK SUBSTANTZIA PURUETAN

### 4.1.- MOLEKULEN ARTEKO INDARRAK

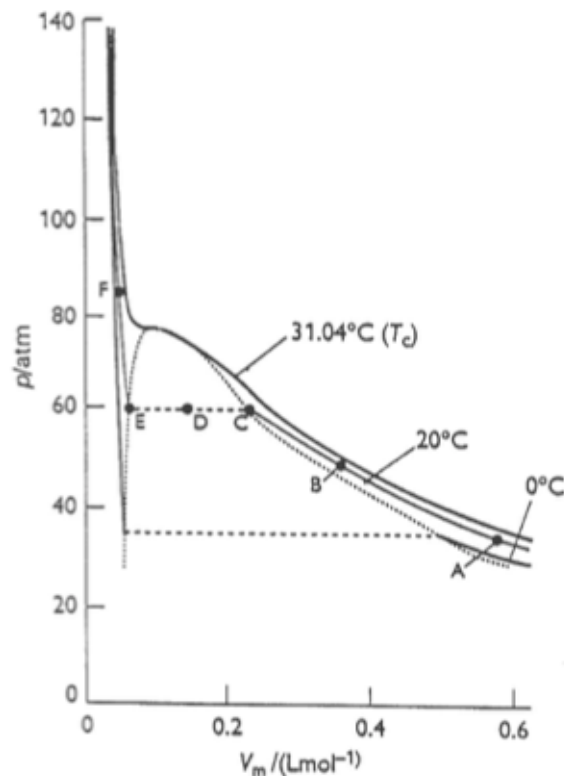
Gauza arrunta da gure eguneroko bizitzan substantzia baten egoera fisikoa nola aldatzen den ikustea. Adibidez, ura ontzi egoki batean jarrita izozkailuan sartzen dugunean, izotz bihurtuko da. Zergatik? Tenperatura jaitsi ahala, ur molekulak energia galtzen doaz, eta haien mugimendua moteltzen doa. Molekulek arteko indarrak nagusitu, eta ura solido bihurtzen da. Aldiz, izotz-pusketa bat urtzen denean, haren molekulak inguruko energia hartuko dute, eta, molekulek arteko indarrak gaitortukoan, egoera likidora pasatuko da. Gasetan ez bezala, likidoetan eta solidoetan oso garrantzitsuak dira molekulek arteko indarrak. Are gehiago, gasek portaera ideala dutela esaten genuenean, onartzen ari ginen haien molekulek artean ez zegoela inongo interakzio edo indarrik, eta, horregatik, tenperatura baxuetan eta presio handietan, gasen portaera ez zaio ongi egokitzen ekuazio idealak dioten portaerari.

Gas idealetan ez bezala, gas errealetan era honetako portaera aurkituko dugu  $p/V$  isotermak marraztean:



4.1. irudia:  $CO_2$ -ren zenbait isoterma esperimental

50 °C-an, CO<sub>2</sub>-aren isotermaren itxura gas idealarena da, baina, tenperatura jaitsitakoan, portaera idealetik desbideratzen hasten da isotermaren itxura. 31,04 °C-an, inflexio-puntua agertzen da isoterman. Eta zein izango da gas horren portaera tenperatura horren azpitik?



4.2. irudia: CO<sub>2</sub>-aren zenbait isotermaren azalpena

20 °C-an, presio baxuan (20 atm, A puntua), karbono dioxidoa gas egoeran aurkitzen da. Presioa handitzen hasten garenean, gas horren bolumena txikiagoa egingo da, eta makurraren ezkeralderantz joango gara (B); presioa gehiago handitutakoan, C punturaino iritsiko gara, baina, hortik aurrera, presioa ia aldatu gabe, substantzia horren bolumen molarra asko jaitsiko da (C, D, E). Zer gertatu da tarte horretan? C puntura iritsitakoan, gas hori likido bihurtzen hasiko da, eta, horregatik, presioa aldatu gabe, bolumena asko jaitsiko da, eta, gas-likido aldaketa gertatzen den bitartean, bolumen molarra gero eta txikiagoa egingo da. E puntura iritsitakoan gas guztia likido bihurtu denez, hortik aurrera presioa asko igota ere, likidoaren bolumen molarra ez da ia aldatuko, likidoak ia-ia konprimaezinak direlako. Gasa likido bihurtzearen arrazoia molekulen arteko indarrak dira, eta haien jatorria edo arrazoia molekuletako elektroien dentsitatean datza, hots, dentsitate hori molekula osoan homogeneoa ez denez, behin-behineko eta behin betiko indarrak agertzen dira molekulen artean.

#### 4.1.1.- van der Waals-en indarrak:

Molekulen egitura elektronikoa azaltzeko, karga elektronikoaren dentsitatea hartzen da kontuan (edo, beste hitz batzuetan esanda, elektroien bat espazioko gune jakin batean aurkitzeko probabilitatea). Probabilitate hori kontuan hartuz, une jakin batean elektroien dentsitatea handiagoa izan liteke molekularen puntu edo ingurune batean eta baxuagoa bestean. Beraz, molekula apolar bat polar bihurtu daiteke une jakin batean. Bat-bateko dipoloa esaten zaio horri. Dipolo horrek eraginda, aldameneko beste molekula edo

atomo baten elektroiak mugitu eta dipolo induzitu bat izango genuke. Elektroien banaketa horren ondorioz, molekulen arteko erakartze-indarra azalduko da. Dispersiozko indarra edo London-en indarra esaten zaio indar horri.

Molekula bateko banaketa elektronikoa distortsionatzeko ahalmen edo joerari polarizagarritasuna deritzo. Polarizagarritasuna handiagoa egiten da molekularen edo atomoaren tamainarekin, eta substantziaren fusio eta irakite-puntuak handiagoak izatea dakar horrek ondorio gisa, molekulen arteko indarrak handiagoak baitira.

Taula honetan ikus daiteke portaera horren adibide bat.

Compound	Polarizability,* $10^{-25} \text{ cm}^3$	Molar Mass, amu	Boiling Point, K
H <sub>2</sub>	7.90	2.0158	20.35
O <sub>2</sub>	16.0	31.9988	90.19
N <sub>2</sub>	17.6	28.0134	77.35
CH <sub>4</sub>	26.0	16.04	109.15
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	44.7	30.07	184.55
Cl <sub>2</sub>	46.1	70.906	238.25
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	62.9	44.11	231.05
CCl <sub>4</sub>	105	153.81	349.95

\*Sometimes polarizability is referred to as *polarizability volume*. Note that the units of polarizability given above have the units of volume. That provides a measure of the atomic or molecular volume.

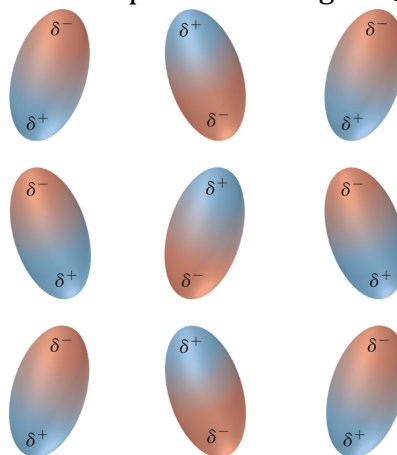
4.1. taula: Substantzien polarizagarritasuna, pisu molekularra eta irakite-puntua

#### 4.1.2.- **Dipolo-dipolo interakzioak**

Substantzia polarretan, dipolo iraunkorrak egoten dira. Dipoloen eraginez, molekulak norabide jakin batean orientatuko dira espazioan, eta, interakzio horien ondorioz, substantziaren egoera fisikoa likidoa edo solidoa izan daiteke tenperatura ez hain baxuetan ere.

Adibide gisa, tamaina berdintsua duten hiru molekula konparatuko ditugu: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO.

N <sub>2</sub>	NO	O <sub>2</sub>
$\mu = 0$ (nonpolar)	$\mu = 0.153$ D (polar)	$\mu = 0$ (nonpolar)
mol. mass = 28 u	mol. mass = 30 u	mol. mass = 32 u
bp = 77.34 K	bp = 121.39 K	bp = 90.19 K



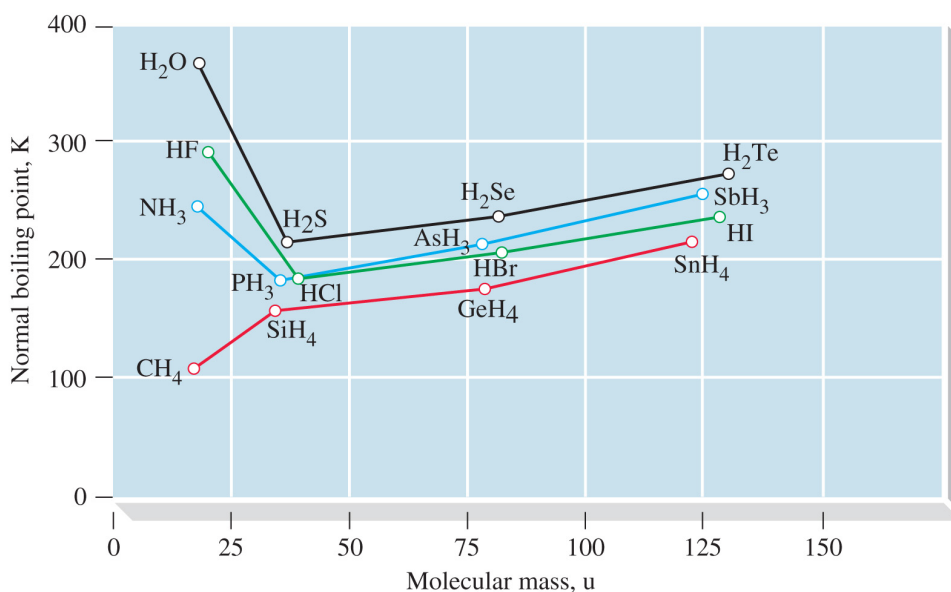
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

#### 4.2. taula: Dipolo-dipolo interakzioen eragina irakite-tenperaturan

Bai N<sub>2</sub> bai O<sub>2</sub> molekulak apolarak dira. NO-ra pasatutakoan, bi atomoen elektronegatasuna ez da berbera, eta, horren ondorioz, momentu dipolar iraunkorra agertzen da. Halakorik ez balego, beste bien artean egon beharko luke NO-ren irakite-puntuak, dispersiozko indarrak tamainarekin aldatzen baitira. Baina, taulan agertzen denez, NO-ren irakite-puntua aski handiagoa da dipolo-dipolo interakzio horien ondorioz.

#### 4.1.3.- Hidrogeno-zubiak

Irudi honetan, zenbait substantziaren irakite-puntuak agertzen dira, beren pisu molekularren funtzioan. C-ren taldeko hidruoen kasuan, portaera espero zitekeena da, hau da, pisu molekularra handiagoa egiten denean, irakite-puntua ere handiagoa da. Aldiz, beste hiru taldeetan, portaera ez da halakoa. NH<sub>3</sub>-aren, H<sub>2</sub>O-aren eta HF-aren irakite-puntuak beren taldeko altuenak dira, pisu molekular txikiena izanda ere. Portaera horren arrazoia beste interakzio mota bat da; hidrogeno-zubia, hain zuzen ere. Era horretako loturak edo indarrak agertzeko, bi baldintza bete behar dira: molekulan hidrogeno atomoak egotea eta beste elementua oso elektronegatiboa izatea. Baldintza horietan, molekula baten hidrogenoaren nukleoak aldameneko molekula baten elementu elektronegatiboaren elektroik bikote askea erakarriko du. Hidrogeno-zubiak, molekularreko beste indarrekin alderatuta, askoz ere sendoagoak dira: 15-40 kJ/mol inguru.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

### 4.3. irudia: Hidrogeno-zubien eragina irakite-tenperaturan

Hidrogeno-zubien garrantzia, uraren kasuan, oso nabarmena da. Molekula bakoitza beste lauri "lotuta" dago, hidrogeno-zubien bidez, egitura tetraedriko batean. Izotzean, hidrogeno-zubi horien ondorioz, molekulak egitura zurrun batean daude, baina egitura zurrun hori nahiko irekia da. Izotza urtutakoan, ez dira hidrogeno-zubi guztiak apurtzen, eta, honenbestez, molekulak gehiago konpaktatzen dira eta likidoaren dentsitatea handiagoa da solidoarena baino. Portaera hori 4 °C-ra iritsi bitartean gertatzen da; hortik aurrera, uraren dentsitatea beste likidoetan aldatzen den bezala aldatuko da temperaturarekin, hau da, temperaturak gora egin ahala, likidoaren dentsitatea txikiagoa izango da.

## 4.2.- LIKIDOEN ZENBAIT PROPIETATE

### 4.2.1.- Gainazal-tentsioa



### 4.4. irudia: Altzairuzko orratza uraren gainean

Irudian, altzairuzko orratz bat agertzen da, uraren gainean. Haren dentsitatea urarena baino askoz ere handiagoa izanda ere, ez da hondoratzen. Beraz, grabitate-indarraren aurka, beste zerbaitek mantentzen du orratza uraren gainean. Likido baten molekulak

aztertuko bagenitu, ezberdintasun nabaria ikusiko genuke gainazaleko molekulen eta barruko aldeko molekulen artean.



#### 4.5. irudia: Gainazaleko molekulen energia azaltzeko irudia

Likidoaren barruko molekulak molekula gehiago dauzkate inguruan, gainazalekoek gainera, eta, horrenbestez, erakartze-indar gehiago dauzkate. Horregatik, gainazaleko molekularekin alderatuta, likido barruko molekulak energia-maila baxuagoan daude, eta likidoaren joera ahalik eta gainazal txikiena osatzekoa izango da. Likido baten gainazala handiagoa egin nahi bada, lana egin behar da. Lehenengo irudiko orratza uraren gainean mantentzen da, energia behar baita orratzaren gaineko ur-gainazala handitzeko.

Aztertu dugun fenomeno horren izena gainazal-tentsioa da, hau da, likido baten gainazala handiagoa izateko egin behar den lana. Gainazal-tentsioa  $\gamma$  ikurraz adierazi ohi da, eta haren unitateak azalera unitateko energiarenak dira (nazioarteko sisteman,  $J/m^2$ , edo  $N/m$ ). Temperatura igotakoan, molekularterako indarrak ahuldu egiten dira, eta lan gutxiago egin behar da likidoaren gainazala handiagoa egiteko; horrenbestez, gainazal-tentsioa txikiagoa egingo da.

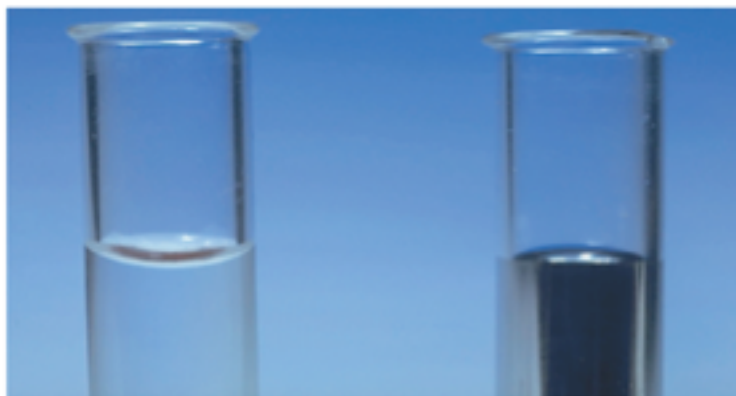
Likido baten tanta bat gainazal baten gainean zabaltzen denean, esaten da likido horrek gainazal hori "bustitzen" duela. Baina, beste askotan, likidoaren tantak ez dira zabaltzen, eta itxura esferikoa mantentzen dute. Zer dela eta? Molekularterako indarrek zehaztuko dute portaera era batekoa edo bestekoa izatea. Batetik, likidoaren barneko molekularterako indarrak ditugu, eta, bestetik, gainazal horren eta likidoaren arteko atxikidura-indarrak. Lehenengoak nagusitzen direnean, likidoaren tantak itxura mantentzen du; aldiz, gainazalarekiko atxikidura-indarrak handiak baldin badira, tanta apurtu egingo da, eta busti egingo du gainazala.



Kohesio-indarrak vs  
atxikidura-indarrak

4.6. irudia: Ezkerraldean, urak ongi bustitzen du beira; eskuinaldean, aldiz, beira olioztatuta dagoenez, urak ez du ongi bustitzen beira.

Fenomeno horren beste adibide bat hodietako meniskoarena da.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

4.7. irudia: Uraren kasuan, meniskoa ahurra da; merkurioaren kasuan, aldiz, ganbila da.

Uraren kasuan, beiraren eta uraren arteko atxikidura-indarrak handiagoak dira uraren molekularteko indarrak baino, eta urak ongi bustitzen du beira; horrenbestez agertzen den meniskoa ahurra da. Aldiz, merkurioaren kasuan, molekularteko indarrak oso sendoak dira; atomoen arteko lotura metalikoa, hain zuzen ere. Likidoak ez du beira bustitzeko joerarik, eta ikusten den meniskoa ganbila da, ahalik eta ukipen txikiena egon dadin bien artean.

Likidoa	$\gamma$ (J/m <sup>2</sup> )
Ura	0,0727
Bentzenoa	0,0289
n-hexanoa	0,0184
CCl <sub>4</sub>	0,0270
Metanola	0,0226
Etanola	0,0228
Etil azetatoa	0,0170
Merkurioa	0,472

4.2. taula: Substantzia batzuen gainazal-tentsioa 20 °C-an (J/m<sup>2</sup>)

#### 4.2.2.- Likatasuna

Bada beste propietate interesgarri bat likidoaren molekulen arteko indarrekin lotuta doana: likatasuna edo biskositatea. Likatasuna likidoak jariatzeko duen erresistentzia da. Molekulen arteko indarrak handiagoak direnean, likatasuna ere handiagoa izango da. Likatasuna neurtzeko, badira zenbait metodo edo tresna, baina, guztietan, fluxuaren abiadura neurtzen da, era batean edo bestean.

Adibidez, likatasun baxuko likidoetan, biskosimetro kapilarrak erabili ohi dira, irudian agertzen denaren antzekoak.



Likidoa bere kasa erortzen uzten da, eta neurtu egiten da zenbat denbora behar duen kantitate finko bat husteko (beiran dauden bi marren arteko kantitatea, hain zuzen ere).

#### 4.8. irudia: Biskosimetro kapilarra



Likatasuna handiagoa denean, beste tresna batzuk erabili ohi dira; adibidez, irudiko biskosimetro errotazionala.

Tresnaren beheko aldean, biraka ari den hagatxoa ikusten da, zeina likatasun ezezaguneko likido batean murgiltzen den. Biskosimetroak, hagatxoak, abiadura jakin batean biratzeko egin beharreko indarra neurtzen du. Likidoak zenbat eta likatasun handiagoa izan, orduan eta indar gehiago beharko da hagatxoak abiadura jakin batean bira egiteko.

#### 4.9. irudia: Errotaziozko biskosimetroa

### 4.3.- LURRUN-PRESIOA

Likido bat ontzi ireki batean utziz gero, lehenago edo beranduago, dena desagertuko da, hau da, lurrundu egingo da. Baina, gauza bera sistema itxi batean eginez gero, molekula batzuk likidotik lurrun egoerara pasatuko dira, eta gauza bera gertatuko da lurrunean. Eta bi prozesu horiek orekara helduko dira, hau da, lurruntzen den kantitatea eta likidora itzultzen dena berdindu egingo dira. Oreka horretara iritsitakoan, likidoarekin orekan dagoen lurrun kantitateak presio jakin bat egingo du likidoaren gainean; tenperatura horretako likidoaren lurrun-presioa esaten zaio presio horri.

likidoa  $\xrightleftharpoons{\hspace{1.5cm}}$  lurruna

Likidoaren molekula guztiek, tenperatura jakin batean, ez daukate energia berbera, hau da, likidoen molekulek energia zinetiko jakin bat izango dute, batez beste, tenperatura bakoitzean, baina, molekulen artean, batzuek energia handiagoa izango dute beste batzuek baino. Batez besteko balioa baino energia altuagoa duten molekulek likidoaren molekulen arteko erakartze-indarrak gainditu, eta likidoaren gainazaletik gas egoerara pasatuko dira. Horixe da lurruntzea. Lurrunera pasatzen diren molekulen energia gainerakoen batez bestekoa baino handiagoa denez, likidoan gelditzen diren molekulen batez besteko energia txikiagoa egingo da, eta, horrexegatik, likidoaren tenperatura jaitsi egiten da. Horixe da alkohola, azetona edo beste substantzia lurrunkor bat larruazalean jarritakoan izaten dugun hotz-sentsazioaren arrazoia.



Beraz, temperatura konstante mantenduz likido bat lurruntzeko, beroa eman behar zaio sistemari, lurrunera pasatu diren molekulen energia berreskuratzeko, eta hori da, hain zuzen ere, lurruntze-entalpia, likido bat lurrundu eta temperatura konstante mantentzeko eman behar zaion energia.

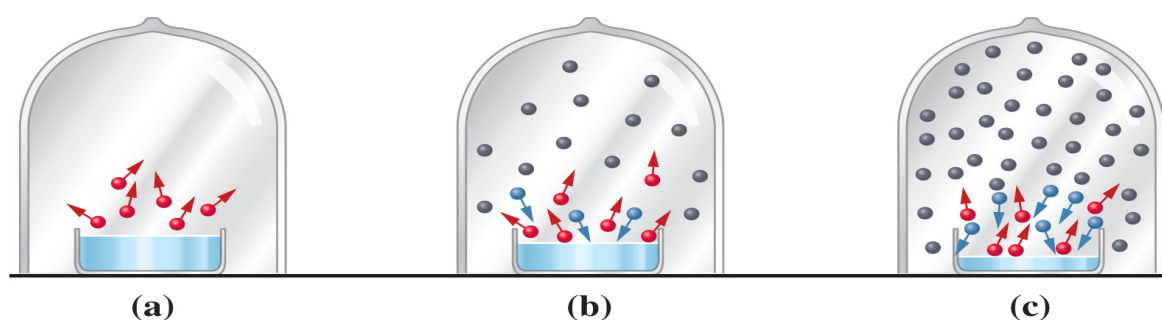
Lurruntze-entalpia, beraz, prozesu endotermikoa denez, magnitude positiboa izango da, eta likidoaren molekularterko indarren araberakoa izango da haren balioa.

TABLE 12.3 Some Enthalpies of Vaporization at 298 K <sup>a</sup>	
Liquid	$\Delta H_{\text{vap}}$ , kJ mol <sup>-1</sup>
Diethyl ether, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	29.1
Methyl alcohol, CH <sub>3</sub> OH	38.0
Ethyl alcohol, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	42.6
Water, H <sub>2</sub> O	44.0

<sup>a</sup> $\Delta H_{\text{vap}}$  values are somewhat temperature-dependent (see Exercise 93).

#### 4.3. taula: Zenbait likidoren lurruntze-entalpiak

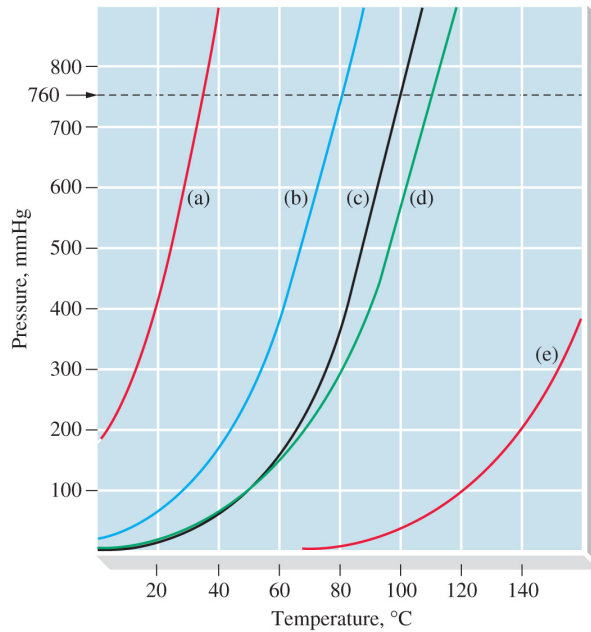
- Molecules in vapor state
- ➔ Molecules undergoing vaporization
- ➔ Molecules undergoing condensation



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

#### 4.10. irudia: Likidoaren lurrun-presioa azaltzeko irudia

Giro-tenperaturan lurrun-presio altua duten likidoek lurrunkorrak esaten zaie. Orain arte aipatutako propietateekin gertatzen zenaren antzera molekularterko indarrek eragin zuzena dute lurrun-presioan. Ad. 25 °C-an azetonaren lurrun-presioa 231 mmHg da, eta urarena aldiz 23,8 mmHg. Azetona ura baino likido lurrunkorragoa da. Eta nola aldatuko da likido baten lurrun-presioa temperaturarekin? Temperaturak gora egin ahala, likidotik ihes egiten duten molekulak gero eta gehiago izango dira, eta lurrun-presioa handiagoa izango da.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

4.11. Irudia: Zenbait likidoren lurrun-presio makurrak: a) Dietil eterra, b) bentzenoa, c) ura, d) toluenoa, e) anilina

Liburu gehienetan lurrun-presioaren datuak agertzen direnean, ez dira goiko makur horien moduan azaltzen, baizik eta lurrun-presioaren eta tenperaturaren arteko erlazioa ekuazio matematiko batean laburbilduta:

$$\ln P = -A \cdot \frac{1}{T} + B$$

Ekuazio hori erabili ahal izateko, A eta B konstanteak ezagutu behar dira. A likidoaren lurruntze-entalpiarekin lotuta dago:

$$A = \frac{\Delta_{\text{lur}}H}{R}$$

Eta, R-ren unitateen arabera, jouletan edo cal-tan emana egongo da lurruntze-entalpia. Goiko ekuazio hori bi tenperaturatan idatziz gero, beste hau lortuko genuke:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

**Clausius-Clapeyron-en ekuazioa**

Ekuazio horren arabera, nahikoa da jakitea zein diren likido baten lurruntze-entalpia eta tenperatura bateko lurrun-presioa, beste edozein tenperaturatan lurrun-presioa kalkulatu ahal izateko.

Likido bat ontzi ireki batean berotutakoan, likido osoaren lurruntzea gertatuko da tenperatura jakin batean, ez bakarrik gainazaleko likidoarena. Likido-burbuilak sortuko dira likidoaren barnean; gainazalera igo, eta likidotik ihes egingo dute. Ihes egiten duten molekula horiek egindako presioa eguratseko presioaren berdina izango da, eta esango dugu likido hori irakiten ari dela. Likidoa irakiten ari den bitartean, molekulak likidotik gasera pasatzeko erabiltzen da bero moduan absorbatutako energia guztia. Likidoa irakiten ari den bitartean, tenperatura ez da aldatuko, eta horixe da irakite-tenperatura. Likido baten lurrun-presioa kanpoko presio atmosferiko arruntaren berdina (1 atm)

egiten denean, likido horren **irakite-temperatura normala** izango dugu. Beraz, kanpoko presioa zein den, irakite-temperatura aldatu egingo da. Horrexegatik, presiopeko lapikoetan, likidoak temperatura altuagoetan hasten dira irakiten, eta jakiak azkarrago egosten dira. Alderantzizko kasua izango genuke mendi-tontor batean. Hango presioa 1 atm baino baxuagoa izango da, eta likidoa lehenago hasiko da irakiten. Adibidez, Everesteko gailurrean, denbora gehiago beharko dugu arrautzak egosteko, Donostian baino.

#### 4.3.- **SOLIDOEN PORTAERA**

Aurreko galderan ikusi dugu likidoak berotutakoan gas egoerara nola pasatzen diren, eta fase-aldaketa horri lotutako zenbait propietate ere aztertu dugu (irakite-temperatura, lurrin-presioa...).

Antzera gertatuko da solido bat berotutakoan. Solido kristalino bat berotutakoan, energia hori xurgatuko dute haren atomo, ioi edo molekulek, eta bibrazioa areagotu egingo da. Azkenean, solidoaren egitura kristalinoa apurtu, eta solidoa likido bihurtuko da. Prozesu horri fusioa esaten zaio, eta hori gertatzen deneko temperaturari, berriz, fusio-temperatura edo izozte-temperatura deritzo. Temperatura horretan, orekan egongo dira solidoa eta likidoa. Lurrunketarekin gertatzen denaren antzera, solidoa berotu eta likido bihurtzen ari den bitartean, sistemaren temperatura egonkor mantenduko da. Solido guztia likido bihurtu ondoren, temperaturak goraka jarraituko du. Solidoa likido bihurtzeko beharrezkoa den bero kantitatea solido horren fusio-entalpia da.

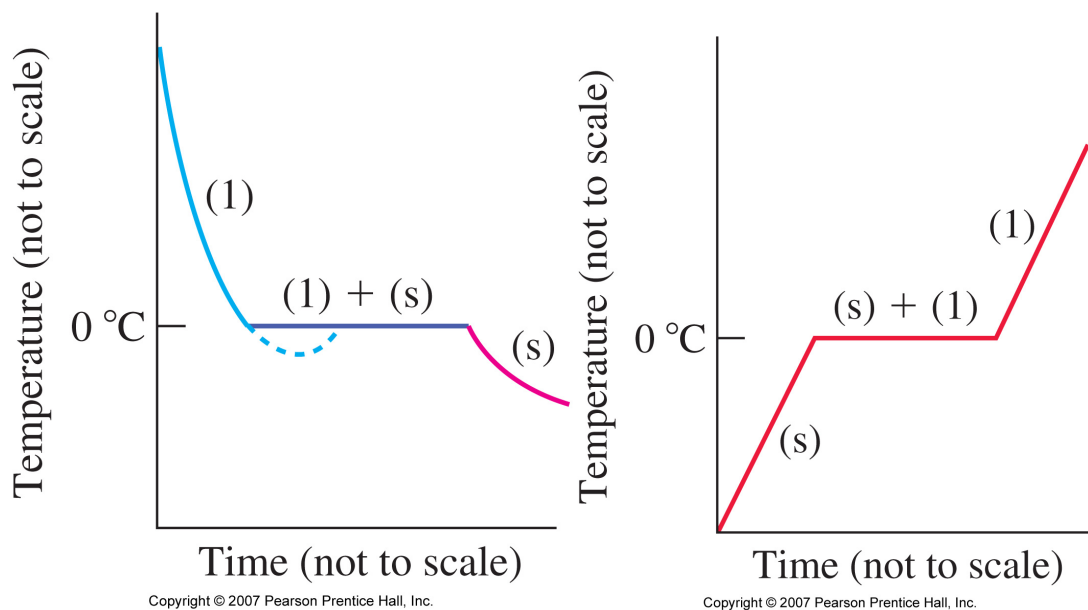
Taula honetan, zenbait substantziaren fusio-entalpiak eta fusio-puntuak agertzen dira.

TABLE 12.6 Some Enthalpies of Fusion		
Substance	Melting Point, °C	$\Delta H_{fus}$ , kJ mol <sup>-1</sup>
Mercury, Hg	-38.9	2.30
Sodium, Na	97.8	2.60
Methyl alcohol, CH <sub>3</sub> OH	-97.7	3.21
Ethyl alcohol, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-114	5.01
Water, H <sub>2</sub> O	0.0	6.01
Benzoic acid, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	122.4	18.08
Naphthalene, C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	80.2	18.98

#### 4.4. taula: Zenbait substantziaren fusio-puntua eta fusio-entalpia

Laborategi batean, nola neur daiteke substantzia baten fusio-puntua? Horretarako metodarik egokiena hozte-makurrak deritzenak irudikatzea da. Hau da, likido batetik abiatuz, pixkanaka-pixkanaka likido hori hoztuz joango gara, eta sistemaren temperatura hartuko dugu. Likidoa solido bihurtzen hasten denean, bi faseak elkarrekin orekan dauden bitartean, temperatura aldagaitz mantenduko da, eta horixe izango da fusio-temperatura.

Irudi hauetan, hozte- eta berotze-makurrak agertzen dira. Ikus daiteke nola mantentzen den temperatura denboran zehar aldagaitz desfase txiki baten ondoren.



4.12. irudia: Hozte- eta berotze-makurrak

Solidoek, likidoen antzera, lurruna eman dezakete zuzenean, eta fase-aldaketa horri sublimatzea esaten zaio. Solidoa sublimatzen denean, haren gainean lurrunak egindako presioa izango dugu, eta sublimatze-presioa esaten zaio horri. Solidoa lurrun bihurtzeko beharrezko energia sublimatze-entalpia izango da, eta esan daiteke fusioa gehi lurrunketa dela sublimatze-puntuan sublimatzea.

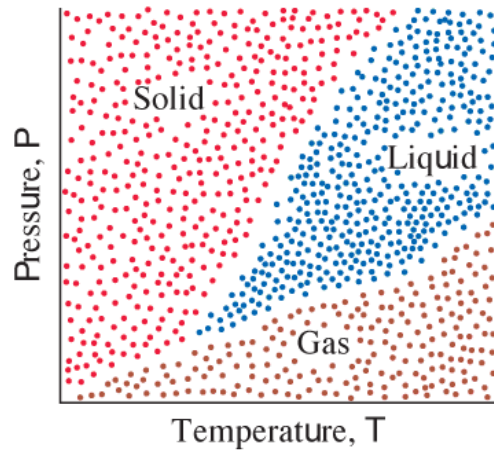
$$\Delta_{sub} H = \Delta_{fus} H + \Delta_{vap} H$$

Lurruntze-entalpiekin egin dugunaren antzera, sublimatze-entalpiak Clausius-Clapeyron ekuazioan ordezkatzuz gero, solidoen sublimatze-presioak kalkula daitezke, temperatura ezberdinetan.

Sublimatzea ez da fenomeno arrunta, baina badira substantzia oso ezagunak sublimatze-prozesuak ematen dituztenak; adibidez, ura edo karbono dioxidoa. Egun hotz eta lehor batean tenperatura 0 °C-ren azpitik egonda ere, ikus daiteke elurra urtu gabe nola desagertzen den. Baldintza horietan, elurra ez da urtzen; zuzenean sublimatu egiten da, eta ur-lurrun bihurtu. 0 °C-an, uraren sublimatze-presioa 4,58 mmHg da, eta, airean ur-lurrun kantitatea ez bada balio horretara iristen, solidoa zuzenean sublima daiteke.

#### 4.4.- FASE-DIAGRAMAK

Materiaren egoera fisikoak ikusi ditugu, eta presioaren eta tenperaturaren eragina ere bai. Demagun substantzia bat zer egoeratan dagoen adierazten dugula presio/tenperatura grafiko batean. Era honetako diagrama bat lortuko genuke:

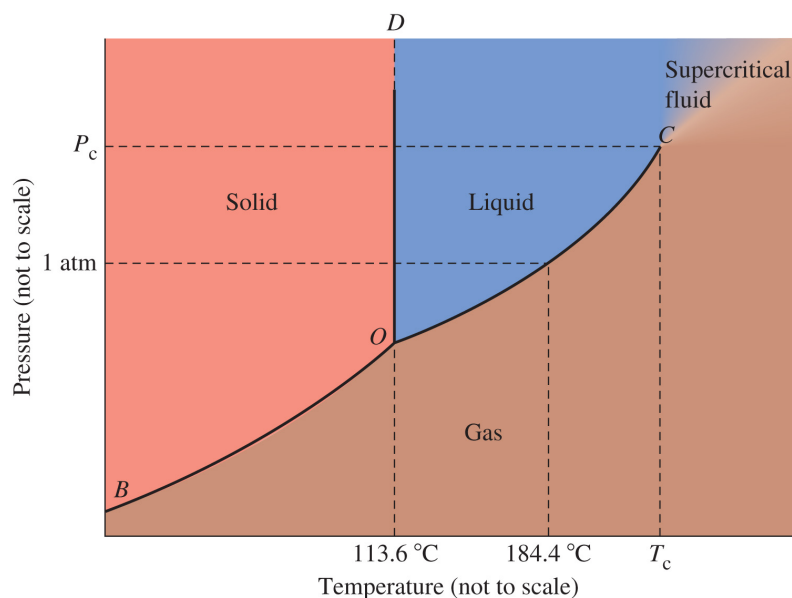


▲ FIGURE 12-26  
**Temperature, pressure,  
 and states of matter**

4.13. irudia: Substantzia baten  $p/T$  fase-diagrama

Temperatura baxuetan eta presio altuetan, puntu gorriak izango genituzke, eta, baldintza horietan, substantziaren egoera fisikoa solidoa izango da. Alderantziz, temperatura altuetan eta presio baxuetan, substantziaren egoera fisikoa gaseosoa izango da, eta tarteko temperatura eta presiotan likidoa izango genuke. Diagrama horri fase-diagrama esaten zaio, eta ez bakarrik egoera fisiko jakin baten baldintzak, baizik eta bi egoera fisiko elkarrekin orekan egoteko baldintzak ere irakur daitezke bertan. Ondoren, substantzia batzuen fase-diagrama batzuk azalduko ditugu, adibide gisa.

Iodoaren fase-diagrama



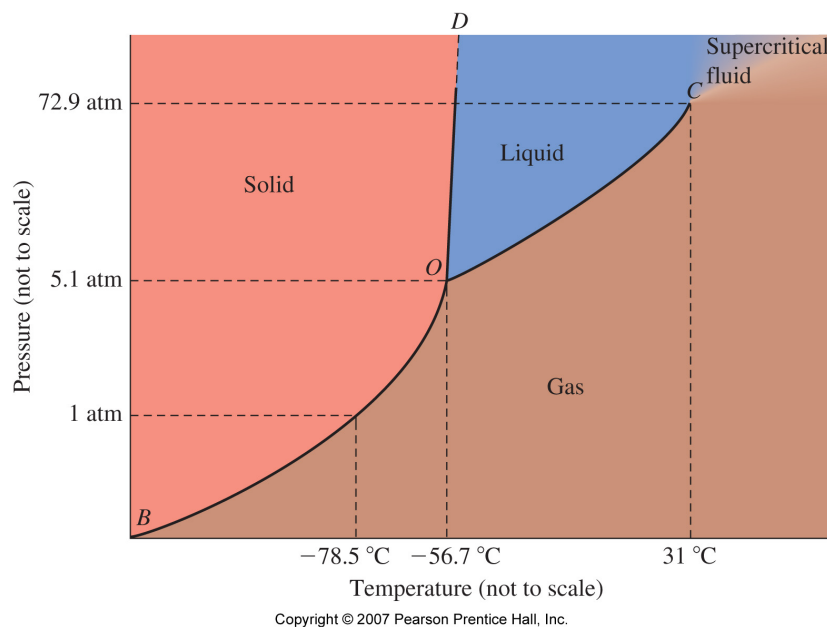
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

4.14. irudia: Iodoaren fase-diagrama

Fase-diagrama sinpleetako bat iodoarena da. OC makurra iodo likidoaren lurrun-presioaren makurra da, eta C puntua, berriz, puntu kritikoa da. OB iodo solidoaren sublimatze-makurra da. OD lerroa lerro ia guztiz bertikal bat da, eta horrek zera esan nahi du: solido-likido orekan presioak ez duela ia eraginik eta fusio-tenperatura ez dela aldatzen. O puntua oso bitxia da, hiru lerrok elkar ebakitzen dutelako. Beraz, puntu horren baldintzetan, ez bi, baizik eta hiru fase egongo dira elkarrekin orekan; puntu hirukoitza esaten zaio puntu horri. Iodoaren puntu hirukoitza  $113,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  eta  $91,6\text{ mmHg}$  dira. Fusio- eta irakite-puntu normalak fusio-makurrak eta lurrun-presioaren makurrak eta 1 atm-ko balioak elkar ebakitzen dutenean lortutakoak izango dira: ( $113,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  eta  $184,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Presioak ez du ia eraginik solido-likido makurraren gainean, eta, horrexegatik, ia tenperatura berean agertzen dira puntu hirukoitza eta fusio-puntu normala.

Aipatzekoa da diagrama hauek askotan ez direla eskalan behar bezala azaltzen eta modu kualitatiboagoan irakurri behar direla.

#### Karbono dioxidoaren fase-diagrama



4.15. irudia: Karbono dioxidoaren fase-diagrama

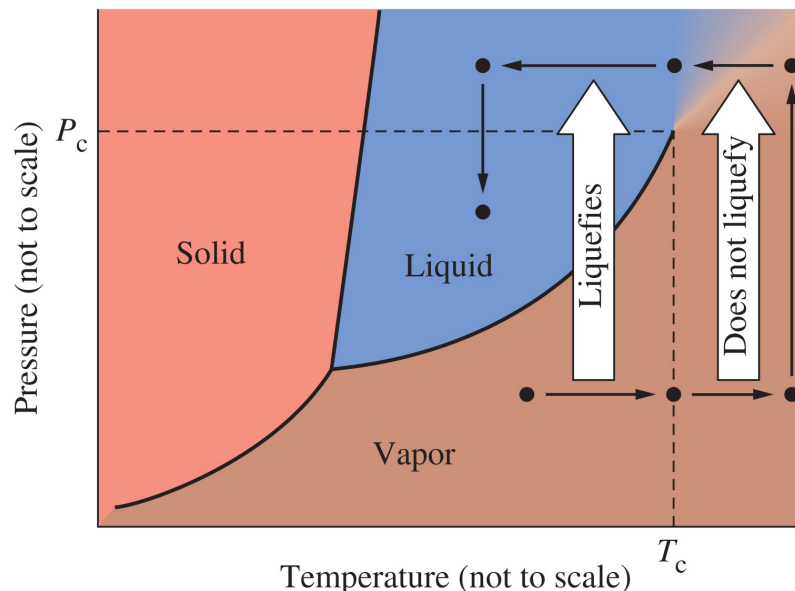
Karbono dioxidoaren diagramaren ezberdintasun nagusia, aurrekoarekin alderatuz gero, puntu hirukoitzaren kokapenean datza. Aurreko kasuan, puntu hirukoitzaren presioa 1 atm-ren azpitik zegoen; oraingoan, aldiz, 5,1 atm-n kokatzen da. 1 atm-ko lerro zuzenak sublimatze-makurra ebakiko du, baina ez lurrun-presioarena. Horrek zera esan nahi du: karbono dioxido solidoa ontzi ireki batean berotuz gero (1 atm),  $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ -an sublimatuko da, hots, ez da likido bihurtuko presio atmosferikoan, eta horrexegatik esaten zaio *izotz lehorra*.  $\text{CO}_2$  likidoa lortzeko 5,1 atm-tik gora egon beharko du, eta halaxe dago, hain zuzen, su-itxalgailuetan.  $\text{CO}_2$  likidoa askatutakoan, zatirik handiena lurrun bihurtzen da, bat-batean. Likidoa lurrun bihurtzeko, beroa xurgatu behar da; egoera likidoan mantendu den  $\text{CO}_2$ -a hoztu egingo da, eta, izozte-tenperaturatik behera egongo denez,  $\text{CO}_2$  solido bihurtuko da (elur edo izotz lehorra). Baina, eguratseko baldintza horietan,  $\text{CO}_2$  solidoa berehala sublimatu, eta  $\text{CO}_2$  gaseosoa emango du. Beraz,

sua itzaltzeko bi eragile izango ditugu: batetik, CO<sub>2</sub> gaseosoak airea bultzatuko duelako, eta, bestetik, ingurunea hoztu egingo delako.

### Fluido superkritikoak

Aurreko bi diagrametan, likido/lurrun makurra eten egiten da puntu batean (C puntuan, hain zuzen ere). Zer gertatzen da hortik aurrera? Ez da erraza sistemaren egoera fisikoa zein den zehaztea, egoera likidoa eta gaseosoak elkarrekin nahastu eta oso berdintsuak egiten baitira. Egoera horretan dagoenean, substantziaren dentsitatea likido bati dagokiona da; aitzitik, likatasuna gas bati dagokiona izango da. Egoera hori zehazteko erabili ohi den izena *fluido superkritikoa* da. Tenperatura kritikotik gora ez dago presiorik gasa likido bihurtuko duenik.

Irudi honetan, ikus daiteke tenperatura kritikotik gora gas baten gaineko presioa handitutakoan nola bihurtuko den gas hori fluido superkritiko. Presio kritikotik gora gaudela, tenperatura jaitsiz gero, fluido superkritiko hori likido bihurtuko da. Gas batetik abiatu gara, eta likido batera iritsi, baina, bitarte horretan, ez dugu gas/likido interfaserik ikusi.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

4.16. irudia: Fluido superkritikoak azaltzeko fase-diagrama. Geziek lurrunetik likidora pasatzeko bidea azaltzen dute, fase-aldaketarik ikusi gabe.

Eta zein izan daiteke fluido superkritikoen erabilera? Likidoak eta solidoak gasetan disolba daitezke, baina kantitate nahiko urrian. Aldiz, gas hori puntu kritikotik gora baldin badago, gas baten eta likido baten artekoa izango da haren portaera, eta disolbagarritasuna handiagoa izango da. Fluido superkritiko baten gaineko presioa aldatuz, haren dentsitatea alda daiteke, eta horrek eragina izango du solido edo likido jakin batek fluido horretan duen disolbagarritasunean. Horren aplikazio interesgarri bat kafeari kafeina kentzeko prozedura da. Duela gutxi arte, kafeari kafeina kentzeko erabiltzen zen metodoa metilenklorurotan disolbatzea zen. Kafeina disolbatu, eta kafe kafeinagabea lortzen zen. Metodoa ez da oso egokia, metilenkloruroa ez baita erabilerraza eta zaila baita guztiz desagerraraztea. Gaur egun, CO<sub>2</sub> fluido superkritikoa erabiltzen da. Kafe-aleak CO<sub>2</sub>-arekin kontaktuan ipintzen dira, 90 °C-an eta 160-220 atm-n. Kafeina disolbatu egiten da CO<sub>2</sub>-an, eta, tenperatura eta presioa jaisten direnean, kafeina hauspeatu egingo da. Behin erabili ondoren, CO<sub>2</sub> hori berrerabili egin daiteke.

Irudi honetan, fluido superkritikoaren itxura ikus daiteke:



About 10 °C  
below  $T_c$

About 1 °C  
below  $T_c$

Critical  
temp.  $T_c$

Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

4.17. irudia: Likido-gas trantsizioa temperatura kritikoan nola desagertzen den azaltzeko irudia

Puntu kritikora hurbiltzen garenean, likido/gas interfasea desagertuz doa, eta, puntu kritikoa, ezin ditugu bereizi.

TABLE 12.5 Some Critical Temperatures, $T_c$ , and Critical Pressures, $P_c$		
Substance	$T_c$ , K	$P_c$ , atm
"Permanent" gases <sup>a</sup>		
H <sub>2</sub>	33.3	12.8
N <sub>2</sub>	126.2	33.5
O <sub>2</sub>	154.8	50.1
CH <sub>4</sub>	191.1	45.8
"Nonpermanent" gases <sup>b</sup>		
CO <sub>2</sub>	304.2	72.9
HCl	324.6	82.1
NH <sub>3</sub>	405.7	112.5
SO <sub>2</sub>	431.0	77.7
H <sub>2</sub> O	647.3	218.3

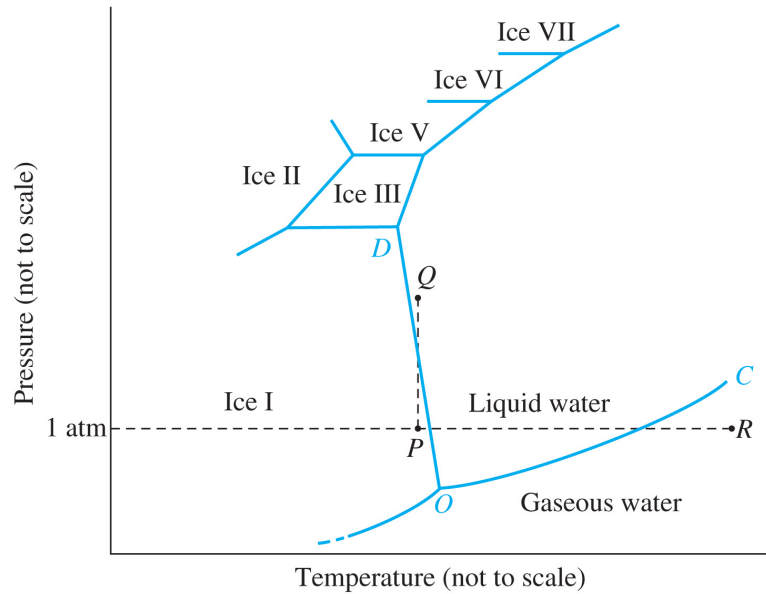
<sup>a</sup>Permanent gases cannot be liquefied at 25 °C (298 K).  
<sup>b</sup>Nonpermanent gases can be liquefied at 25 °C.

4.5. Taula: hainbat gasen puntu kritikoaren baldintzak

Atal hau bukatzeko, beste substantzia bitxi baten fase-diagrama azalduko dugu.

Uraren fase-diagrama





Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

#### 4.18. irudia: Uraren fase-diagrama

Irudian badira hainbat puntu bereizgarri. Batetik, ez daude 3 fase bakarrik, fase bat baino gehiago ikus baitaitezke egoera solidoan; polimorfismoa esaten zaio horri. Diagraman ikus daitezke urak puntu hirukoitz bat baino gehiago dituela. Bestalde, aipatzekoa da solido/likido makurraren malda negatiboa, hau da, uraren kasuan, presioa handiagoa egiten denean, uraren izozte-puntua txikiagoa egiten da. Egia esan, portaera hori ez da oso argia, presioa asko handitu behar baita izozte-puntua nola jaisten den ikusi ahal izateko.