

QUÍMICA FÍSICA I

Aplicació de la termodinàmica a sistemes d'interès químic

Josep Claret
Carlos M. Muller
Ramon Reigada

Departament de Química Física

Segona edició

QUÍMICA FÍSICA I

Aplicació de la Termodinàmica a sistemes d'interès químic

Josep Claret
Carlos M. Muller
Ramon Reigada

Departament de Química Física

*Thermodynamics is the only physical theory
of general nature of which I am convinced
that it will never be overthrown.*

ALBERT EINSTEIN

Índex

PRÒLEG	11
1. PRINCIPIS DE LA TERMODINÀMICA CLÀSSICA	13
1.1 Sistema termodinàmic	14
1.2 Principi Zero. Temperatura	15
1.3 Equacions d'estat	17
1.4 Propietats matemàtiques de les funcions d'estat	19
1.5 Primer Principi. Energia interna	21
1.5.1 Formes de bescanviar energia	22
1.5.2 Energia interna	24
1.5.3 Entalpia	24
1.6 Segon Principi. Entropia	25
1.7 Tercer Principi	27
1.8 Condicions d'equilibri i evolució	27
1.8.1 Funcions d'Helmholtz i de Gibbs	28
1.8.2 Significat físic d' A i G	30
1.9 Variacions de funcions d'estat	30
Problemes	33
2. SUBSTÀNCIES PURES	37
2.1 Diagrames de fase	37
2.1.1 Equilibri de fases	37
2.1.2 Pressió de vapor	40
2.1.3 Polimorfisme	42
2.1.4 Cristalls líquids	43
2.2 Termoquímica. Calorimetria	44
2.3 Propietats termodinàmiques de substàncies pures	47
Problemes	50
3. MESCLES I SOLUCIONS	53
3.1 Sistemes homogenis multicomponents	53
3.2 Comportament ideal	54
3.2.1 Mescles de gasos. Llei de Dalton	55
3.2.2 Mescles condensades. Llei de Raoult	56
3.2.3 Solucions. Llei de Henry	57
3.3 Magnituds molars parcials	59
3.4 Magnituds de mescla	62
3.5 Determinació de magnituds molars parcials	63
3.5.1 Mètode directe	63
3.5.2 Mètode de les ordenades	63

3.5.3	Mètode basat en les magnituds de mescla	64
3.6	Calors de dissolució	65
3.7	Entalpia de formació estàndard d'un solut	68
	Problemes	69
4.	POTENCIAL QUÍMIC I ACTIVITAT	71
4.1	Sistemes tancats de composició variable	71
4.2	Condició d'equilibri material	73
4.3	Equació de Gibbs-Duhem	75
4.4	Regla de les fases	75
4.5	El potencial químic	77
4.5.1	Sistemes ideals	77
4.5.2	Activitat	81
4.5.3	Coeficient d'activitat	86
4.5.4	Determinació d'activitats	87
4.5.5	Expressions del potencial químic	88
4.6	Magnituds de mescla	88
	Problemes	91
5.	SOLUCIONS D'ELECTRÒLITS	93
5.1	Magnituds termodinàmiques iòniques mitjanes	93
5.2	Teoria de Debye-Hückel	95
5.2.1	Hipòtesis	95
5.2.2	Llei de distribució de Boltzmann	96
5.2.3	Equació de Poisson-Boltzmann	97
5.2.4	Longitud de Debye	98
5.2.5	Coeficient d'activitat iònic mitjà	100
5.3	Entalpia de formació estàndard dels ions en solució	104
	Problemes	104
6.	EQUILIBRI MATERIAL. I. DIAGRAMES DE FASES DE SISTEMES MULTICOMPONENTS ..	105
6.1	Morfologia dels diagrames binaris	105
6.1.1	El potencial químic i els diagrames de fase	106
6.2	Miscibilitat total en cada fase	109
6.2.1	Sistemes ideals o propers al comportament ideal	109
6.2.2	Sistemes allunyats del comportament ideal. Azeòtrops	114
6.3	Miscibilitat parcial	117
6.3.1	Equilibri líquid-líquid (sòlid-sòlid)	117
6.3.2	Miscibilitat parcial a la fase més condensada. Eutèctics i azeòtrops heterogenis	118
6.3.3	Miscibilitat parcial a la fase més condensada. Peritèctics	122
6.3.4	Equilibri líquid-vapor en un sistema de líquids immiscibles	123
6.4	Corbes de refredament	123
6.5	Formació de compostos	124
6.6	Sistemes ternaris	127
6.6.1	Constant de repartiment	131
	Problemes	133

7. EQUILIBRI MATERIAL. II. PROPIETATS COL·LIGATIVES I EQUILIBRI DE MEMBRANA . . .	137
7.1 Propietats col·ligatives	137
7.1.1 Descens relatiu de la pressió de vapor	137
7.1.2 Descens crioscòpic i augment ebul·lioscòpic	138
7.1.3 Osmosi. Pressió osmòtica	140
7.1.4 Solucions d'electròlits. Factor de Van't Hoff	142
7.1.5 Osmometria. Determinació de masses molars	143
7.1.6 Tonicitat	146
7.2 Equilibri de fases en membranes	147
7.2.1 Potencial de membrana de Nernst	147
7.2.2 Potencial de membrana de Donnan	148
7.2.3 Membrana cel·lular plasmàtica	150
Problemes	152
8. EQUILIBRI MATERIAL. III. EQUILIBRI QUÍMIC	153
8.1 Condició d'equilibri en sistemes amb reacció química	153
8.2 Constant d'equilibri termodinàmica	155
8.2.1 Determinació de constants d'equilibri termodinàmiques	156
8.3 Reaccions en fase gas	157
8.4 Reaccions en fases condensades	160
8.5 Reaccions heterogènies	162
Problemes	166
9. EQUILIBRI MATERIAL. IV. EQUILIBRI ELECTROQUÍMIC	169
9.1 Piles galvàniques. Piles reversibles	169
9.1.1 Elèctrodes reversibles	172
9.1.2 Potencial d'unió líquida. Pont salí	174
9.1.3 Notació de les piles	175
9.1.4 Mesura de la força electromotriu d'una pila	176
9.2 Termodinàmica de piles. Equació de Nernst	176
9.2.1 Determinació de la força electromotriu estàndard d'una pila	177
9.3 Determinació de magnituds termodinàmiques	178
9.4 Potencials d'elèctrode. Sèrie electromotriu	179
9.5 Potenciometria	183
9.5.1 Elèctrode de referència	183
9.5.2 Elèctrodes selectius a ions (ISE). Mesura del pH	184
9.5.3 Valoracions potenciomètriques	186
Problemes	188
10. INTERFASES	191
10.1 Concepte d'interfase	191
10.2 Tensió superficial	192
10.2.1 Interfases corbades	195
10.2.2 Angle de contacte	196
10.2.3 Capil·laritat	197
10.3 Termodinàmica d'interfases	200
10.3.1 Isoterma de Gibbs	202
10.3.2 Tipus de soluts. Tensoactius	203

10.4	Adsorció en sòlids	206
10.4.1	Quimisorció i fisisorció	207
10.4.2	Isotermes d'adsorció	208
10.4.3	Models d'adsorció	209
10.5	La interfase carregada	213
10.5.1	Tractament termodinàmic de la interfase carregada. Equació de Lippmann	214
10.5.2	Models de la doble capa	216
	Problemes	218
11.	SISTEMES COL·LOÏDALS	221
11.1	L'estat col·loïdal	221
11.2	Tipus de sistemes col·loïdals	223
11.2.1	Dispersions col·loïdals	223
11.2.2	Col·loides d'associació	224
11.2.3	Solucions de macromolècules	225
11.3	Propietats òptiques: l'efecte Tyndall	226
11.4	Estabilitat de les sistemes col·loïdals	227
11.4.1	Estabilització per protecció	227
11.4.2	Estabilització electrostàtica	227
11.4.3	Coagulació de sistemes col·loïdals termodinàmicament estables	230
11.5	Detergents i emulgents	230
	Problemes	231
	BIBLIOGRAFIA	233

La Termodinàmica clàssica d'equilibri és l'àmbit de la Ciència que s'encarrega d'establir les relacions matemàtiques entre observables/mesurables experimentals o, en general, propietats macroscòpiques d'un sistema en equilibri, sempre des d'un punt de vista fenomenològic i sense recolzar-se en cap model microscòpic teòric. En particular, la Termodinàmica Química aplica aquestes relacions fenomenològiques a sistemes d'interès químic, generalment entesos com aquells en què la composició és un paràmetre rellevant. Per tant, la Termodinàmica Química proveeix de les eines necessàries que permeten quantificar, caracteritzar i entendre gran quantitat de fenòmens que tenen lloc a la natura o que som capaços de generar en un laboratori.

Com recull el seu títol, aquest llibre s'ha dissenyat com a resposta a la necessitat de disposar d'un llibre de text de referència per a l'assignatura Química Física I del Grau de Química. És, doncs, un llibre dirigit als estudiants que cursen aquesta assignatura i segueix fidelment els continguts del seu pla docent. Addicionalment, el tractament rigorós dels continguts desenvolupats fan també d'aquest llibre un possible text de consulta per a altres assignatures amb continguts de Termodinàmica impartides en el mateix ensenyament de Química o en d'altres ensenyaments, com per exemple els d'Enginyeria Química, Enginyeria de Materials, Ciències Ambientals, Enginyeria Geològica o Bioquímica.

Tot seguint la distribució dels continguts de la Termodinàmica en l'ensenyament de Química de la Universitat de Barcelona, el llibre s'ha estructurat en deu capítols en els quals bàsicament s'estudia l'aplicació de la Termodinàmica d'equilibri (macroscòpica) a processos d'interès químic. Només, atenent al seu interès intrínsec i a la seva utilitat en el tractament de les solucions d'electròlits, es fa una excepció per presentar el model estadístic de Debye-Hückel.

Per tal d'homogeneïtzar coneixements, en els primers dos capítols es fa un repàs de l'aplicació dels Principis de la Termodinàmica a substàncies pures (càlculs de variacions de funcions d'estat, diagrames de fase, etc.) amb especial atenció a la definició dels criteris d'equilibri i espontaneïtat de sistemes tancats i a les transferències energètiques que acompanyen les reaccions químiques. Al tercer capítol s'inicia el veritable desenvolupament de l'assignatura, amb la introducció de la metodologia necessària per a l'estudi termodinàmic de sistemes multicomponents, tot encetant el tema amb l'estudi del comportament experimental de les mescles i les solucions. La introducció de les magnituds molars parcials i, més concretament, del potencial (electro)químic al capítol 4, ens permetrà definir la nova condició d'equilibri aplicable a aquests sistemes i fixar les bases per a l'aplicació de la termodinàmica a sistemes amb múltiples fases i components, sistemes amb reacció química i/o electroquímica o a sistemes multifase en què la interfase té un paper important. En tots s'introdueix el concepte de sistema ideal com a referència imprescindible per dur a terme el tractament acurat de qualsevol dels sistemes que es presenten als capítols successius. La introducció de la magnitud activitat, la reinterpretació de les propietats col·ligatives, la introducció de la constant termodinàmica d'una reacció, de la força electromotriu i de l'equació

de Nernst o de la tensió superficial i les isoterms d'adsorció, són alguns dels conceptes que van apareixent al llarg del llibre. Al darrer capítol es fa una breu presentació dels sistemes col·loïdals, com a exemple de sistemes amb característiques molt particulars atenent a la seva naturalesa (no es poden considerar sistemes heterogenis però tampoc homogenis) i a la seva estabilitat (en molts casos cinètica i no termodinàmica).

Cal remarcar que aquest llibre ha estat escrit amb una doble intenció. Per un costat es pretén incloure amb rigor l'aparell matemàtic necessari per derivar o demostrar totes aquelles relacions matemàtiques de la Termodinàmica Química que es volen impartir a l'assignatura Química Física I. En aquest punt el llibre segurament sobrepassa el nivell exigut als estudiants de l'assignatura. És a dir, moltes demostracions matemàtiques que únicament s'indiquen o fins i tot s'obvien a classe, es trobaran en aquest llibre per tal que els estudiants les puguin consultar. D'altra banda, aquest llibre ha estat concebut amb la clara vocació de mostrar en tot moment l'aplicació dels conceptes introduïts en problemes concrets d'interès químic. Sovint, la Termodinàmica és interpretada pels estudiants com una matèria feixuga, eminentment abstracta i molt complexa en l'aspecte matemàtic, i hom l'acaba prenent com una successió d'expressions matemàtiques que únicament cal memoritzar. Per tal de superar aquesta percepció, en aquest llibre s'ha optat per una doble via. En primer lloc, el text inclou problemes numèrics plantejats, discutits i resolts, introduïts immediatament després de la presentació d'un concepte rellevant per tal de mostrar-ne la seva aplicació en una situació concreta. A més, moltes seccions del llibre es dediquen a l'aplicació dels conceptes termodinàmics estudiats a sistemes experimentals reals que poden tenir lloc en un laboratori químic, en la indústria química o en la vida quotidiana.

Al final de cada capítol s'han inclòs una sèrie de problemes no resolts, per tal que l'estudiant pugui comprovar l'assoliment dels coneixements necessaris. Aquests problemes són els recollits a la llista de problemes de l'assignatura Química Física I, raó per la qual els autors volen agrair l'esforç a tots els professors del Departament de Química Física que durant els darrers anys han contribuït a elaborar aquesta llista de problemes.

Finalment, els autors també volen agrair els comentaris i suggeriments de na Rosa Albalat i en Fermín Huarte que han contribuït a millorar el manuscrit.

ELS AUTORS

PRINCIPIS DE LA TERMODINÀMICA CLÀSSICA

La Termodinàmica és l'àrea de la Física que estudia les transferències d'energia que tenen lloc en la natura, i en particular la interrelació entre calor i treball. Tots els seus continguts es desenvolupen a partir d'observacions empíriques, sense que es plantegi cap hipòtesi sobre la naturalesa de la matèria. Per tant, es tracta d'una ciència macroscòpica o fenomenològica basada en la mesura i la relació entre magnituds observables, com calor, treball, pressió, etc.

Els fonaments d'aquesta disciplina es van establir a mitjan segle XIX a partir dels treballs sobre el rendiment de les màquines tèrmiques (S. Carnot, 1824) i de l'acceptació del calor com una forma de transferir energia (J. Joule, 1850). Això va permetre enunciar el Primer Principi com una expressió del principi general de la conservació de l'energia, i el Segon Principi com la impossibilitat que el calor flueixi espontàniament des d'un cos fred a un cos calent (R. Clausius, W. Thomson (Lord Kelvin), 1850). Posteriorment, es va introduir el concepte d'entropia (R. Clausius, 1860) i es va reformular el Segon Principi en termes d'aquesta magnitud per determinar el sentit de l'evolució d'un sistema aïllat. Més tard, es va introduir el Tercer Principi que fixa el zero d'entropies (W. Nernst, 1912). El Principi Zero introdueix la temperatura com la magnitud intensiva que pren el mateix valor quan dos sistemes estan en equilibri tèrmic (J. C. Maxwell, 1871).

La Termodinàmica Química aplica les lleis de la Termodinàmica a les reaccions químiques i als canvis de fase. Per tant, entre els seus objectius cal destacar els bescanvis d'energia que acompanyen aquests processos (Termoquímica), el sentit espontani de la seva evolució i la naturalesa dels corresponents estats d'equilibri. Aquesta disciplina va néixer a finals del segle XIX amb la introducció del potencial químic com la magnitud responsable de tots els processos que comporten canvis de composició i/o transferència de matèria (J. W. Gibbs, 1890), i es va consolidar a partir de dos llibres que van desenvolupar aquest formalisme. El primer va ser *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances* (G. N. Lewis, M. Randall, 1923) en el qual es va introduir el concepte d'activitat. L'altre va ser *Modern Thermodynamics by the methods of Willard Gibbs* (E. A. Guggenheim, 1933).

Aquesta ciència macroscòpica que és la Termodinàmica la podem dividir en dues parts, tenint en compte la naturalesa dels sistemes que s'estudien. D'una banda, tenim la Termodinàmica Clàssica, que tracta sistemes en equilibri, i de l'altra, la Termodinàmica de Processos Irreversibles, que estudia sistemes allunyats de l'equilibri. En aquest curs, només ens centrarem en la Termodinàmica Clàssica, és a dir, en l'estudi de sistemes en equilibri. Això vol dir que la variable temps serà irrellevant en tot el que segueix.

En aquest primer capítol, s'introduiran els quatre Principis en què es basa la Termodinàmica Clàssica, fent èmfasi en les implicacions més rellevants per a la seva aplicació a sistemes d'interès químic. No es comentaran alguns temes com el cicle de Carnot i les màquines tèrmiques, punt de partida per establir i fonamentar el Segon Principi, ni la inaccessibilitat del zero absolut de temperatura, un resultat lligat al Tercer Principi.

1.1. Sistema termodinàmic

Un sistema termodinàmic és la part de l'univers objecte del nostre estudi. La part de la resta de l'univers que interacciona amb el sistema l'anomenarem medi o entorn. Les interaccions entre sistema i medi depenen del tipus de paret que els separa. Així, una paret impermeable impedeix la transferència de matèria i fa que la massa del sistema es mantingui constant: tenim un sistema tancat. En cas contrari, quan la paret és permeable, parlem de sistemes oberts. Una paret rígida manté constant el volum del sistema, és a dir, no permet el bescanvi de treball d'expansió, també anomenat treball pV o hidrostàtic. Una paret adiabàtica és la que no permet cap altre tipus de bescanvi d'energia, és a dir, la transferència de calor, mentre que una paret diatèrmica és la que deixa passar calor a través seu.

Un sistema homogeni és el format per una sola fase, per exemple aigua líquida o una mescla d'aigua amb etanol. Un sistema heterogeni està constituït per més d'una fase, per exemple, aigua líquida i gel. Anomenem sistema simple un sistema homogeni, tancat i de composició constant (substància pura) que només pot bescanviar calor i treball d'expansió amb el medi.

Un sistema homogeni està en equilibri quan les seves propietats són uniformes (tenen el mateix valor a cada punt del sistema) i estacionàries (no canvien amb el temps). Un sistema heterogeni està en equilibri quan les seves propietats són estacionàries, i uniformes a cada fase del sistema. Els estats d'equilibri d'un sistema termodinàmic es caracteritzen pels valors que adopten una sèrie de propietats o magnituds que anomenem funcions o variables d'estat. La característica fonamental de les funcions d'estat és que el seu valor només depèn de l'estat en què es troba el sistema i no del camí que ha seguit per assolir-lo. Si el sistema no està en equilibri, les seves funcions d'estat no estan definides, no tenen un valor definit. Una funció d'estat és intensiva quan el seu valor no depèn de la grandària del sistema. En cas contrari, tenim les variables extensives. Per saber si una variable és extensiva o intensiva, només cal preguntar-se pel seu valor si el sistema es fa, per exemple, el doble de gran. Les magnituds que doblen el seu valor com, per exemple, la massa i el volum, seran funcions extensives, i si romanen constants, com la pressió i la densitat, seran intensives.

Si les funcions d'estat caracteritzen els estats d'equilibri d'un sistema termodinàmic, una qüestió important és el nombre mínim d'aquestes magnituds que necessitem conèixer per tenir definit un dels estats d'equilibri del sistema. El principi d'estat diu que

l'estat intensiu d'un sistema simple està totalment definit en fixar dues variables intensives qualsevol.

Això vol dir que, en un sistema simple, tenim dues variables intensives independents. Així, per exemple, totes les propietats de l'aigua líquida estan perfectament determinades en fixar la pressió i la temperatura.

Un procés termodinàmic és qualsevol transformació que experimenta un sistema des d'un estat d'equilibri inicial fins a un altre estat d'equilibri final. Un cicle termodinàmic és un procés en què els estats inicial i final són el mateix. És evident que la variació de qualsevol funció d'estat, Y , en qualsevol procés és la diferència entre els seus valors en els estats inicial i final, i que en un cicle és nul·la:

$$\Delta Y = \int_1^2 dY = Y_2 - Y_1 \quad \oint dY = 0 \quad (1.1)$$

independentment de la trajectòria que segueixi el sistema per anar de l'estat inicial al final.

De totes les trajectòries que pot seguir el sistema per anar de l'estat inicial al final, n'hi ha un tipus que té una rellevància especial, que és el procés reversible. Un procés s'anomena reversible quan el sistema està en equilibri amb el medi durant tota la transformació. Això vol dir que el sistema passa per successius estats d'equilibri i, malgrat que varien, les seves variables d'estat estan definides en tot moment. En canvi, en un procés irreversible, el sistema deixa d'estar en equilibri i les seves magnituds d'estat poden no estar definides durant el trànsit de l'estat inicial a l'estat final del procés. A més, després d'un procés reversible, el sistema i el medi poden retornar al seu estat inicial sense que es produeixi cap canvi en les propietats termodinàmiques de l'univers: un procés reversible es pot invertir de tal manera que no queda rastre que indiqui que el sistema ha sofert un canvi termodinàmic. A la pràctica, la immensa majoria dels processos que es produeixen en la natura són irreversibles, però es poden apropar a la reversibilitat si es duen a terme de manera suficientment lenta, deixant temps suficient perquè el sistema s'adapti a la situació d'equilibri després de successius canvis infinitesimals de les variables que el controlen.

1.2. Principi Zero. Temperatura

En aquesta secció comentarem el Principi Zero de la Termodinàmica que, com veurem, permet introduir la temperatura com a variable termodinàmica intensiva fonamental a partir del concepte d'equilibri tèrmic.

Suposem que tenim dos sistemes en equilibri als quals els posem en contacte mitjançant una paret diatèrmica. Poden passar dues coses: que continuïn en equilibri o que evolucionin fins a assolir uns nous estats en què els dos sistemes estaran en equilibri entre si. Aquest estat d'equilibri, assolit per dos sistemes (dos estats d'un mateix sistema o un sistema i el medi) separats per una paret diatèrmica, s'anomena equilibri tèrmic.

L'observació experimental indica que si dos sistemes estan en equilibri tèrmic amb un tercer, tots tres estan en equilibri tèrmic entre si. Aquest constitueix l'enunciat de Fowler-Guggenheim (1939) del Principi Zero de la Termodinàmica. Aquest fet comporta que podem emprar un sistema qualsevol per determinar si dos sistemes, A i B , estan en equilibri tèrmic entre si. Per tant, podem pensar en l'existència d'una propietat intensiva, la temperatura, que té un valor determinat en un estat particular d'un sistema, i que pren el mateix valor en tots aquells sistemes que estan en equilibri tèrmic entre si. Tots els estats d'un sistema que estan en equilibri tèrmic entre si defineixen una isoterma del sistema.

El principi Zero, a més de introduir la temperatura com a funció d'estat fonamental, és la base de la Termometria, el conjunt de tècniques adreçades a la mesura d'aquesta magnitud. En principi, podem pensar en qualsevol sistema com a termòmetre. L'únic requisit que s'ha de complir és que tingui una propietat que variï notòriament amb la temperatura i que anomenarem variable termomètrica. Així, la longitud d'una columna de mercuri en un termòmetre de mercuri, la pressió d'un gas en un termòmetre de gas a volum constant, el potencial de contacte (diferència de potencial elèctric entre dos metalls en contacte) en un termoparell i la diferència de potencial elèctric entre els terminals d'una resistència en circular-hi un corrent conegut en un termistor, són alguns exemples de diferents termòmetres amb les corresponents variables termomètriques.

Per assignar valors a la temperatura, els termòmetres s'han de calibrar, i això vol dir construir una escala de temperatura. Per fer-ho, es posa el termòmetre en contacte tèrmic amb uns sistemes de referència (punts fixos), es mesura la variable termomètrica, i s'assigna un valor determinat a la temperatura. Així, l'escala Celsius (Fahrenheit) pren la temperatura de l'aigua líquida saturada d'aire en equilibri amb gel (punt de gel) igual a 0 °C (32 °F) i en equilibri amb vapor (punt de vapor) igual a 100 °C (212 °F), a la pressió d'1 bar. Si se suposa una dependència lineal de la variable termomètrica amb la temperatura, el valor de la temperatura en l'escala Celsius s'escriu

$$t \text{ °C} = 100 \frac{X - X_g}{X_v - X_g}$$

Aquesta expressió permet calcular la temperatura d'un sistema després de mesurar els valors X , X_g i X_v de la corresponent variable termomètrica pel sistema problema, el punt de gel i el punt de vapor, respectivament.

El problema sorgeix quan es mesura la temperatura d'un sistema amb termòmetres diferents o emprant el mateix termòmetre amb substàncies diferents. Els valors obtinguts també són diferents, la qual cosa posa en dubte la temperatura com a funció d'estat. Podem pensar que aquest resultat és conseqüència de suposar una dependència lineal entre la variable termomètrica i la temperatura, que no té per què ser certa, però hi ha una altra raó molt més important. Com que la mesura de la temperatura no es fa de manera directa sinó a través de la variable termomètrica, el valor que s'obté ha de dependre forçosament del termòmetre i de la substància termomètrica emprada, ja que la dependència de la variable termomètrica, X , de la temperatura serà diferent en cada cas. Llavors, l'únic termòmetre que donarà un valor de la temperatura que tingui sentit des d'un punt de vista termodinàmic serà aquell que doni el mateix valor independentment de la substància termomètrica utilitzada.

La solució a aquest problema la dona el termòmetre de gas a volum constant. Després d'introduir una quantitat d'un gas qualsevol en el termòmetre, mesurem la pressió quan està en contacte tèrmic amb el punt de vapor, p_v , i amb el punt de gel, p_g . Repetim aquesta experiència amb quantitats més petites de gas en el termòmetre, i representem les corresponents relacions p_v/p_g enfront de p_g . Obtindrem una corba suau que esdevé lineal a pressions de gas molt baixes. Extrapolant el valor d'aquesta relació al límit de pressió zero, s'obté un valor igual a 1,3661. Si canviem el gas del termòmetre, les representacions que s'obtenen són diferents, però totes tenen en comú aquest valor per $p \rightarrow 0$, quan tots els gasos es comporten idealment.

Definim l'escala de temperatura del gas ideal, T , també anomenada escala absoluta de temperatura i que s'expressa en graus kelvin, K, com aquella en què la relació entre els valors de la temperatura en els punts de vapor i de gel és igual al valor de la relació p_v/p_g en el límit de pressió zero (comportament de gas ideal)

$$\frac{T_v}{T_g} = \lim_{p_g \rightarrow 0} \frac{p_v}{p_g} = 1,3661$$

i que, a més, satisfà la condició

$$T_v - T_g = 100$$

D'aquí resulta:

$$T_v = 373,15 \text{ K} \quad T_g = 273,15 \text{ K}$$

Per mesurar una temperatura qualsevol en aquesta escala de temperatura, només caldria repetir les mateixes experiències, però posant en contacte tèrmic el termòmetre amb el sistema problema i amb el punt de gel, de manera que

$$\frac{T}{T_g} = \frac{T}{273,15} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_g}$$

La relació amb l'escala Celsius és donada per

$$t \text{ } ^\circ\text{C} = T \text{ K} - 273,15$$

i la temperatura Celsius corresponent al zero de l'escala absoluta és igual a $-273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$. Cal recalcar aquí que l'escala absoluta és l'única que dóna sentit a la temperatura com a funció d'estat d'un sistema. Això vol dir que és l'única que s'ha d'utilitzar en qualsevol càlcul dins l'àmbit de la Termodinàmica.

A la X Conferència General de Pesos i Mesures (París, 1954), es va acordar una definició més senzilla de l'escala absoluta de temperatura, basada en el punt triple de l'aigua. El punt triple (vegeu la secció 2.1.1) defineix els únics valors de pressió i temperatura en què coexisteixen tres fases d'una substància pura, que en el cas de l'aigua són les fases sòlida, líquida i gasosa. En aquesta nova definició, el kelvin és igual a $1/273,16$ de la temperatura del punt triple de l'aigua ($0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$).

1.3. Equacions d'estat

Per determinar l'estat d'un sistema termodinàmic simple es necessita conèixer el valor de dues de les tres variables intensives més habituals: temperatura (T), pressió (p) i volum molar ($V_m = V/n$). Qualsevol d'aquestes tres variables la podem escriure, doncs, en funció de les altres dues per a qualsevol estat d'equilibri del sistema. La funció $f(P, T, V_m) = 0$ que les relaciona és l'equació d'estat del sistema.

L'equació d'estat d'un sistema es determina experimentalment i depèn de la seva naturalesa. El paradigma d'equació d'estat és el que correspon a l'anomenat gas ideal, que descriu el comportament dels gasos en el límit de pressió nul·la:

$$p V_m = R T \quad \frac{p V_m}{R T} = 1$$

on R és l'anomenada constant universal dels gasos i té un valor de $8,3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Malgrat que aquesta relació té un origen empíric, també pot ser reproduïda mitjançant la Termodinàmica Estadística considerant un model de gas en què les molècules se suposen puntuals (volum nul) i sense interacció entre elles. Aquesta equació pot ser una bona aproximació per descriure el comportament dels gasos a pressions suficientment baixes. L'equació de Van der Waals,

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

té en compte les desviacions del comportament dels gasos respecte a l'ideal, mitjançant els paràmetres a i b , els valors de les quals depenen de cada gas i es poden considerar constants en un determinat interval de condicions experimentals. El paràmetre b té en compte l'efecte del volum de les molècules del gas i a , el de les seves interaccions. S'han proposat moltes altres equacions d'estat per descriure el comportament dels gasos. Destaquem, per exemple, les equacions d'estat del virial:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \quad \frac{pV_m}{RT} = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots$$

on $B(T), C(T), \dots, B'(T), C'(T), \dots$ són paràmetres ajustables experimentalment que depenen de la temperatura i de la naturalesa del gas.

En sistemes condensats no es disposa d'equacions d'estat com en els gasos. Llavors, les relacions entre p , T i V_m d'un sistema simple s'expressen mitjançant els coeficients de dilatació cúbica, α_V , i de compressibilitat isotèrmica, κ_T , paràmetres que es poden mesurar mitjançant experiments relativament senzills. Així, el coeficient de dilatació cúbica expressa la variació relativa del volum d'un sistema respecte al canvi de temperatura, en un experiment en què es manté la pressió constant. En termes matemàtics, α_V és la derivada parcial del volum respecte la temperatura a pressió constant (vegeu la secció 1.4) per unitat de volum

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.2)$$

on α_V té unitats de K^{-1} . El coeficient de compressibilitat isotèrmica, κ_T , expressa la variació relativa de volum respecte al canvi de pressió a temperatura constant,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.3)$$

i habitualment s'expressa en bar^{-1} .

Un exercici molt senzill que deixem per al lector consisteix a derivar l'expressió d'aquests dos paràmetres a partir d'una equació d'estat (p. ex. gasos ideals). Al mateix temps, és important entendre que la informació que donen α_V i κ_T equival a la informació continguda en una equació d'estat. Per exemple, per a un sistema que es manté a p constant, si coneixem α_V podem construir mitjançant un càlcul senzill la seva equació d'estat. Si la pressió és constant,

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \alpha_V dT = \frac{dV}{V} \Rightarrow \int_{T_0}^T \alpha_V dT = \int_{V(T_0)}^{V(T)} \frac{dV}{V}$$

Aquesta integral tindrà més o menys dificultat en funció de la funcionalitat de $\alpha_V(T)$, però en tot cas, un cop resolta i coneixent el valor del volum a una temperatura determinada T_0 , podem obtenir una expressió general per a $V(T)$ a la pressió fixada inicialment. En l'exemple anterior, si α_V té un valor constant independent de T , trobem

$$\ln[V(T)] = \ln[V(T_0)] + \alpha_V(T - T_0)$$