TERMODINAMIKA MAKROSKOPIKOA

Jose Mari Elortza

TERMODINAMIKA MAKROSKOPIKOA

Jose Mari Elortza

HEZKUNTZA, UNIBERTSITATE ETA IKERKETA SAILAK
ONETSIA
(1.991-VI)

© U.E.U.KO Kimika Saila
General Concha 25, 6. 48010 BILBO

I.S.B.N.: 84-86967-34-1
Lege-gordailua: BI-1654-91

Inprimategia: BOAN S.A.
Padre Larramendi 2-1, 48012 BILBO
Azalaren diseinua: Julio Pardo

AURKIBIDEA

AITZIN SOLASA XIII

1.- OREKA TERMIKOA ETA TENPERATURA 1
1.1.- Sistema termodinamikoak 3
1.2.- Sistema termodinamikoaren egoera 4
1.3.- Oreka termikoa 6
1.4.- Tenperatura-kontzeptua 7
1.5.- Tenperaturaren neurketa 9
1.6.- Termometroen konparaketa 12
1.7.- Gasezko termometroa 13
1.8.- Nazioarteko tenperatura-eskala praktikoa 16

2.- PROZESUAK ETA EGOERAK 19
2.1.- Oreka termodinamikoa 19
2.2.- Transformazioak edo prozesuak 20
2.3.- Egoera-ekuazioak 21
2.4.- Gas idealaren egoera-ekuazioa 21
2.5.- Gas idealen nahastea 23
2.6.- Gas errealak: van der Waals-en egoera-ekuazioa 25
2.7.- van der Waals-en egoera-ekuazio erreduzitua eta egoera baliokideen legea 29
2.8.- Beste zenbait egoera-ekuazio eta Boyle tenperatura 30
2.9.- Konprimagarritasun-makur jeneralizatuak 36

3.- LANA TERMODINAMIKAN 43
3.1.- Lan termodinamikoa 43
3.2.- Espantsio-lana sistema hidrostatikoetan 44
3.3.- Espantsio-lanak ez direnak 46

3.4.- Zabalkuntza-koefiziente termikoa, konprimagarritasun-koefiziente isotermikoa eta koefiziente piezotermikoa 50
3.5.- Egoera-ekuazio kanonikoak 54
3.6.- Espantsio-lana prozesu itzulgarrietan 56
3.7.- Espantsio-lan itzulgarria gas idealentzat 57

4.- BEROA 61
4.1.- Beroa 61
4.2.- Bero-ahalmena 62
4.3.- Bero espezifikoak esperimentalki lortzeko metodoak 63

5.- TERMODINAMIKAREN LEHEN PRINTZIPIOA 69
5.1.- Termodinamikaren Lehen Printzipioa 69
5.2.- Barne-energiaren neurgarritasuna 71
5.3.- Egoera-ekuazio energetikoak 73
5.4.- Joule-ren saioa 76
5.5.- Mayer-en legea 79
5.6.- Lehen Printzipioaren aplikazioa sistema ez-espantsiboei 79

6.- PROZEZU ADIABATIKOAK ETA POLITROPIKOAK 81
6.1.- Gas idealen transformazio adiabatiko itzulgarriak 81
6.2.- Transformazio politropikoak 84
6.3.- Espantsio-lana gas idealen transformazio politropikoetan 91
6.4.- Koefiziente adiabatikoaren neurketa 93

7.- JOULE-KELVIN-EN SAIOA. ENTALPIA 97
7.1.- Joule-Kelvin-en saioa 97
7.2.- Barne-energia eta entalpiaren arteko konparazioa 103
7.3.- Joule-Kelvin koefizientea 104
7.4.- Presioaren eragina bero espezifikoan 107

8.- BEROA ERREAKZIO KIMIKOETAN 109
8.1.- Erreakzio-beroa 109
8.2.- Sinboloak eta unitateak 110
8.3.- Bero-trukaketak presio eta bolumen konstantean 111

8.4.- Lege termokimikoak 113
8.5.- Formazio-erreakzioa 115
8.6.- Errekuntz beroa 117
8.7.- Hidrogenatze-beroa 118
8.8.- Fase-aldaketak 119
8.9.- Tenperaturaren eragina erreakzio-beroan: Kirchhoff-en ekuazioa .. 120

9.- BIGARREN PRINTZIPIOA: DEFINIZIOAK ETA CARNOT--EN ZIKLOA 123
9.1.- Clausius eta Planck-en enuntziatuak Bigarren Printzipioarentzat 124
9.2.- Carnot-en zikloa segitzen duen makina 126
9.3.- Carnot-en teorema 129
9.4.- Tenperatura-eskala termodinamikoa 132

10.- CLAUSIUS-EN TEOREMAK. ENTROPIA. 135
10.1.- Clausius-en teorema edo Clausius-en berdintza 135
10.2.- Entropiaren definizioa 136
10.3.- Entropia-aldaketa prozesu itzulezinetan 137
10.4.- Clausius-en desberdintza 141

11.- EGOERA-EKUAZIO TERMODINAMIKOAK ETA *TdS* EKUAZIOAK 145
11.1.- Entropia-aldaketa presio, bolumen eta tenperaturarekin 145
11.2.- Egoera-ekuazio termodinamikoak 149
11.3.- *TdS* ekuazioak 151
11.4.- *TdS* ekuazioen aplikazioa gas idealen kasuan 152
11.5.- Gas idealen nahasteak 153
11.6.- Entropia-diagramak 154

12.- PROZESU ADIABATIKOAK, BIGARREN PRINTZIPIOAREN OINARRIAN 159
12.1.- Bolumen eta presio konstanteko bero espezifikoen arteko kendura 159
12.2.- Reech-en teorema 160
12.3.- Bero-ahalmenaren aldaketa presioarekin eta bolumenarekin 161

12.4.- Tenperatura-aldaketa prozesu adiabatikoetan 163
12.5.- Burdinari baten atezatzearen azterketa termodinamikoa 166
12.6.- Gainazal-tentsioaren azterketa 167

13.- HELMHOLTZ-EN ETA GIBBS-EN FUNTZIOAK. OREKA ETA EBOLUZIO-KRITERIOAK 171
13.1.- Helmholtz-en energia askea 171
13.2.- Gibbs-en energia askea 172
13.3.- Helmholtz-en eta Gibbs-en energia askeak gas idealetan 173
13.4.- Eboluzio eta oreka-kriterioak 174
13.5.- Maxwell-en ekuazioak 176
13.6.- Gibbs-Helmhotz-en ekuazioak 177
13.7.- Erreakzio kimikoen afinitatea 179
13.8.- Gibbs-en energia aske molarra edo potentzial kimikoa 180
13.9.- Gas idealen potentzial kimikoa 180

14.- MAGNITUDE MOLAR PARTZIALAK. DEFINIZIOA, LORPENA ETA PROPIETATEAK 183
14.1.- Propietate molar partzialen esanahi termodinamikoa 183
14.2.- Magnitude molar partzialen propietateak 188
14.3.- Gas idealen magnitude molar partzialak 192
14.4.- Propietate molar partzialen ebaluazioa 194
14.5.- Itxurazko propietate molarrak eta hauen erabilpena 200

15.- POTENTZIAL KIMIKOAREN ZENBAIT DEFINIZIO 203
15.1.- Potentzial kimikoaren zenbait definizio 203
15.2.- Potentzial kimikoaren aldaketa tenperaturarekin eta presioarekin: Gibbs-Helmholtz-en ekuazioa 205

16.- FASE-TRANTSIZIOAK. CLAPEYRON-EN EKUAZIOA 209
16.1.- Osagai bakarreko faseen arteko oreka 209
16.2.- Clapeyron-en ekuazioa 211
16.3.- Clapeyron-en ekuazioaren zenbait erabilpen: Clausius-Clapeyron--en ekuazioa 212
16.4.- Entalpiaren tenperaturarekiko koefizientea 218

16.5.- Lurrin-presioaren aldaketa gas inerte baten presioaren eraginez 220
16.6.- Fase-aldaketen moetak 222
16.7.- Osagai bat baino gehiagoko sistemen oreka 225
16.8.- Gibbs-en faseen araua 228

17.- IHESKORTASUNA: DEFINIZIOA ETA LORPENA 229
17.1.- Iheskortasunaren definizioa 229
17.2.- Iheskortasunaren aldaketa presioarekin eta tenperaturarekin 230
17.3.- Iheskortasuna lortzeko metodo grafikoak 231
17.4.- Iheskortasuna lortzeko metodo analitikoak 235

18.- DISOLUZIO IDEALAK: DEFINIZIOA, NAHASTE-MAGNITUDE TERMODINAMIKOAK ETA DISTILAZIOA 237
18.1.- Disoluzio-moetak 237
18.2.- Disoluzio idealak: Definizioa 238
18.3.- Potentzial kimikoa disoluzio idealetan 241
18.4.- Solutuaren potentzial kimikoa disoluzio ideal bitarretan 242
18.5.- Disoluzio idealen nahaste-magnitude termodinamikoak 243
18.6.- Lurrin-presioa/konposizio diagrama idealak 246
18.7.- Tenperatura/konposizio diagramak 248
18.8.- Distilazio zatikatua 250
18.9.- Solidoen disolbagarritasun ideala 253
18.10. Nahaste azeotropikoak 255

19.- PROPIETATE KOLIGATIBOAK DISOLUZIO IDEALETAN .. 257
19.1.- Propietate koligatiboak disoluzio idealetan 257
19.2.- Fusio-tenperaturaren beherakada 258
19.3.- Irakite-tenperaturaren gorakada 260
19.4.- Presio osmotikoa 262

20.- DISOLUZIO DILUITUAK 265
20.1.- Disoluzio diluitu idealak 265
20.2.- Henry-ren legearen lorpena. Duhem-Margules-en ekuazioa 267
20.3.- Gasen disolbagarritasuna likidotan 270
20.4.- Banatze-koefizientea 271

21.- DISOLUZIO LIKIDOAK ETA SOLIDOAK 273

21.1.- Likido-likido oreka: Lurrin-presio/konposizio diagramak partzialki nahaskorrak diren nahaste likidoetan. 273

21.2.- Tenperatura/konposizio diagramak partzialki nahaskorrak diren nahaste likidoetan 275

21.3.- Partzialki nahaskorrak diren likidoen distilazioa 278

21.4.- Solido/likido oreka 280

21.5.- Analisi termikoa 283

21.6.- Sistema ternarioak 285

22.- DISOLUZIO ERREALAK: AKTIBITATEA, AKTIBITATE--KOEFIZIENTEA 289

22.1.- Disoluzio errealak: aktibitateak eta aktibitate-koefizienteak 289

22.2.- Aktibitatearen difinizioa. Erreferentziazko sistemak 289

22.3.- Erreferentziazko bi sitemaren beharra 292

22.4.- Molaritate eta molalitatearekiko aktibitate-koefizienteak 294

22.5.- Aktibitate-koefizienteen aldaketa tenperatura, presio eta konposizioarekin 296

22.6.- Gehiegizko edo exzeso-funtzioak 298

22.7.- Nola lor disolbatzailearen aktibitateak eta aktibitate-koefizienteak . 301

22.8.- Solutuen aktibitate eta aktibitate-koefizienteak 302

23.- OREKA ERREAKZIO KIMIKOETAN 305

23.1.- Oreka-kontzeptoa 305

23.2.- Oreka kimikoa nahaste batetan 306

23.3.- Oreka kimikoa gas idealen nahasteetan 309

23.4.- Zenbait oreka-konstante 311

23.5.- Oreka-konstantearen menpekotasuna tenperaturarekin 312

23.6.- Oreka-konstantea sistema heterogenoetan 313

23.7.- Le Chatelier-en printzipioa 315

24.- ELEKTROLITOEN DISOLUZIOAK 317

24.1.- Aktibitateak eta aktibitate-koefizienteak 320

24.2.- Batazbesteko aktibitate-koefiziente ionikoaren determinazioa 323

24.3.- Indar ionikoa 326

24.4.- Debye-Hückel-en teoria 327
24.5.- Orekak ioi-disoluzioetan 334

25.- ELEKTROKIMIKA: ZELULAK. NERNST-N EKUAZIOA 339
25.1.- Sarrera 339
25.2.- Hitzarmenak 341
25.3.- Zelula itzulgarriak eta itzulezinak 343
25.4.- Indar elektroeragilearen (i.e.e.) zeinuarekiko hitzarmena 346
25.5.- Indar elektroeragilearen aldaketa tenperaturarekin 348
25.6.- Indar elektroeragilearen aldaketa kontzentrazioarekin 349
25.7.- Nola lor potentzial normalak i.e.e.-etatik abiatuz 351
25.8.- Elektrodo-potentzial normalak 352
25.9.- Elektrodo-moetak 353
25.10.- Oreka-konstanteak E_0-tik abiatuz 356

26.- GAINAZALEKO FENOMENOAK. KAPILARITATEA 359
26.1.- Gainazal-energia eta gainazal-tentsioa 359
26.2.- Formulazio termodinamikoa 360
26.3.- Gorakada eta beherakada kapilarea 361
26.4.- Gainazal-tentsioa eta absortzioa 365
26.5.- Gainazal-geruzak: Monogeruzak eta multigeruzak 369

A ERANSKINA 375
B ERANSKINA 381
C ERANSKINA 387

AITZIN SOLASA

Duela zortzi bat urte **TERMODINAMIKA KLASIKOAREN OINARRIAK** izeneko liburu mardula argitaratu zuen Udako Euskal Unibertsitateak, Eusko Jaurlaritzaren Hezkuntza Sailak Unibertsitate-mailako liburugintza sustatzeko ireki berri zuen diru-laguntzazko lerroari jarraituz. Liburu hartan Jose Mari Elortza eta biok lankide izan ginen Donostiako Kimika-Fakultateko beste irakasle batzurekin batera. Lehen saioa izan zen hura eta neurri batean ustela izan zen edota guk espero genuen bezain biribila bederen. Izan ere, liburuak egile askoren artean idazteak eta gutariko anitzengandik gaia urrun samar gelditzeak liburuaren homogeneitate eta objektibitatea eragotzi zituen; itzulpen erizpidegabera lotu bait ginen batzuk. Alabaina liburuaren hitzaurrean esaten zen legez *etxea oinarritik eraiki behar denez*, oinarrizko testu-liburuak euskaraz prestatzea, ikasleak oinarrizko kontsulta-liburu bat izatea hain zuzen ere, izan zen gure helbururik nagusiena eta ikuspegi horretatik aurrerapausoa izan zenik ezin ukatu, termodinamikaren kontzeptu, esamolde eta hiztegi berezitua finkatzen hasi bait ginen.

Zortzi urte denbora luzea da euskalgintzan eta horietan askotxo aldatu da gure hizkuntzaren egoera, alor askotan, hizkuntza zientifiko/teknikoan besteak beste, hobeagora jo duela nere aburuz. Ondorioz, liburu honek aurrekoak ez zituen oinarri eta abiapuntu sendoak ditu. Lehenik eta behin, urtez urte Jose Mari Elortza doktoreak Donostiako Kimika-Fakultatean termodinamika kimikoaz emandako klaseetan landutako materiala bildu da liburua osatzeko; hots ikasleen aurrean saiatu eta eskarmentatutakoa. Esperientzia horretan sustraiturik, eguneroko klaseen galbahe hestuan alegia, hasierako materiala hobetu, landu eta osatu egin da eta azkenik testu-liburu moduan ikusi du argia. Bestetik, liburuaren prestakuntza teknikoan erabilitako teknika eta baliabideek, informatikaren kumeak guztiak, bere egitura eta itxura txukundu dute, apunte-liburu eitea galdu eta testu normalizatuarena hartu duelarik.

Bukatzeko, testu-liburu biribil baten aurrean gaudela esango nuke nik eta zinez zoriondu behar dugu Jose Mari Elortza egindako lanagatik. Euskarazko unibertsitate--mailako liburugintzan lan hau klasiko bihurtzea ez litzaidake askorik harrituko, guztiz poztuko baizik.

Iñaki Irazabalbeitia
Donostia, 1991.eko uztailaren 4a

1. OREKA TERMIKOA ETA TENPERATURA

Sarrera

Ez da gauza erraza Termodinamikak, zientzia den aldetik behinik behin, zer duen aztergai esatea. Lehen hurbilketa batez, aurki gehiago borobilduko dugu, materia, edozein moetatakoa, eta bere propietateak ikertzen dituela aurresango dugu.

Materiak, has gaitezen berau zer den adierazten, makroskopikoki begiratuta, masa (m) du, bolumena (V), dentsitatea (ρ), liskatasuna (η) eta, jeneralean, propietate makroskopikoak deritzenak ditu, materia bera karakterizatzen dutenak. Magnitude (behagarri) hauek, materiaren bereizgarriak badira ere, ez dituzte substantzia berarentzat balio konstanteak; magnitudeok erlazionatuta daude elkarrekin eta, horrela, dentsitatea aldatzen badiogu (tenperatura igoaz, adibidez), liskatasuna aldatzen zaio, bolumena, etab. Aipatutako behagarriak aski intuitiboak eta ezagunak ditugu; badaude, ordea, Termodinamikaren ikergai diren materiaren beste behagarri batzuk, hala nola, barne--energia (U), entropia (S), entalpia (H)... Hauen balio absolutuak ezin ditu Termodinamikak lortu, baina bai beren aldaketak, kurtsoan zehar ikusteko aukera edukiko dugun bezala.

Termodinamika klasikoak, materiaren deskripzio makroskopiko hori kontutan izanda, behagarri makroskopikoak aztertzen ditu eta beraien aldaketak prozesu ezberdinetan (prozesu isotermikoetan, adiabatikoetan, isobarikoetan...). Alde honetatik Termodinamika klasikoak ez du hipotesirik egin beharrik materiaren konstituzioari buruz; igual dio atomoz osatuta egon, zein den horien masa edo abidura, etab.

Magnitude makroskopikoen balioak esperimentalki neurtzen ditu eta Termodinamika klasikoaren helburu inportantea baliook, edo magnitudeon aldaketak, ekuazio matematikoen bidez ematea da. Ad.: Anhidrido karboniko mol baten bolumena 320 K-etan eta 1 atm-tako presiopean, esperimentalki neurtua, 26,1 l-takoa da. Termodinamika espresio honen bidez: $PV = 0{,}082\ T$, gai da bolumena 26,3 l-takoa dela aurresateko. Era berean, 10 atm-tako presiopean eta tenperatura berean, emandako goiko formulak, bolumena 2,63 l-takoa dela aurresaten du; balio esperimentala, berriz, 2,52 l --takoa da. Kasu honetan, emaitza hain ona ez denez, Termodinamikak beste ekuazio bat proposatu du bestearen ordez:

$$\left(P+\frac{3,59}{V^2}\right)(V-0,0427)=0,082T$$

Honekin lortzen diren bolumenak 26,2 eta 2,53 l-takoak dira. Termodinamika klasikoaren helburu bat, gasei dagokienez, espresio matematiko bat lortzea da, baliagarria gas guztientzat eta tenperatura guztientzat edozein presiotan. Helburu hau oraindik lortzeke dago, hasi zenetik aurrerapen handiak egin badira ere. Termodinamika klasikoak darabilzkien ekuazioak, esan dezagun bukatzeko, esperimentalki lortuak izan dira edo, teorikoki lortuak izan badira, esperientziak frogatuak izan dira.

Bi Printzipiotan oinarritzen da Termodinamika. Lehenengoaren arabera bi modutara alda daiteke materiaren egoera (egoera esaten dugunean bere propietateez ari gara: Dentsitatea, liskatasuna...) edo lanen bat eginez sistemaren gainean (sistemak ere egin dezake lana ingurunearen aurka) edo beroaren eraginez, batzutan sistemari beroa emanez, beste batzutan beroa kenduz sistemari. Bigarren Printzipioak zein aldetara aldatuko den materiaren egoera esango digu, hots, prozesu baten aurrean dentsitatea handiagoa egingo den ala txikiagoa, adibidez.

Baina materiari makroskopikoki begiratu beharrean, mikroskopikoki ikus dezakegu. Azken zerean, behagarri makroskopikoak egitura mikroskopikoaren islada besterik ez baitira izango. Propietate mikroskopikoetatik abiatuz, atomoen edo molekulen abiaduretatik, masetatik, tamainetatik, propietate makroskopikora iristen den Termodinamikari Termodinamika Estadistikoa esaten zaio, estadistikaren oinarriak eta printzipioak erabiltzen dituelako, alegia. Bi helburu ditu Termodinamika Estadistikoak: Behaketa mikroskopikoetatik abiatuz orekazko egoeretan dagoen materiaren bereizgarri makroskopikoak *interpretatu* eta *aurresan*. Zuzenean neurtu edo beste neurri batzuren bidez kalkulatutako propietate makroskopikoen balioek (presioarenak, tenperaturarenak eta dentsitatearenak, adibidez) partikula askoren konportamenduaren batazbesteko balio estadistikoa isladatzen dutela mantentzen du. Gaur eguneko teknologian, substantziak tenperatura eta presioaren mutur-baldintzetan erabiltzen diren honetan, termodinamika estadistikoaren aurresate-metodoak oso dira inportanteak. Ikuspegi mikroskopikoaren interpretatze-papera ere oso baliosoa da. Adibidez, kontestu mikroskopiko batek lagundu egiten dio ikasle bati entropia deritzon propietate termodinamikoaren kontzeptua hobeto ulertzen.

Partikulen konportamenduaren azterketan beste ikuspegi independiente bat *teoria zinetikoaren* alorrean sartzen da. Honek partikulen konportamendua aztertzen du, mekanika newtondarrean du oinarria eta partikulen arteko elkarrekintzen ezaguera sakona behar du. Oso ona da liskatasun-koefizienteak, eroaltasun termikoa etá difusioa bezalako

garraio-propietateak desarroilatzeko. Nola ez duen kontutan hartzen energiaren kuantizazioa, zenbait kasutan izan ezik, ez da gauza propietate termodinamikoak aurresateko. Hirugarren ikuspegi mikroskopikoa informazio-teoria da eta 1950. urtetik hona erabili da Termodinamikan. Aurrerapen handiak egin ditu materiaren egoera makroskopikoaren interpretazioan konportamendu mikroskopikoaren funtzioan.

Liburu honetan ikuspegi makroskopikoari eman diogu indar handiagoa; ikuspegi mikroskopikoa bigarren mailan utziko da, oraintxe esango ditugun arrazoiengatik. Lehenbizi, arazo termodinamikoen emaitza gehienak aldagai makroskopikoen analisia behar du bakarrik. Bigarrenez, termodinamika klasikoak soluzio errazagoak ematen ditu eta maiz zailtasun matematiko gutxiagorekin. Abstrakzio gutxiago ditu, gainera. Zenbait kasutan, esan dezagun bukatzeko, analisi makroskopikoak eman ditu alorrik inportanteenak, non komeni den aplikatu mekanika estadistikoaren metodoak.

1.1.- Sistema termodinamikoak

Termodinamika orokortasun handiko zientzia da eta horregatik edozein gauza, hau da, edozein sistema izan daiteke Termodinamikaren ikergai, propietate mekaniko, elektriko eta termiko konplexuenak dituen edozein sistema, alegia. Termodinamika, dena den, propietate termikoei lotzen zaie batez ere. Eta horregatik sistemak, beste edozein zientziatan bezala, bakarrik termikoki ikertu ahal izateko, idealizatu egiten dira, propietate mekanikoak eta elektrikoak baztertuz. Mekanikan, adibide bat ipintzeagatik, kargarik eta polarizatu gabeko sistemak aztertzen dira eta Elektrikan, ostera, masarik gabeko eta berezitasun mekanikorik gabeko sistemak hartzen dira ikergai. Orokortasuna horregatik ez da murriztuta geratzen: Behin bien edukinak aztertu ondoren erraza da ondorio guztiak konbinatzea bi propietate-motak dituzten sistemak aztertzeko. Era berean Termodinamikan propietate mekaniko eta elektrikorik gabeko sistemak ikertuko dira. Behin edukin hau ondo ikertu ondoren erraza izango baitzaigu propietate mekaniko eta elektriko konplexuagoak dituzten sistemak aztertzea.

Beraz ikertuko diren sistemak sinpleak izango dira, modu honetara definituak: *Makroskopikoki homogenoak, isotropoak, kargarik gabekoak eta kimikoki inerteak; aski handiak gainazal-efektua gaitzesteko beste eta ez eremu elektriko, ez magnetiko, ez grabitatorioaren eraginik jasaten dutenak.*

Dena den, eta hariari lotuz, sistema termodinamikoa Unibertsoaren edozein zati izan daiteke eta konplexuagoa edo ez hain konplexuagoa izan daiteke dituen berezitasunen arabera. Sistema inguratzen duen guztia *kanpo-ingurunea* edo sistema termodinamikoaren *ingurunea* da; sistema eta ingurunea bereizten dituen paretari (erreala edo irreala izan

daitekeena) *muga* deritzo. Horrela, gas bat ontzi batetan dugunean, gasa sistema termodinamikoa bada, ingurunea ontzitik kanpo dagoen guztia izango da; muga, berriz, ontziaren paretak izango dira. Kasu honetan muga pareta erreala da. Disoluzio bat badugu, berriz, eta sistema termodinamikoa solutua dela jotzen bada, beste dena (disolbatzailea, ontzia, airea...) ingurunea izango da. Hemen muga irreala da, baina badago, zalantzarik gabe, solutua eta beste dena bereizten dituen zerbait.

Sistema eta ingurunea modu batera edo bestera egongo dira erlazionatuta biak separatzen dituen mugaren izaera zein den eta sistemaren gainean egin daitezkeen aldaketak muga edo pareta horren izaerak mugatzen ditu. Pareta-mota definitu nahian edo, eman dezagun ontzi baten barruan eta enbolo batek berezita bi gas ezberdin ditugula. Enboloa finko-finko badago, honek galerazi egiten du gasen bolumenen aldaketa edo banaketa; enboloa mugikorra bada, ordea, ez dago inongo eragozpenik bolumena gas bien artean bana dadin. Enbolo hertsiki lotu hau errestriktiboa dela esaten da bolumenarekiko; enbolo mugikorra, berriz, ez litzateke *errestriktiboa* izango bolumenarekiko. Orohar, parametro estentsibo bat mugatzen duen pareta parametro horrekiko errestriktiboa dela esaten da eta alderantziz.

Osagai kimiko batez iragaztezina den pareta errestriktiboa da osagai horren mol--kopuruarekiko; mintz iragazkor bat, berriz, ez da errestriktiboa mol-kopuruarekiko. Mintz erdi-iragazkorrak, tarteko bidean, errestriktiboak izan ohi dira solutuaren mol--kopuruarekiko baina ez disolbatzailearen mol-kopuruarekiko.

Hala bada, sistema termodinamiko baten pareta errestriktiboa bada mol--kopuruarekiko (edo, berdin dena, masarekiko) eta beroarekiko (energiarekiko orokorragoa da), sistema termodinamiko hori *itxia* eta *isolatua* dela esaten da. Sistemaren pareta errestriktiboa bada mol-kopuruarekiko baina ez energiarekiko sistema *itxi* baten aurrean gaude. Paretak errestrikziorik ez badu ez mol-kopuruarekiko ez energiarekiko sistema *irekia* dela esaten da.

1.2.- Sistema termodinamikoaren egoera

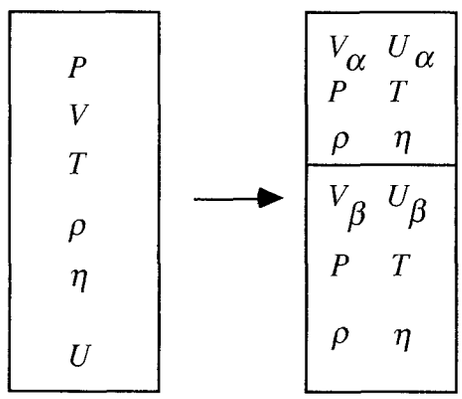
Edozein sistemaren aurrean jartzen garenean sistema oreka-egoeran egon daiteke ala ez. Lehenengo kasuan sistemaren parametroak berdin-berdin mantenduko dira denboran zehar; bigarrenean, berriz, aldatuaz joango dira azkenean orekara iritsi arte. Oreka, esan daiteke, sistemaren azkenengo helburua da beti. Laburtuz, orekazko egoera batetan dagoenean, egoera hori zenbait parametrok definitzen dute. Parametroak esaten dugunean sistemaren magnitude behagarriak eta makroskopikoak esan nahi dugu: Bolumena, presioa, bero espezifikoa, dentsitatea, etab. Dena dela, sistemaren egoera

emateko ez da beharrezkoa parametro guztien balioa ematea, nahikoa da horietariko batzu aipatzea, beste denak horiekin erlazionatuta baitaude.

Sistema baten egoera deskribatzeko behar den parametro-kopurua ezberdina da sistemaren konplexutasunaren arabera. Gas puru baten egoera deskribatzeko, adibidez, nahikoa da presioa, bolumena eta mol-kopurua ematearekin; gas-nahaste baten egoera deskribatzeko, ordea, presioa, bolumena eta gas guztien mol-kopuruak eman behar dira.

Sistema baten egoera deskribatzen duten parametroei *egoera-aldagaiak* esaten zaie edo, nahi bada, *aldagai termodinamikoak*. Aldagaiok, bere izaeraren arabera, bitan sailka daitezke: *Intentsiboak* eta *estentsiboak*. Bien arteko desberdintasunaz jabetzeko eman dezagun (ikus 1.1 irudia) gas bat gordetzen duen ontzia bi zati egiten dugula pareta batez. Ikus dezagun orain zer gertatu zaien gasaren egoera deskribatzen duten aldagaiei.

Lehenengo kasuan presio (P), bolumen (V), tenperatura (T), dentsitate (ρ), barne--energia (U) eta liskatasunaren (η) balio konkretuak ditugu. Zatiketa egin ondoren, intuitiboki ikus daiteke eta esperimentalki ere froga daiteke, presioa berdina da alde bietan, bolumena, noski, ezberdina (V_α eta V_β), tenperatura berdina, dentsitatea berdina, barne--energia ezberdina (U_α eta U_β) eta liskatasuna berdina. Beraz, presioa, tenperatura, dentsitatea eta liskatasuna ez dira aldatu: Aldagai intentsiboak dira. Bolumena eta barne--energia aldatu egin dira: Aldagai estentsiboak dira.



1.1. irudia Magnitude intentsiboen eta estentsiboen arteko ezberdintasuna ikusteko erabil daitekeen adibidea.

Zenbait autorek magnitude estentsiboak eta intentsiboak guk ikusi ditugun bezala, intuitiboki, eman beharrean matematikoki adierazten dituzte, eta, honela, magnitude bat intentsiboa izango da baldin eta zero graduko funtzio homogenoa bada magnitude estentsiboekiko, eta magnitude estentsiboa izango da bat graduko funtzio homogenoa denean magnitude estentsiboekiko. Jeneralean J bada aztertzen ari garen magnitudea eta

a,b eta c magnitude estentsiboen eta A,B eta C magnitude intentsiboen funtzioa bada, matematikoki honela adieraziko dugu:

$$J = J(a,b,c,A.B.C)$$

Eta magnitude estentsiboekiko n graduko funtzio homogenoa dela esango dugu baldintza hau betetzen denean:

$$\lambda^n J = J(\lambda a, \lambda b, \lambda c, A, B, C)$$

Beraz $n = 1$ denean J magnitude estentsiboa izango da eta $n = 0$ denean J magnitude intentsiboa izango da. Honi Euler-en teorema esaten zaio.

1.3.- Oreka termikoa

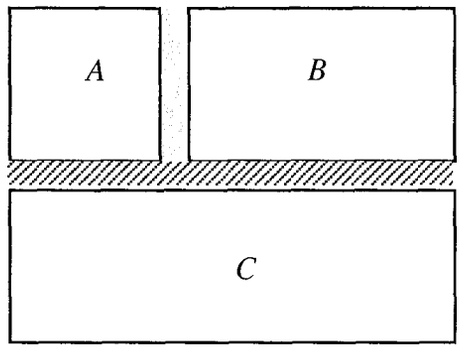
Jadanik ikusia dugun bezala edozein sistemaren deskripzioa magnitude makroskopikoek egiten dute: Bolumena, presioa, tenperatura, etab. Magnitude hauek aldatzeke irauten badute denboran zehar sistema hori orekazko egoeran dagoela esan ohi da. Magnitude horiek aldatuz badoaz, sistema ez zegoen orekazko egoera batetan eta aldaketarik izan bada, sistemak ingurunearekin erlazioren bat eduki duelako izan da. Beraz, sistema baten oreka, eta konkretoki oreka termikoa definitzeko unean, behar--beharrezkoa da sistema eta ingurunea bereizten dituen pareta-izaera definitzea.

Oreka termikoa definitzeko unean bi pareta-moeta daude: *Pareta adiabatikoak* eta *pareta diatermikoak*. Zurezko geruza lodiak, hormigoizkoak, asbestozkoak, fieltrozkoak, etab., hurbilketa onez, pareta adiabatikoak dira eta beraien berezitasuna beroaren eroaleak ez izatea da. Metalezko xafla meheak, beste mugan, pareta diatermikoak dira eta bero--eroaleak dira.

Bada, bi sistema termodinamiko (A eta B), X, Y, Z... magnitudeek deskribatuak, pareta diatermiko batez aldenduta badaude, oreka termikoan daudela esaten da baldin eta sistemak deskribatzen dituzten magnitudeak aldatzen ez badira denboran zehar. Sistemak oreka termikoan ez badaude, ordea, pareta diatermiko batez elkartzen baditugu magnitudeak aldatu egingo dira oreka termikora iritsi arte. Hortik aurrera ez da aldaketarik izango. *Bi sistema, beraz, oreka termikoan egongo dira pareta diatermiko batez elkartzerakoan sistemok deskribatzen dituzten magnitude makroskopikoak aldatzen ez direnean denboran zehar.*

Eman dezagun orain bi sistema (A eta B) pareta adiabatiko batez aldenduta ditugula eta hirugarren batekin (C), bakoitza bere aldetik, pareta diatermiko batez kontaktuan jartzen ditugula, 1.2 irudian ikus daitekeen bezala.

Esperientziak erakusten digunez A eta C alde batetik eta B eta C beste aldetik, oreka termikora iritsiko dira. Orain A eta B pareta diatermiko batez kontaktuan jarriz gero sistemen magnitudeak ez direla aldatzen ikus daiteke, hau da, oreka termikoan daude. Esperientziok *Termodinamikaren Printzipio Hutsa* deritzogunaren bidez labur daitezke: *Bi sistema termodinamiko oreka termikoan hirugarren batekin oreka termikoan daude elkarrekin.* Fowler-ek enuntziatu zuen printzipio hau.



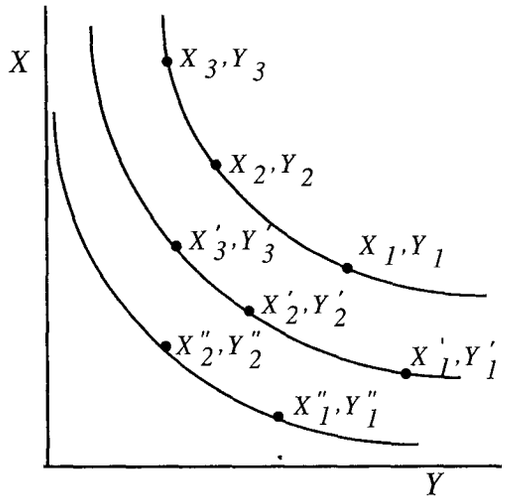
1.2. Irudia Termodinamikaren Printzipio Hutsa adierazteko erabil daitekeen eskema.

1.4.- Tenperatura-kontzeptua

Sistema termodinamiko bat deskribatzeko zenbait aldagai behar badira ere, eman dezagun X_1 eta Y_1 aldagaien bidez deskribatuta datorren sistema daukagula. Sistemaren gainean ekintzaren bat eginez gero sistemari egoera alda dakioke eta ondorioz berau deskribatzen duten aldagaiak aldatu. Esperimentalki ikus daiteke egoera berri hau, X_2 eta Y_2 balioek deskribatua, oreka termikoan egon daitekeela aurreragoko egoerarekin, X_1 eta Y_1 balioek deskribatutakoarekin, alegia. Berriz ere sistemaren egoera aldatuz X_3,Y_3 egoerara irits gaitezke eta esperimentalki ikus hau ere oreka termikoan dagoela aurrekoekin. Prozesua nahi den beste segi daiteke eta ondorioz heunaka egoera ezberdin aurkitu emandako sistemarentzat, denak oreka termikoan. Esperientziak ere horixe dio, hain zuzen ere, sistema batentzat beti aurki daitezkeela zenbait egoera ezberdin, denak elkarrekin oreka termikoan daudenak.

Sistemaren egoera ezberdin horiek deskribatzen dituzten magnitudeen balioak irudikatzen baditugu bata bestearen aurrean, lortutako puntuek (ikus 1.3 irudia) makur bat

ematen dute, isoterma esango diogun makurra, alegia. Isoterma bat, beraz, sistema baten oreka termikoan dauden egoeren multzoa besterik ez da.



1.3. Irudia Sistema baten zenbait isoterma, sistema X eta Y aldagaiek deskribatzen dutenean.

Baina badaude, noski, X_1 eta Y_1 magnitudeek deskribatutako egoerarekin oreka termikoan ez dauden makina bat egoera. Horietariko egoera bat X_1' eta Y_1' balioek deskriba dezakete. Baina egoera berri honekin oreka termikoan dauden beste milaka egoera daude: X_2',Y_2'; X_3',Y_3'.... Hauek irudikatuz gero beste isoterma bat aurkituko dugu (ikus 1.3 irudia). Prozesua nahi den beste luza daiteke nahi den beste isoterma lortuz.

Beste sistema batentzat beste horrenbeste egin daiteke eta, oraindik gehiago, oreka termikoan zeuden egoerak orekan egon daitezke bigarren sistemaren oreka termikoan dauden egoerekin. Hau da, lehenengo sistemaren isoterma bat bigarren sistemaren isoterma batekin egon daiteke oreka termikoan. Oreka termikoan dauden sistema ezberdinen isotermek zerbait amankomuna izan behar dute eta amankomuna duten horri *tenperatura* esaten zaio. Beraz, tenperatura izango da bi sistema oreka termikoan dauden ala ez mugatuko duen magnitudea.

Oreka termikoan dauden sistemen tenperatura zenbaki batez adierazten da eta tenperatura-eskala bat onartzea, horixe besterik ez da izango: Zenbait arauren bidez isoterma-multzo bakoitzari zenbaki bat ezartzea.

1.5.- Tenperaturaren neurketa

Bi sistema oreka termikoan dauden jakiteko pareta diatermiko batez elkartzen dira eta ikusi sistemak deskribatzen dituzten egoera-aldagaiak denboran zehar aldatzen diren ala ez. Aldaketarik ez badago oreka termikoan daudela esango dugu. Baina ez da hau modu bakarra sistemak oreka termikoan dauden jakiteko: Nahikoa da merkurioz betetako kapilare bat sistema batean eta bestean sartu eta ikusi sistema bietan merkurioak altuera berdina hartzen duen. Kapilare horren ordez erresistentzia elektriko bat sar daiteke erresistentzia neurtuz, sistemak bietan balio berdina ematen duen behatuz. Edozein kasutan kapilare horri edo errsistentzia horri termometroa esaten zaio eta balio berdina ematen badute kasu bietan, termometroa oreka termikoan egongo da sistema biekin eta hauek oreka termikoan elkarrekin.

Kapilareak edo erresistentziak, kasu hauetan, ez du kalibraketarik behar izan eta ez du inongo zenbakirik ematen; bakar-bakarrik sistemaren arteko oreka termikoa adierazten du.

1.1 TAULA	
Termometroak eta hauen propietate termometrikoak	
Termometroa	Propietate termometrikoak
Gasezkoa bolumen konstantean	Presioa (P)
Metalezko erresistentzia elektrikoa	Erresistentzia elektrikoa (R)
Bikote termoelektrikoa	Indar elektroeragilea (ε)
Merkuriozko kapilarea	Luzera (l)

Hel diezaiogun orain tenperatura-eskala bat definitzearen arazoari, hau da, sistema baten tenperaturari zenbaki bat ematearenari. Horretarako tenperaturarekin aldatu eta neur daitekeen magnituderen bat hartuko dugu. Normalean edo likido batek kapilare baten barruan duen altuera aukeratzen da magnitude behagarri, altuera hau tenperaturarekin aldatzen baita, edo hari baten erresistentzia elektrikoa, edo bikote termoelektriko baten indar elektroeragilea, edo gas baten presioa bolumena mantenduz, etab. 1.1 taulan gehien erabili ohi diren termometroak eta aldatzen diren magnitude behagarriak (propietate termometrikoak, alegia) ematen dira.

Bigarren arazoa propietate termometrikoa tenperaturarekin nola aldatzen den finkatzea da. Normalean aldaketa lineala dela onartzen da eta horrela X bada propietate termometrikoa eta T tenperatura hauxe izango da erlazioa:

$$T = a\,X \qquad (1.1)$$

Erlazio lineal hau onartuz gero, bi tenperaturaren arteko erlazioa honelaxe geratuko da:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{X_2}{X_1} \qquad (1.2.)$$

Sistema baten T tenperatura jakiteko eta finkatzeko bi metodo ezberdin erabili izan dira:

1.- 1954. urtea baino lehen.

X magnitude termodinamiko duen termometroa guk tenperatura neurtu nahi diogun sisteman sartzen dugu, hau da pareta diatermiko batez elkartzen ditugu, eta X neurtu. Bitez, une horretan, T delakoa tenperatura (jakin nahi duguna) eta X magnitude termometrikoaren balioa (esperimentalki neurtua). Termometroa, ondoren, erraz birrekoitz daitekeen sistema batetan sartuko dugu: Ura eta izotza 1 atmosferatako presiopean orekan dauden sistema izan daiteke hau. Sistema horren tenperatura T_1 izango da eta magnitude termometrikoaren balioa X_1(esperimentalki neurtua). (1.2) ekuazioa aplikatuz:

$$\frac{T_1}{T} = \frac{X_1}{X} \qquad (1.3)$$

Ondoren antzerako gauza egiten da tenperatura neurtu nahi diogun sistemarekin eta erraz erreproduzi daitekeen beste sistema batekin (hau ur likidoa eta bere lurrina 1 atm-tako presioan orekan dauden sistema izan daiteke). T_2 izanik bigarren sistemaren tenperatura eta X_2 esperimentalki neurtu dugun magnitude termometrikoa:

$$\frac{T_2}{T} = \frac{X_2}{X} \qquad (1.4.)$$

(1.3) eta (1.4) ekuazioetatik:

$$T = \frac{T_1 - T_2}{X_1 - X_2} X \qquad (1.5.)$$

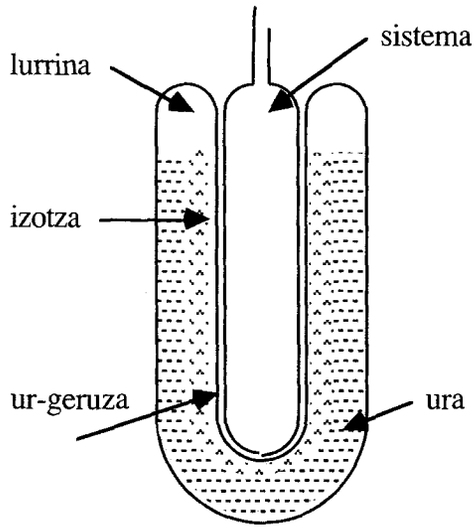
Kontura gaitezen hasteko X_1, X_2 eta X esperimentalki neurtzen ditugula. T_1 - T_2 kendurari, beraz, balioa arbitrario bat ematen badiogu T lortu ahal izango dugu. T_1 - T_2 kendurari 100 balioa eman zitzaion puntu fixuak ura/izotza eta ura/lurrina zirenean.

2.- 1954. urtetik ondorengo metodoa.

Erreproduzi daitekeen sistema bakarra aukeratzen da metodo honetan, eta konkretoki uraren puntu hirukoitza. Puntu hirukoitza uraren hiru faseak (likidoa, gasa eta solidoa) atmosfera batetako presiopean orekan dauden puntua da. Puntu hau fixutzat hartuz, orduan:

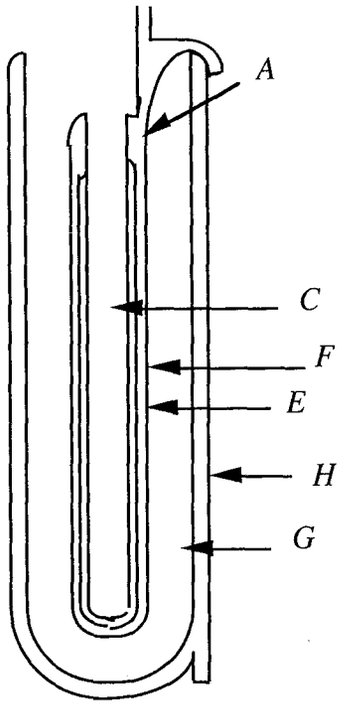
$$\frac{T}{T_3} = \frac{X}{X_3} \qquad (1.6.)$$

Eta orain T_3 tenperaturari 273,16 balioa ematea nahikoa da, X eta X_3 esperimentalki neurtuz, sistemaren tenperatura (T) lortzeko.



1.4.- Irudia Uraren puntu hirukoitza lortzeko erabiltzen den tresna.

Uraren puntu hirukoitzaren tenperatura puntu fixu patroia da termometrian eta bera lortzeko ur puru-purua lortu ondoren 1.4 irudian ageri den bezalako ontzi batetan sartuko da. Behin ontzian egon litekeen airea ateraz gero, nahaste hoztaile bat ipintzen da kanpokaldeko hutsunean. Hori egiterakoan barrukaldean izotz-geruza bat eratuko da eta ura hiru egoeratan edukiko dugu: Likidoa, lurrina eta solidoa. Puntu hirukoitza lortuta dago. Nahaste hoztailearen ordez tenperatura neurtu nahi diogun sistema sartzen denean izotza urtu egingo da neurri batetan, baina, dena dela, hiru faseek dirauten bitartean sistema tenperatura hirukoitzean egongo da. Praktikan EEBB-etako National Bureau of Standards delakoak erabiltzen duen aparatua 1.5 irudian ikus daiteke.



1.5.- irudia EEBB-etako National Bureau of Standards delakoak uraren puntu hirukoitza lortzeko erabili ohi duen tresna.
G izotz-bainua da.
H Dewar ontzia.
A ur-lurrina.
C termometroa sartzeko lekua.
E izotzezko geruza.
F ur likidoa.

1.6.- Termometroen konparaketa

Aurreko sailean azaldutako metodoa 1.1 taulan ageri diren lehen hiru termometroei aplikatuz gero, hiru termometro ezberdin ditugu tenperaturak neurtzeko. Bakoitzean erabiliko diren erlazioak hauexek izanik:

Gasezko termometroarentzat bolumen konstantean:

$$T = 273{,}16\frac{P}{P_3} \qquad (1.7.)$$

Erresistentiza elektrikoarentzat:

$$T = 273{,}16\frac{R}{R_3} \qquad (1.8.)$$

Bikote termoelektrikoarentzat:

$$T = 273{,}16\frac{\varepsilon}{\varepsilon_3} \qquad (1.9.)$$

1.2. TAULA								
Termometroen konparaketa								
	bikote termoelektrikoa		erresistentzia elektrikoa		Hidrogenozko termometroa		Hidrogenozko termometroa	
	ε (mV)	T	R (Ω)	T	P (atm)	T	P (atm)	T
H_2 (IPN)	0,73	32,0	1,96	54,5	1,82	73	0.29	79
O_2 (IPN)	0,95	42,5	2,50	69,5	2,13	86	0.33	90
CO_2 (SPN)	3,52	154	6,65	185	4,80	193	0,72	196
H_2O (PH)	6,26	273	9,83	273	6,80	273	1,00	273
H_2O (IPN)	10,05	440	13,65	380	9,30	374	1,85	374
Sn (FPN)	17,50	762	18,56	516	12,70	510	1,85	505

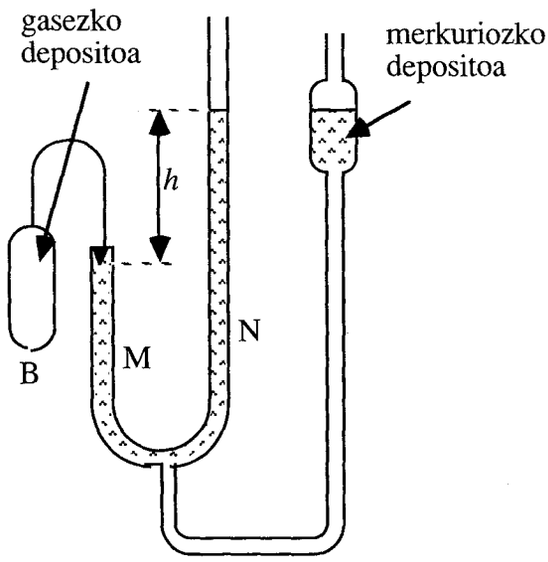
Eman dezagun orain zenbait sistemaren tenperaturak neurtzen ditugula hiru termometrookin. Emaitzak 1.2 taulan ikus daitezke. IPN delakoak irakite-puntu normala esan nahi du; FPN delakoak fusio-puntu normala eta PH delakoak puntu hirukoitza.

T zutabeetan dauden balioak konparatuz gero denak, uraren puntu hirukoitzean izan ezik, aski ezberdinak direla ikus daiteke. Hidrogenozko bi termometroen balioak ere ezberdinak dira, horren ezberdinak ez badira ere. Dena den gasezko termometroen arteko aldea asko txiki daiteke presio baxuetan lan eginez. Horregatik, alegia, aukeratu da gasezko termometroa patroi moduan eta horrekiko definitu tenperaturaren eskala enpirikoa.

1.7.- Gasezko termometroa

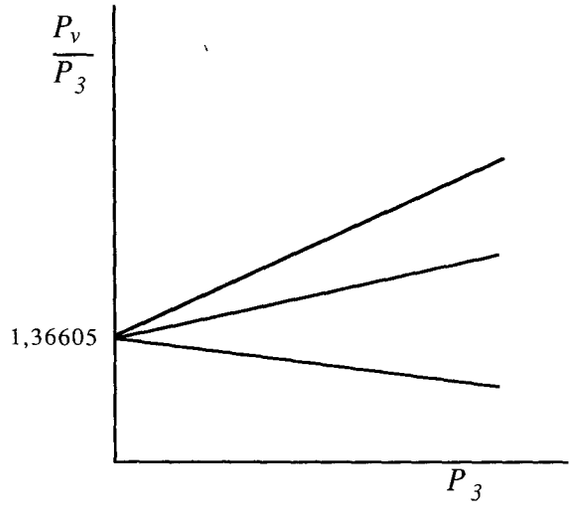
1.6 irudian bolumen konstanteko gasezko termometro baten irudi eskematikoa ematen da. Materialak, egiteko modua eta dimentsioak ezberdinak dira, zalantzarik gabe, laborategi batetik bestera, gasaren izaeraren arabera eta neurtu nahi den tenperatura--tartearen arabera. Gasa, *B* depositoan dagoena, kapilare baten bidez depositoko gasaren presioa emango duen *M* manometroarekin konektatuta dago. Gasaren bolumena beti berdina izan dadin manometroko *M* zutabearen altuera mantentzen da merkurioak, horretarako, goiko aldean dagoen gezitxoa ikutzen duelarik. *N* zutabearen altuera merkuriozko depositoari goraka edo beheraka eginez aldatzen da. Kanpoan dagoen presio atmosferikoa jakinda eta manometroaren bi zutabeen arteko jauzia (h) neurtuz, batek gasaren presioa jakin dezake gasa dagoen nahi den tenperaturan.

Behin aparatuaren erabiltzeko era jakin eta gero, goazen ikustera orain nola erabil daitekeen bera tenperaturaren eskala enpirikoa lortzeko. Horretarako edozein gasen kantitate bat depositoan jarriz gero uraren puntu hirukoitzean (T_3) dagoen bainu termostatiko batetan sartzen da P_3 esango diogun gasaren presioa neurtzeko. Ondoren, trukatu egiten da aurreko bainua, bere ordez ur-lurrinezko deposito bat jarriz. Deposito honetan ur likidoa eta ur-lurrina orekan daude atmosfera batetako presiopean. Neurtu



1.6.- irudia Bolumen konstanteko gasezko termometroa

egiten da tenperatura horretan (T_v) gasak duen presioa (P_v). Bi neurri hauek puntu bat emango dute 1.7 irudian. Bertan presioen arteko erlazioa (P_v/P_3) irudikatzen baita puntu hirukoitzean gasak duen presioaren aurrean (P_3).



1.7.- irudia Gasezko termometroarekin lortzen diren irudikapenak.

Aldika-aldika gasa atera egiten da depositotik, bakoitzean P_3 eta P_v neurtuz. Presio hauek geroago eta baxuagoak izango dira, noski, gasaren kantitatea txikiagoa egiten den neurrian. Lortutako puntu guztiak irudikatuz zuzen bat lortuko da (ikus 1.7 irudia). Operazioa beste gas batekin eginez gero beste zuzen bat lortuko genuke baina gauza amankomun batekin aurrekoarekin, sorrerako koordenatua beti berdina dela, alegia. Sorrerako koordenatuaren balioa horrela lortuta hauxe da: 1,36605. Matematikoki horrelaxe adieraziko dugu:

$$\lim_{P_3 \to 0} \frac{P_v}{P_3} = 1,36605 \qquad (1.10)$$

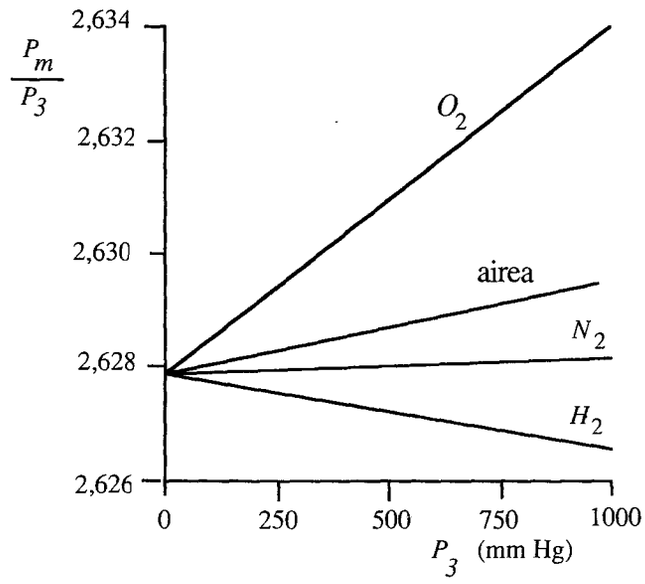
Orain definizioz beste hau onartuz gero:

$$\frac{T_v}{T_3} = 1,36605 \qquad (1.11)$$

Eta era berean T_v - T_3 = 100 eginez bi tenperatura hauek definitzen ditugu:

$$T_v = 373,15 \quad \text{eta} \quad T_3 = 273,15 \qquad (1.12)$$

Orain, behin hori eginda gero, edozein tenperatura (T) neurtu nahi badugu, gorago esandako operazio berberak egingo ditugu berriz ere, baina ezezaguna den T tenperaturan eta T_3 uraren puntu hirukoitzaren tenperaturan. Adibide moduan, 1.8 irudian sufrearen fusio-tenperatura (T_m) neurtzerakoan lortzen diren emaitzak ikus daitezke, gasezko termometro diferenteak erabiltzen direnean.



1.8.- irudia Bolumen konstanteko gasezko termometro batek ematen dituen neurriak sufrearen fusio-tenperatura lortzerakoan.

Iruditik atera daitekeen bezala:

$$\lim_{P_3 \to 0} \frac{P_m}{P_3} = 2,6278 = \frac{T_m}{T_3} \qquad (1.13)$$

Beraz: $T_m = 2,6278 \times 273,16 = 717,81$ K

Ikusitakoa ikusirik honelaxe geratuko da definituta sistema baten tenperatura enpirikoa:

$$T = 273,15 \lim_{P_3 \to 0} \frac{P}{P_3} \qquad (1.14)$$

Gasen tenperatura-eskala gasaren propietateekin erlazionatuta ez badago ere, beti dago gasen bat bestea baino egokiagoa tenperatura enpirikoak lortzeko. Helburu termometrikoetan helioa da gasik egokiena, bi arrazoirengatik batez ere: Tenperatura altuetan ez da difusiorik gertatzen platinoan zehar eta bere fusio-tenperatura ere beste gasena baino baxuagoa da; ez da, beraz, likidatuko eta tenperaturarik baxuenak helioaren bidez neurtu ahal izango dira.

Gasen eskalan neur daitekeen tenperaturarik baxuena 0,5 K-ekoa da, horretarako He^3 erabiliz.

1.8.- Nazioarteko tenperatura-eskala praktikoa

1927.eko Pisu eta Neurrien VII. Batzarrean, bertan 31 Naziok parte hartu zutelarik, nazioarteko eskala praktikoa deritzona proposatu zen, ez Celsius eskala edo gasen termometroa baztertzeko asmoz, zientifikoki edo industrialki erraz erabil litekeen eskala bat eskaintzeko baizik. 1948. eta 1964. urteetan egindako berrikuspenetan zenbait hobekuntza sartu ziren. Nazioarteko eskala praktikoa bat dator Celsius eskalarekin 1.3 taulan ematen diren oinarrizko puntu fixuekin. Tartean aurkitzen diren tenperaturetan aldea oso txikia da eta mespreziatu egin daiteke lan praktikoetan.

Oxigenoaren irakite-tenperaturatik urrearen fusio-tenperaturaraino dagoen tenperatura-tartea hirutan banatzen da:

1.- Oxigenoaren irakite-puntu normaletik uraren puntu hirukoitzeraino platinozko hari batez egindako erresistentiza elektrikoa erabiltzen da eta tenperatura erlazio hau kontutan harturik lortuko da:

$$R = R_0\left[1 + At + Bt^2 + C(t-100)^3\right] \qquad (1.15)$$

Kalibratu-konstanteak (R_0, A, B eta C) erresistentziak lau puntu hauetan neurtuz lortzen dira: Oxigenoaren irakite-tenperaturan, uraren puntu hirukoitzean, zinkaren fusio-tenperaturan eta uraren irakite-tenperaturan.

2.- Uraren puntu hirukoitzetik antimonioaren fusio-punturaino gorago aipatutako platinozko erresitentzia bera erabiltzen da, erresistentziaren eta tenperaturan arteko erlazioa beste hau izanik:

$$R = R_0\left(1 + At + Bt^2\right) \qquad (1.16)$$

Konstanteak (R_0, A eta B) lortzeko uraren puntu hirukoitza, irakite-tenperatura eta zinkaren fusio-tenperatura erabiliko dira.

3.- Antimonioaren fusio-puntutik urrearen fusio-punturaino tenperatura adierazpen honen bidez definituko da:

$$\varepsilon = a + bt + ct^2 \qquad (1.17)$$

1.3 TAULA			
Puntu fixuen tenperatuak			
	Puntu fixuak	Temperatua (^0C)	Temperatura (K)
Patroia	Uraren puntu hirukoitzak	0,01	273,16
	Hidrogenoaren irakite-puntu normala.	-252,88	20,26
	Oxigenoaren irakite-puntu normala.	-182,97	90,15
	Izotzaren eta airez saturatutako uraren arteko oreka.	0,00	273,15
	Uraren irakite-puntu normala.	100,00	373,15
	Zinkaren fusio-puntu normala.	419,51	692,66
	Antimonioaren fusio-puntu normala.	630,50	903,65
	Zilarraren fusio-puntu normala.	961,90	1235,05
	Urrearen fusio-puntu normala.	1064,5	1337,65

ε bikote termoelektriko baten indar elektroeragilea izanik, bikotea bi elektrodoz osatuta dagoelarik, bata platinozkoa eta bestea aleazio batez egina (%90 Pt eta %10 Rh), soldadura uraren puntu hirukoitzean jarriz. Konstanteak antimonioaren fusio-puntua, zilarraren fusio-puntua eta urrearen fusio-puntua erabiliz lortuko dira.

2. PROZESUAK ETA EGOERAK

2.1.- Oreka termodinamikoa

Sistema baten oreka termikoa definitzeko edo, hobeto esanda, bi sistemaren arteko oreka termikoa zehazteko, bi sistemak separatzen dituen pareta definitu beharra izan dugu, paretak, bero-fluxuari dagokionez, adiabatikoak eta diatermikoak izan daitezkeela ikusiz. Gainera sistema baten egoera definitzeko ere paretek jartzen dituzten errestrikzioak ikusi ditugu. Bi kontzeptu hauek elkartuz, bi sistema *oreka termikoan* egongo dira biak separatzen dituen pareta ez-errestriktiboa (diatermikoa) denean beroarekiko eta oreka hori definitzen duen parametroa *tenperatura* izango da.

Paretak, bestalde, diatermikoak eta adiabatikoak izan daitezkeen bezala *mugikorrak* izan daitezke ala *finkoak, iragazkorrak ala iragaztezinak,* etab., hau da, beste modu batetara esanda, errestriktiboak izan daitezke ala bolumenarekiko ala mol--kopuruarekiko, etab. Bada, bi sistema bolumenarekiko ez-errestriktiboa den pareta batez separatuta badaude, sistemak *oreka mekanikoan* daudela esaten da eta oreka hori finkatzen duen parametroa *presioa* da. Masarekiko ez-errestriktiboa den paretak separatzen baditu sistemok, orduan *oreka kimikoan* egongo dira eta *potentzial kimikoa* izango da oreka hori kontrolatuko duena.

Hiru oreka hauek dituen sistema bat *oreka termodinamikoan* egongo da eta bi sistema oreka termodinamikoan egon daitezen, separatzen dituen paretak ez-errestriktiboa izan behar du masarekiko, beroarekiko eta bolumenarekiko. Hiru baldintza hauek betetzen ez badira sistemak ez dira oreka termodinamikoan egongo eta, jeneralean, orekan ez daudela esango da.

2.2.- Transformazioak edo prozesuak

Oreka termodinamikoan dagoen sistemaren koordenatu termodinamikoak (edo egoera-aldagaiak) ez dira aldatzen denbora pasatu ahala. Baina arrazoi batengatik edo besterengatik koordenatu termodinamikoren baten balioa aldatzen bada, oreka apurtu egiten da eta sistemak *prozesua* edo *transformazioa* esaten zaiona jasan duela esaten da. Denbora luze edo motz baten ondoren sistemak atzera ere oreka-egoera berri batetara itzuliko da; beraz, prozesu bat jazotzen denean, zein nahi den prozesuaren izaera, hasierako eta bukaerako egoerak orekazkoak dira eta gainera prozesua ez da bukatutzat jotzen sistema berriz ere orekara iritsi arte.

Prozesuak, gertatzen diren eraren arabera, *errebertsibleak* edo *itzulgarriak* eta *irrebertsibleak* edo *itzulezinak* dira. Eman dezagun, bi prozesu hauen ezberdintasuna azaldu asmoz, oreka termodinamikoan dagoen sistema dugula aurrean eta edozein arrazoirengatik oreka termodinamikoari eusten dioten indar mekanikoetatik batek eragiteari uzten diola. Bapatean oreka mekanikoa apurtu egiten da eta desorekatuta geratu den indarrak, zurrunbiloak sortuz, sistemaren barruan kontzentrazio-aldaketak egotea egingo du, oreka kimikoa apurtuz. Honen ondorioz eta kontzentrazioa berdindu nahiaz, molekulak higitu egingo dira, marruskaduraren eraginez tenperatura-aldaketak sortuz eta, emaitza moduan, oreka termikoa ere apurtu dela ikusiko da. Beraz, eta bukatzeko, oreka mekanikoaren apurtzeak beste oreka guztien apurtzea dakar ondorio. Prozesu hau itzulezina da sistema barruko alderdi guztiak ez baitaude orekan elkarrekin: Tenperatura ezberdina izan daiteke, kontzentrazioa ere bai eta presioa ere bai, jakina. Prozesu itzulezinetan, beraz, oreka-egoera batetik beste oreka-egoera batera pasatzen da, baina tarteko egoerak, esandakoengatik, *ez dira orekazkoak*; ezin dira, alegia, aldagai termodinamikoen bidez deskribatu.

Prozesu itzulgarria, berriz, idealizazioa da eta gorago egin den antzera deskriba badaiteke ere desorekatzen den indarra neurri infinitesimal batetan desorekatzen da, ondorioz etorriko diren desorekak ere infinitesimalak izango direlarik. Desoreka hain txikia izanik prozesuan zehar, orekazko egoeran gaudela onar daiteke. Prozesu itzulgarrietan, beraz, bai azken egoera, bai hasierakoa *orekazkoak* dira, baina tarteko egoerak ere orekazkoak izango dira eta aldagai termodinamikoek deskribatu ahal izango dituzte egoerok. Prozesu hauek ez dira Naturan gertatzen; prozesu itzulezinak bai, ordea; hauei horregatik prozesu naturalak deritze.

2.3.- Egoera-ekuazioak

Orekan dagoen sistema bat zenbait aldagai termodinamikoren bidez deskriba daiteke eta hauek, aldagaiak, funtzio baten bidez erlazionatuta egongo dira. Aldagaiak erlazionatzen dituen funtzioari *egoera-ekuazioa* edo konkretuago, *egoera-ekuazio termikoa* esaten zaio. Arazoa orain sistema deskribatzeko zenbat aldagai termodinamiko behar diren jakitea izango da, oraindik ez baita ezer aipatu horretaz.

Asignatura honetan aztertuko diren sistemak gehien-gehienak *sistema hidrostatikoak* dira, hau da, *masa konstanteko sistemak, gainazal-efekturik gabekoak, eremu magnetiko, elektriko eta grabitatoriotik kanpo eta ingurunearen gainean presio hidrostatiko bat egiten dutenak.* Sistema hidrostatikoak hirutan sailkatzen dira:

a) Sustantzia puruak. Osagai kimiko puruak dira materiaren edozein egoeratan (solidoa, likidoa edo gasa) edo egoera hauen edozein nahaste.

b) Osagai ezberdinez osatutako nahaste homogenoak. Gas inerteen nahaste bat, kimikoki aktiboak diren zenbait gasen nahastea edo disoluzioak, etab.

c) Nahaste heterogenoak. Likido-nahasteak gas-nahasteekin batera, adibidez.

Bada, esperientziak erakusten duenez sustantzia puru batez osatutako sistema hidrostatikoen oreka-egoera hiru aldagairen bidez deskriba daiteke: Sistemak ingurunearen gainean egindako presioaren bidez (P), bolumena (V) eta tenperatura (T).

Nola kasu gehienetan, edo denetan agian, ezezaguna den egoera-ekuazioa matematikoki honelaxe idatz daiteke egoera-ekuazioa:

$$f(P,V,T)=0$$

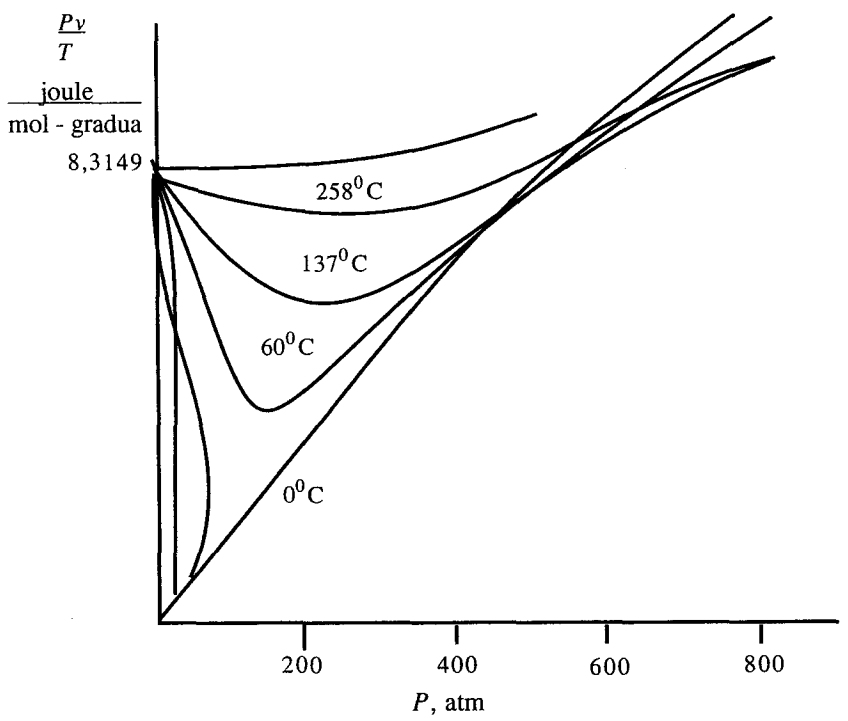
2.4.- Gas idealaren egoera-ekuazioa

Hirurogei egoera-ekuazio baino gehiago proposatu dira gaurko egunera arte likidoak, gasak eta gas-likido sistemak deskribatzeko, baina batak ere ez du

baliogarritasun orokorrik. Horietariko ekuazio batzu teorikoki lortu dira, beste batzu esperimentalki eta besteak datu esperimentalak eta puntu teorikoak kontutan izanda lortu izan dira. Sail honetan, bada, gas ideala esango diogun sistemaren egoera-ekuazioa lortuko dugu.

Eman dezagun gas baten bolumen, presio eta tenperaturaren neurriak egin direla aldagai horien tarte zabal batetan eta gasaren masa konkretu bat hartuz eta tenperatura aldatzeke PV_m/T (V_m bolumen molarra da) delakoaren balioak lortu direla presio diferenteetan. Behin PV_m/T neurtuz gero irudikatu egingo ditugu emaitzak presioaren aurrean, presioa atmosferatan jarriz eta PV_m/T delakoa $J.mol^{-1}grado^{-1}$. Sortutako puntuak makur baten gainean kokatzen dira, makur ezberdinetan, noski, erabilitako tenperaturaren funtzioan. Ikus 2.1 irudian CO_2-arentzat lortutako emaitza esperimentalak. Hona hemen makur hauen bereizgarririk deigarrienak: a) Denak y ardatzeko puntu berean elkartzen dira, zein nahi den erabilitako tenperatura eta b) beste edozein gasentzat ere gauza bera ikusten da. PV_m/T delakoaren balio horrek gas guztientzat balio du eta gasen *konstante unibertsala* esaten zaio, R sinboloaren bidez adierazten delarik. R-aren balioa hauxe da:

$$R = 8{,}3149 \ \ Jmol^{-1}grado^{-1}$$



2.1 irudia $\frac{Pv}{T}$ delakoaren muga-balioa ez da Tenperaturaren menpeko.

Hemendik zera atera daiteke: Presio baxuetan gas guztiek egoera-ekuazio hau beteko dute:

$$Pv = RT \qquad (2.1)$$

v gasaren bolumen molarra izanik. Bolumen molarra idatzi beharrean bolumen totala idatziko bagenu, orduan:

$$PV = nRT \qquad (2.2)$$

$v = V/n$ baita. R-aren balio numerikoa ezberdina da unitateak zein hartzen diren eta horrela bere balioa hau ere izan daiteke:

$$R = 0{,}082 \ \text{atm l mol}^{-1} \ \text{grado}^{-1}$$

(2.1) ekuazioa gas idealen egoera-ekuazioa da eta gas guztiek betetzen dute espresio hori presio baxuetan.

2.5.- Gas idealen nahastea

Emanda jadanik arrazoia zergatik postulatu den gas ideala, goazen orain gas idealen nahasteen konportamoldea ikustera. Horretarako esan dezagun nahastea osatzen duten gasak idealki konportatzen direla, bakoitza bere ontzian bakarrik bailegoen.

Honela bada, n_i i gas idealaren mol-kopurua izanik eta V eta T ontziaren bolumena eta nahastearen tenperatura, i gasari dagokion presio partziala (P_i) egoera-ekuazioa kontutan izanda defini daiteke:

$$P_i V = n_i RT \qquad (2.3)$$

Nahastea osatzen duten gas guztiei aplikatuz gero ekuazio hori eta batuketa eginez:

$$V \sum_i P_i = RT \sum_i n_i \qquad (2.4)$$

ΣP_i ontzi barruko presio totala izanik (P) eta Σn_i mol-kopuru totala (n). Honelaxe ere idatzi ahal izango da, beraz:

$$PV = n\,RT \tag{2.5}$$

Zatiketa eginaz, (2.3) eta (2.5) direlakoen artean:

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n} = x_i \tag{2.6}$$

x_i i osagaiaren zatiki molarra izanik eta ekuazio hau: $P_i = x_i\,P$ Dalton-en legea deritzona.

Gas baten presio partziala kontzentrazio molarraren funtzioan ere jar daitke:

$$P_i = \frac{n_i}{V}RT = c_i RT \tag{2.7}$$

Orain, eta bukatzeko, gas ideal batentzat dentsitatea lor daitekeen antzera, nahastearen dentsitatea aterako dugu. Gas ideal batentzat:

$$PV = \frac{m}{M}RT \tag{2.8}$$

eta dentsitatea:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT} \tag{2.9}$$

Gas idealen nahaste bat daukagunean, berriz:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\sum_i n_i M_i}{V} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\frac{nRT}{P}} = \frac{P\sum_i n_i M_i}{nRT} \tag{2.10}$$

Beraz:

$$\rho = \frac{P\sum_i x_i M_i}{RT} \qquad (2.11)$$

Dentsitateak kasu bietan formulazio bera du, batean pisu molekularra dagoelarik eta bestean pisu molekular erreduzitua, honelaxe definitua:

$$\overline{M} = \sum_i x_i M_i \qquad (2.12)$$

2.6.- Gas errealak: van der Waals-en egoera-ekuazioa

Gasen egoera-ekuazioak, eta are gehiago beste edozein sistemarenak, oso zailak dira lortzen eta orain arte gas idealen egoera-ekuazioa besterik ez dugu idatzi ahal izan, baina honek ez du baliogarritasun handirik presio baxuetan izan ezik, atmosfera batetatik behera alegia. Hori dela eta saio asko egin izan dira gasentzat egoera-ekuazioak lortu nahian. Denak, jeneralean, hobeak dira gas idealen ekuazioa baino eta batzu teorikoki lortuak izan diren bitartean, beste batzu esperimentalki lortuak izan dira eta besteak teoriko-esperimentalak dira. Ekuazioetatik famatuena eta entzunena van der Waals-ena da inongo zalantzarik gabe. Fisikari holandar hau 1873.ean espresio honetara iritsi zen zenbait suposizio teoriko erabiliz:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \qquad (2.13)$$

Gas idealen egoera-ekuazioak, berarentzat, bi akats ageri zituen gas errealen konportamoldea adierazi nahi zenean:

a) Gasaren bolumena ez zen ontziaren bolumena izango, hau da, molekulek ez zuten ontzi osoa mugitzeko izango, molekulek berek ere bolumen bat beteko baitzuten, beste molekulei bolumen hori galeraziz. Bolumen horri bolumen eskluitua edo kobolumena esango zion eta b delakoaz adierazi zuen. Beraz ontziaren bolumena v bazen, molekulek mugitzeko izango zuten bolumena (v - b) izango zen.

b) Molekulen arteko erakarpen-indarrek handiagoa egiten dute presioa eta indar horiek gabe presioa P bazen, erakarpen-indarren aurrean $P + a/v^2$ izango da, a delakoa van der Waals-en beste konstante bat izanik, ezberdina gas guztientzat. Beste konstantea b da eta ezberdina hau ere gas guztientzat.

2.1 TAULA		
van der Waals-en ekuazioko a eta b konstanteak		
Sustantzia	a (atm l^2 mol^{-2})	b (l mol^{-1})
N_2	1,39	0,0391
O_2	1,36	0,0318
CO	1,49	0,0399
CO_2	3,59	0,0427
CCl_4	20,39	0,1383
HCl	3,67	0,0408
Ar	1,35	0,0322
H_2	0,244	0,0266
He	0,034	0,0237
H_2O	5,464	0,0305
CH_4	2,253	0,0428

2.1 taulan van der Waals-en konstanteak ematen dira zenbait gasentzat.

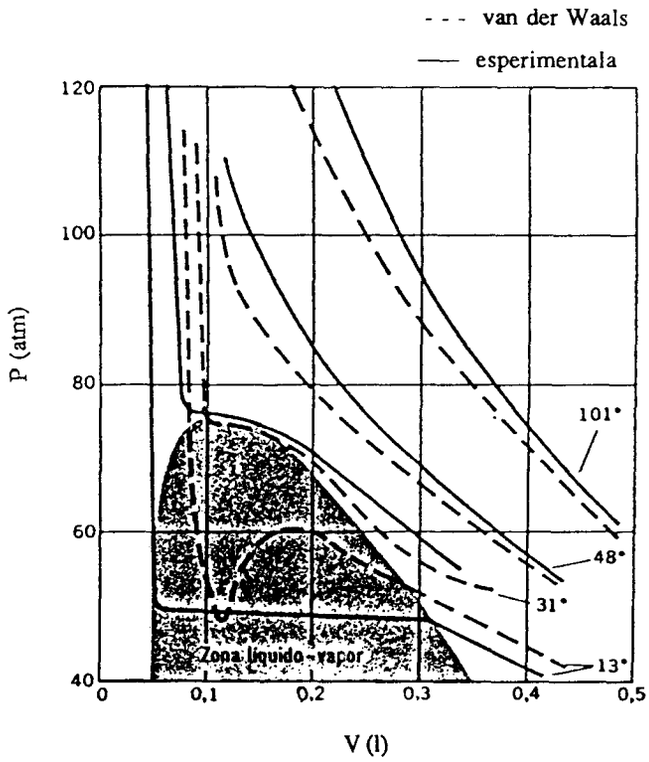
Ekuazio honen adostasuna ala eza gasen P-v-T konportamenduarekin, oso erlazionatuta dago a eta b konstanteei ematen zaizkien balioekin, hauek ezberdinak baitira tenperatura ezberdinetan. Adostasun osoa ezin bada lortu ere, gas idealen ekuazioarekiko aurrerapena handia da. 2.2 irudian eta 2.2 taulan datuen konparaketa eman nahi da; batean CO_2-arentzat lortutako datu esperimentalak konparatzen dira van de Waals-en ekuazioaren bidez lortutakoekin. Bestean CO_2-aren datuak ditugu, esperimentalki lortuak eta gas idealen eta van der Waals-en ekuazioarekin lortuak.

2.2. TAULA			
CO_2-aren abolumen molarra 320 K-etan, van der Waals eta gas idealen ekuazioen arabera lortutako datuen konparaketa T_c-tik gora.			
		v (l/mol)	
P (atm)	Esperimentala	van der Waals	Ideala
1	26,2	26,2	26,3
10	2,52	2,53	2,63
40	0,54	0,55	0,66
100	0,098	0,10	0,26

van der Waals-en ekuazioarekin, 2.2 irudian ikus daitekeen bezala, adostasun on samarra lortzen da datu esperimentalekin, batez ere, likido/lurrin oreka-inguruetan. Tenperatura baxuetan (13 K-etan adibidez) makur teorikoak maximoa, minimoa eta inflexio-puntua ageri ditu. Tenperatura altuetan, ostera, hiperbola bat ikus daiteke. Hauek horrela ikusita arrazoizkoa dirudi pentsatzeak badagoela tenperatura bat (kritikoa deritzona alegia), bertan maximoak, minimoak eta inflexio-puntuak topo egiten dutena. Puntu horretan matematikoki dakigunez presioaren lehen eta bigarren deribatuak bolumenarekiko zero izango dira. Hau da:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{\text{puntu kritikoa}} = 0 \qquad (2.14)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{\text{puntu kritikoa}} = 0 \qquad (2.15)$$



2.2 Irudia.- van der Waals-en P/V makurren konparaketa datu esperimentalekin CO_2-arentzat.
van der Waals -----
esperimentala ____

van der Waals-en ekuazioa era honetan jarrita:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

erraz deriba daiteke hauexek lortuz:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{\text{P.K.}} = -\frac{RT_c}{(v_c-b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \qquad (2.16)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{\text{p.k.}} = \frac{2RT_c}{(v_c-b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \qquad (2.17)$$

Bi ekuazio hauek ebatziz a, b eta R kalkulatu ahal izango ditugu parametro kritikoen funtzioan (P_c, v_c eta T_c):

$$b = \frac{v_c}{3} \qquad a = 3P_c v_c^2 \qquad R = \frac{8P_c v_c}{3T_c} \qquad (2.18)$$

Espresio hauek kontutan izanda nahikoa da magnitude kritikoak neurtzea horietatik a eta b lortzeko. Honela ateratako balioek ondo erreproduzituko dituzte balio esperimentalak, baina puntu kritikoaren inguruetan bakarrik. Puntu horretatik urrun dauden egoerak ez ditu, kasu horretan, ondo erreproduzituko. Emaitza onak nahi baditugu a eta b berkalkulatu egin beharko dira aztertu nahi dugun inguruan.

Parametro kritikoak ere atera daitezke (2.17) ekuazioetatik:

$$v_c = 3b \qquad P_c = \frac{a}{27b^2} \tag{2.19}$$

Espresio honi RT_c/P_cv_c koefiziente kritikoa deritzo. Koefiziente kritikoaren balioa 8/3 da van der Waals-en gasentzat.

Puntu kritikoak esanahi matematikoa izanez gain esanahi fisikoa ere badu. 101 K-etan (2.2 irudian) egindako isotermoari begiratzen badiogu bolumena txikiagoa egiten da, presioaren tarte osoan, presioa handiagoa egin ahalean. Ez dago inongo arazorik hori logikoa baita. 31 K-etan egindako makurrari begiratzen badiogu, ordea, bada tarte bat bolumena txikiagoa egiten dena presioa txikiagoa egiterakoan. Hori ez da logikoa eta esperientziaren kontra doa, presioa handiagoa egiterakoan egiten baita txikiagoa bolumena, ez bestela. Tarte horretan van der Waals-en ekuazioak ematen duen interpretazioa gasa likido bihurtzen ari dela da. Beraz tenperatura kritikotik gora ez dago gasa likido bihurtzen den tarterik; bai, ordea, tenperatura kritikotik behera. Eta hau esperimentalki frogatu ahal izan da. Tenperatura kritikoa, beraz, hortik behera gasaren likido bihurtzea gerta daitekeen tenperatura da. Hortik gora ezin da gasa likido bihurtu.

2.7.- van der Waals-en egoera-ekuazio erreduzitua eta egoera baliokideen legea.

van der Waals-en egoera-ekuazioak forma berezia hartzen du magnitude normalak jarri beharrean magnitude erreduzituak esango diegunak jartzen direnean:

$$\pi = \frac{P}{P_c} \qquad \phi = \frac{v}{v_c} \qquad \theta = \frac{T}{T_c} \tag{2.20}$$

π, ϕ eta θ presio, bolumen eta tenperatura erreduzituak izanik. Ordezkatuz van der Waals-en ekuazioan:

$$\left(P_c\pi + \frac{a}{v_c^2\phi^2}\right)\left(v_c\phi - b\right) = RT_c\theta \qquad (2.21)$$

Eta, era berean, (2.18) ekuazioak kontutan hartuz:

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right)\left(3\phi - 1\right) = 8\theta \qquad (2.22)$$

Honi van der Waals-en ekuazio erreduzitua esaten zaio, bertan magnitude erreduzituak sartzen direlako bakarrik, eta ez *a* eta *b*. Ekuazio honek zera adierazten du: Bi gasek bi magnitude erreduzitu berdinak badituzte hirugarrena ere berdina izango dute. Beraz bi gas horiek egoera erreduzitu berdinean daude eta egoera baliokideetan daudela esaten da. Egoera baliokideen legeak horixe dio, alegia: *Zenbait gasek bi magnitude erreduzitu berdinak badituzte hirugarren magnitude erreduzitua berdina izango da eta egoera baliokidean egongo dira.*

Honek ez du esan nahi π eta ϕ ezagututa θ delakoa (2.22) ekuazioaren bidez kalkula daitekeenik, van der Waals-en egoera-ekuazioa bera ere zehatza ez delako. Baina badago egon egoera-ekuazio erreduzitu zehatz bat matematikoki horrelaxe adieraziko duguna:

$$f(\pi, \phi, \theta) = 0$$

2.8.- Beste zenbait egoera-ekuazio eta Boyle tenperatura.

Gasen egoera deskribatzeko berrogei ekuaziotatik gora asmatu dira, van der Waals-ena eta gas idealena bi adibide besterik ez direlarik. Horietaz aparte hemen beste batzuk idatziko ditugu:

Berthelot – ena $$\left(P + \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = RT \qquad (2.23)$$

Dieterici – rena $$P(v-b)=RTe^{\left(-\frac{a}{RTv}\right)} \qquad (2.24)$$

van der Waals-en ekuazioak bezala hauek ere bi konstante bakarrik erabiltzen dituzte: a eta b. Konstante hauek, gorago bezala, magnitude kritikoen funtzioan jar daitezke 2.4 taulan ikus daitekeen bezala, eta alderantziz.

Ekuazioaren zehaztasuna erabakitzeko saio esperimentaletara jotzen da askotan, behin magnitude kritikoak neurtu ondoren, koefiziente kritikoa kalkulatuz. Gas errealen koefiziente kritikoa kasu askotan berdina dela ikusi da eta, ondorioz, konstante unibertsaltzat hartzen da. 2.3 taulan zenbait koefiziente kritiko ematen dira.

2.3 TAULA

Zenbait gasen koefiziente kritikoak

Argona	0,291	Helio	0,308
Karbono monoxidoa	0,294	Hidrogenoa	0,304
Nitrogenoa	0,291	Oxigenoa	0,292
Anhidrido karbonikoa	0,275	Anhidrido sulfurosoa	0,269
Ura	0,230	Azetilenoa	0,274
Etanoa	0,285	Etilenoa	0,270
n-butanoa	0,274	Metanoa	0,290
Propanoa	0,277		

Orain arte emandako egoera-ekuazioek bi konstante besterik ez darabiltzate, baina badaude konstante gehiago behar dituztenak:

Callender - ena $$P(v-b)=RT-\frac{a}{Tc} \qquad (2.25)$$

Clausius - ena $$\left[P+\frac{a}{T(v-c)^2}\right](v-b)=RT \qquad (2.26)$$

Beathie - Bridgman - ena $$Pv^2 = RT\left[v + B_0\left(1 - \frac{b}{v}\right)\right]\left(1 - \frac{c}{vT^3}\right) - A_0\left(1 - \frac{a}{v}\right) \quad (2.27)$$

Edo, bukatzeko, nahi den beste konstante har ditzekeena virial desarroilo batetan:

$$Pv = A + BP + CP^2 + ... \quad (2.28)$$

$A = RT$ izanik eta $B,C.....$ virialen bigarren, hirugarren... koefizienteak, denak tenperaturaren funtzio. Virial-desarroilo horretan lehenengo eta bigarren koefizienteak besterik ez dira erabiltzen askotan eta hortik virial bigarren koefizienteak duen garrantzia.

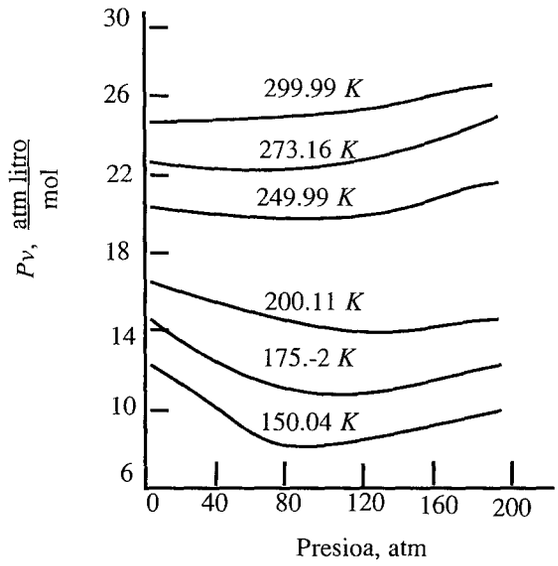
2.3 irudian Pv balioen irudikapena ikus daiteke P-aren aurrean gas baten mol batentzat tenperatura ezberdinetan. Tenperatura baxuetan makurrak minimoa ageri du, tenperatura igo ahalean geroago eta presio baxuetan ageri dena; tenperatura altuagoetan (T_B-tik gora) makurrek ez dute minimorik ageri. T_B esan diogun tenperaturan, berriz, minimoa $P = 0$ balioan ageri da.

2.4 TAULA

	Magnitude kritikoak			Konstanteak		Koefiziente kritikoa
	P_c	v_c	T_c	a	b	
van der Waals	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27Rb}$	$3P_c v_c^2$	$\frac{v_c}{3}$	$\frac{8}{3}$
Berthelot	$\left(\frac{1}{12}\right)\sqrt{\frac{2aR}{3b}}$	$3b$	$\sqrt{\frac{8a}{27Rb}}$	$3P_c v_c^2 T_c$	$\frac{v_c}{3}$	$\frac{8}{3}$
Dieterici	$\left(\frac{a}{4b^2}\right)e^{-2}$	$2b$	$\frac{a}{4Rb}$	$e^2 P_c v_c$	$\frac{v_c}{2}$	$\frac{e^2}{2}$

Edozein tenperaturatan, dena dela, $P = 0$ denean gas idealen ekuazioa betetzen da: $Pv = RT_1$, T_1 tenperaturan, $Pv = RT_2$, T_2 tenperaturan, etab. Ondorio hau (2.28) ekuaziotik atera daiteke:

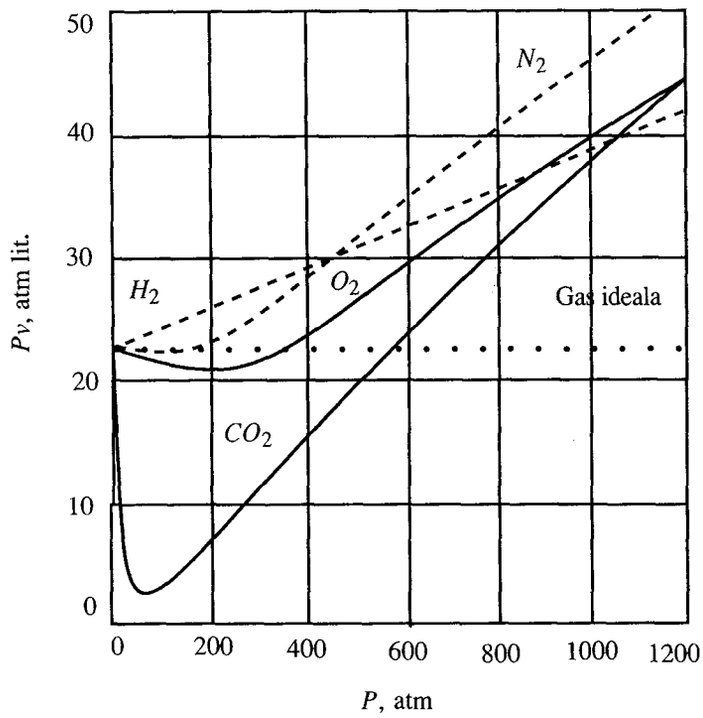
$$A = \lim_{P \to 0} Pv = RT \tag{2.29}$$



2.3 irudia. Pv-aren balioak P-aren aurrean nitrogenoarentzat zenbait tenperaturatan

Baina ideal moduan konportatze hori $P = 0$ puntura mugatzen da bakar-bakarrik. T_B tenperaturan (Boyle tenperatura esango diogu), ordea, minimoa $P = 0$ puntuan kokatzen dena, alegia, gasa presio-tarte handiago batetan konportatzen da idealki. Hau hobeto ikus daiteke 2.4 irudian nitrogenoaren kasuan. Hemen irudikapen berdina dugu, baina gas ezberdinen mol batentzat eta 0^oC-tan. Oxigenoaren, anhidrido karbonikoaren eta hidrogenoaren kasuetan idealtasuna $P = 0$ presioan betetzen da bakarrik. Nitrogenoaren berezitasuna makurrak nitrogenoaren Boyle tenperaturarako egin direlakoan aurkitu behar da. Irudiari begiratuz oxigenoa eta anhidrido karbonikoa Boyle tenperaturatik behera daudela esan daiteke, hidrogenoa Boyle tenperaturatik gora eta nitrogenoa Boyle tenperaturan. Boyle puntua honelaxe adieraz daiteke matematikoki:

$$\lim_{P \to 0} \frac{\partial(Pv)}{\partial P} = 0 \tag{2.30}$$



2.4.- irudia Pv biderkaduraren balioak P-aren funtzioan zenbait gasen mol batentzat 273,16K-etan.

Baina, bestalde badakigu:

$$\lim_{P \to 0} \frac{\partial(Pv)}{\partial P} = B \qquad (2.31)$$

Beraz, Boyle tenperatura definitzeko beste modu bat daukagu, hain zuzen ere, virial bigarren koefizientea zero egiten den puntua ($B = 0$). Lehen, gogora, makurraren minimoa $P = 0$ puntuan zegoenean gertatzen zen Boyle tenperatura.

Goazen orain ikustera nola kalkula daitekeen Boyle tenperatura (θ_B) van der Waals-en gasentzat. Horretarako kontura gaitezen hasteko:

$$\frac{\partial(Pv)}{\partial P} = \frac{\partial(\pi\phi)}{\partial \pi} \quad \text{dela.}$$

Har dezagun orain van der Waals-en egoera-ekuazio erreduzitua eta aldagai--aldaketa hauek egin: $y = \pi\phi$ eta $x = \pi$.

$$\left(x+\frac{3x^2}{y^2}\right)\left(\frac{3y}{x}-1\right)=8\theta \qquad (2.32)$$

Desarroilatuz:

$$3y^3+9xy-3x^2-8\theta y^2-xy^2=0 \qquad (2.33)$$

Boyle puntuan, esan dugun bezala:

$$\frac{dy}{dx}=0 \qquad \text{eta} \qquad x=0$$

Lehenengo baldintza kontutan izanik:

$$\frac{dy}{dx}=\frac{9y-y^2-6x}{9y^2+9x-2xy-16y\theta}=0 \qquad (2.34)$$

Hau bete dadin nahikoa da hau gertatzearekin:

$$9y-y^2-6x=0 \qquad (2.35)$$

Bigarren baldintza ere betetzen bada:

$$9y-y^2=0 \qquad (2.36)$$

Beraz, $y=0$ izango da edo $y=9$

Nola lehenengoa ezinezkoa den Boyle puntua hauxe izango da:

$$x=0 \quad \text{eta} \quad y=9$$

Ordezkatuz (2.33) ekuazioan:

$$\theta_B=\frac{27}{8} \qquad (2.37)$$

Eta hauxe da, alegia, Boyle tenperatura van der Waals-en ekuazioaren arabera.

Berthelot-en ekuazioa erabiliz, berriz:

$$\theta_B = \sqrt{\frac{27}{8}} \qquad (2.38)$$

Dieterici-ren ekuaziotik:

$$\theta_B = 4 \qquad (2.39)$$

Hona hemen, berriz, esperimentalki lortutako zenbait Boyle tenperatura:

$H_2 = 3{,}65$ $He = 3{,}21$ $N_2 = 2{,}5$ $Ne = 2{,}98$ $Ar = 2{,}73$ $O_2 = 2{,}72$

2.9.- Konprimagarritasun-makur jeneralizatuak

Gasen zenbait egoera-ekuazio analitiko, Beattie-Bridgmeman-ena edo van der Waals-ena adibidez, oso egokiak izan badaitezke ere gasen zenbait arazo gainditzeko lana askoz errezagoa da ondoren ikusiko ditugun konprimagarritasun-makurrak esango diegun irudiak erabiliz, makur hauek gas guztientzat balio baitute.

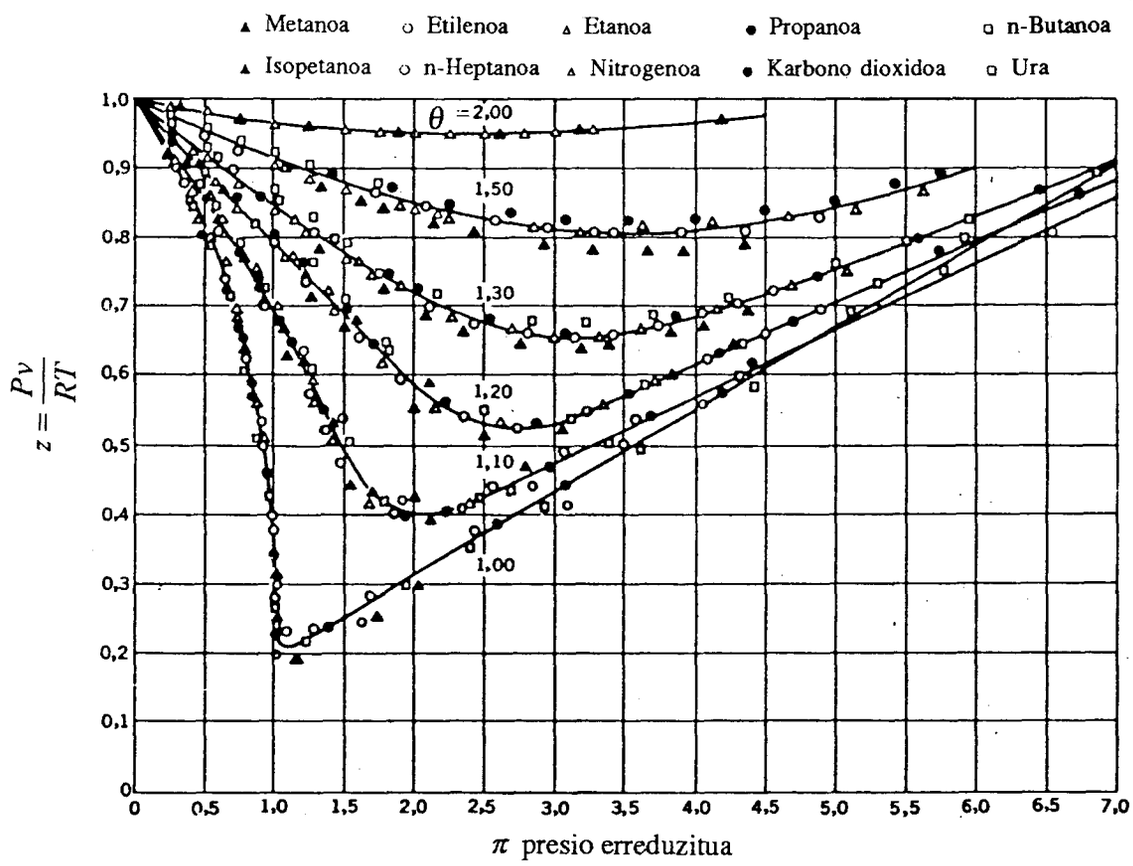
Baliogarritasun hori frogatzeko gogora dezagun nola Pv/RT irudikatzerakoan presioaren aurrean edozein gasentzat, makur ezberdinak lortzen baziren ere denek gauza amankomuna zuten, alegia, $P \rightarrow 0$ zenean $Pv/RT \rightarrow 1$ gertatzen zela. Pv/RT delakoa konprimagarritasun-faktorea da eta Z-az adierazten da. Parametro erreduzituak kontutan hartuz honelaxe idatz daiteke faktore hori:

$$Z = \frac{P_c v_c}{RT_c} \frac{\pi\phi}{\theta} \qquad (2.40)$$

Esperimentalki ikusi ahal izan denez koefiziente kritikoa ($P_c v_c / RT_c$) konstante unibertsala da (ikus 2.3 taula). Honek zera esan nahi du: Zenbait gasek π eta ϕ berdinak badituzte θ ere berdina izango dutela (egoera baliokideen legeraren arabera) eta, ondorioz,

Z ere berdina izango dutela, hau da, egoera baliokideen legeak konprimagarritasun--faktorearentzat ere balio du. Honek, gainera, zera esan nahi du: Z irudikatuz gero π-aren aurrean θ konstantean makur baten gainean gas guztiak egongo direla. Hau esperimentalki frogatu da 2.5 irudian ikus daitekeen bezala. Bertan makur bakoitza θ bati dagokio.

Orain gure eginbeharra makur horiek nola erabili erakustea izango da eta horretarako hiru kasu ikusiko ditugu:



2.5 irudia Konprimagarritasun-faktorea (Z) presio erreduzituaren funtzioan tenperatura erreduzitu ezberdinetan (θ).

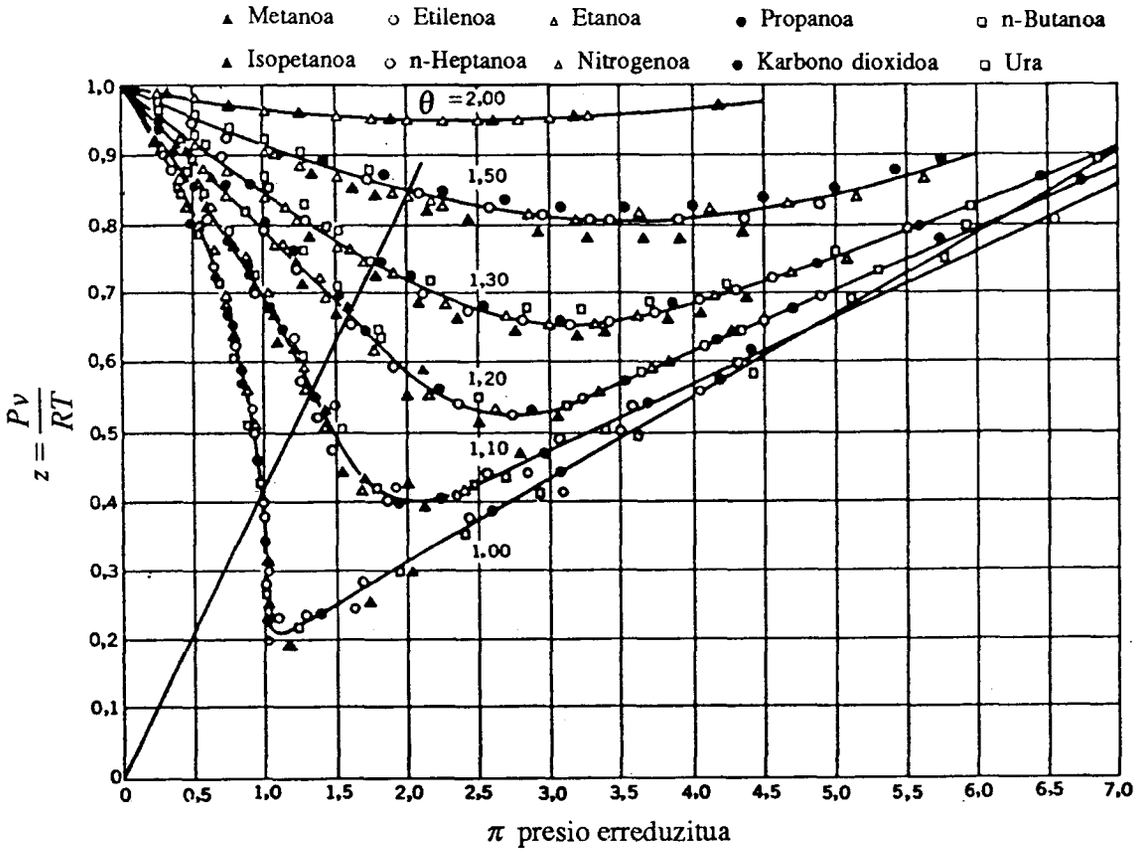
a) Gas baten magnitude kritikoak ezagunak izanda gas horrek izango lukeen presioa jakin nahi dugu tenperatura eta bolumen jakinetan. Gure helburua presioa lortzea delarik askatu egingo dugu konprimagarritasun-faktorearen espresiotik:

$$P = \frac{RT}{v} Z \qquad (2.41)$$

eta presio erreduzituaren definizioa kontutan izanda:

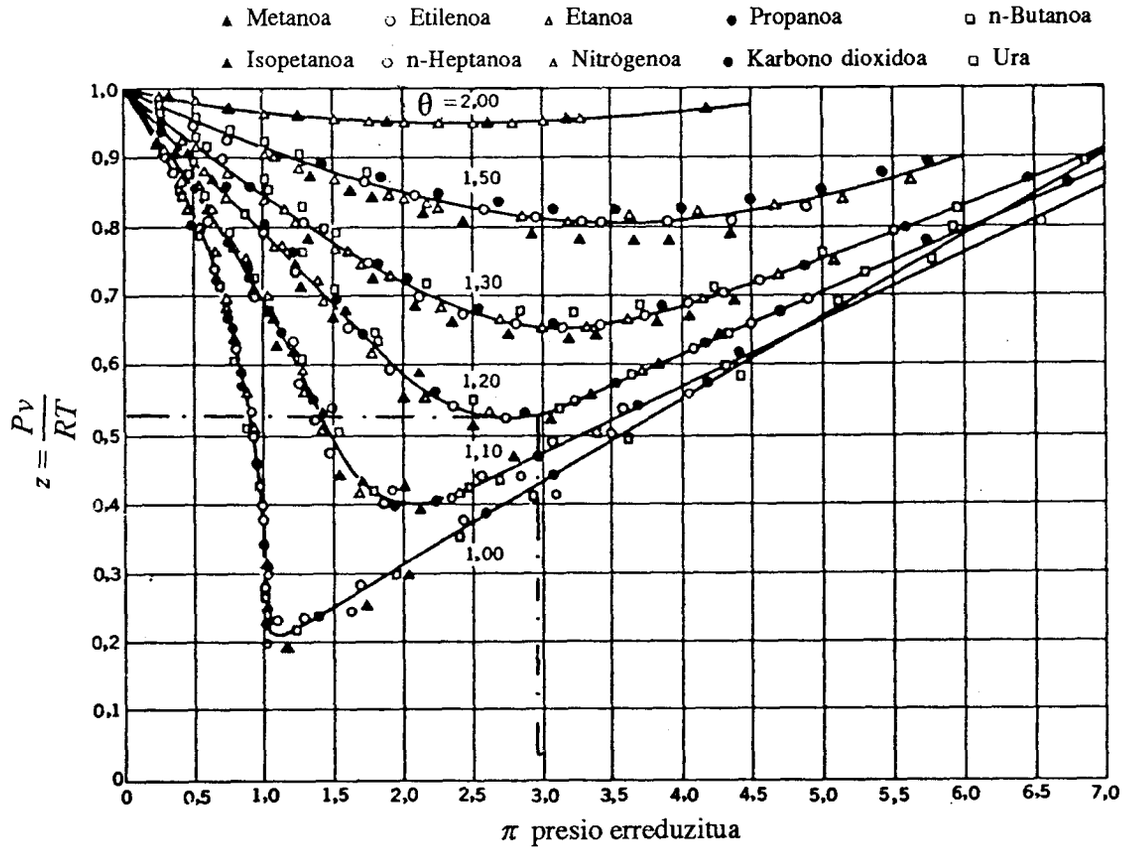
$$\pi = \frac{RT}{P_c v} Z = AZ \qquad (2.42)$$

A konstantea da ari garen kasuan, T, P_c eta v konstanteak eta ezagunak baitira. π irudikatzen badugu Z-aren aurrean zuzena lortuko dugu, 2.6 irudian ikus daitekeen bezalakoa. Nola $\theta = T/T_c$ kalkula daitekeen, honi dagokion makurra aukera dezakegu eta ikus zein puntutan egiten duen topo (2.42) ekuazioaren arabera lortutako zuzenarekin. Puntu horren abzisak π emango digu eta, ondorioz, P.



2.6 irudia Konprimagarritasun-makur jeneralizatuak presioa lortzeko nola erabil erakusten duen irudia.

b) Bigarren arazoa bolumena lortzea da presio eta tenperatura jakinetan, gasaren magnitude kritikoak ezagutuz. Arazo honen askapena aski zuzena da nahikoa baita π kalkulatzerarekin (P eta P_c ezagunak baitira) eta konprimagarritasun-makurretara jo (2.7 irudia) eta θ tenperaturari dagokion Z irakurri. Hemendik, P eta T ezagunak direnez, v lortu ahal izango dugu.

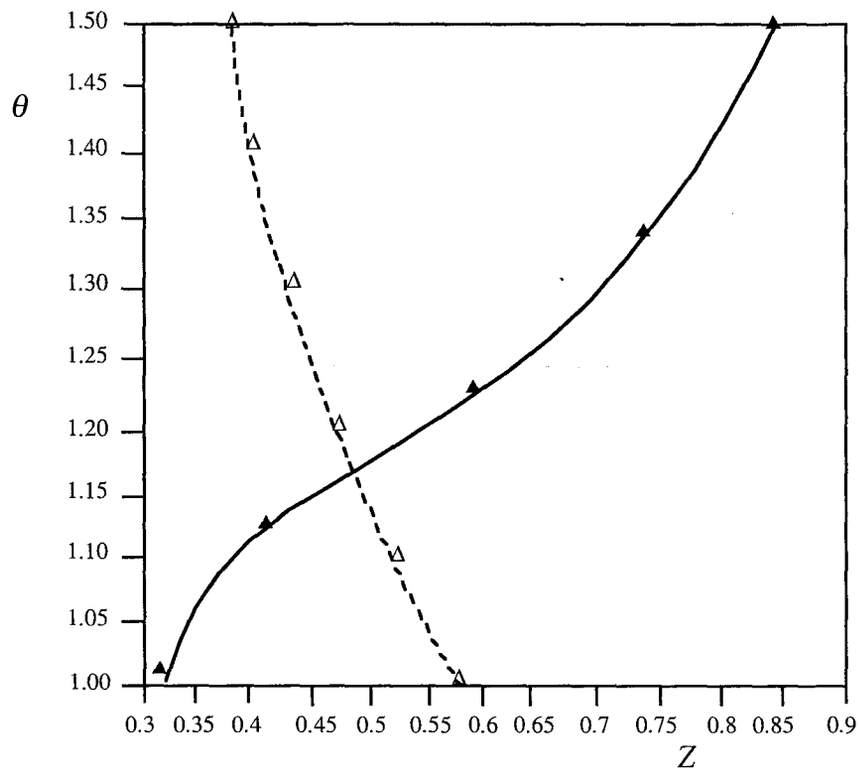


2.7 irudia Konprimagarritasun-makur jeneralizatuak bolumena lortzeko nola erabil erakusten duen irudia.

c) Azkenik tenperatura nola lortu ikusiko dugu presio eta bolumen jakinetan, eta gasaren P_c, v_c eta T_c ezagutuz. Eman dezagun argigarri kasu konkretu bat: Karbono tetrakloruroaren magnitude kritikoak hauexek izanik: P_c = 45,0 atm, v_c = 0,2758 l/mol eta T_c = 556,8 K, kalkula dezagun zein izango den gasaren tenperatura, presioa 90 atm-takoa denean eta bolumen molarra 0,291 l/mol-ekoa. Horretarako atera dezagun, hasteko, θ delakoa Z-aren funtzioan:

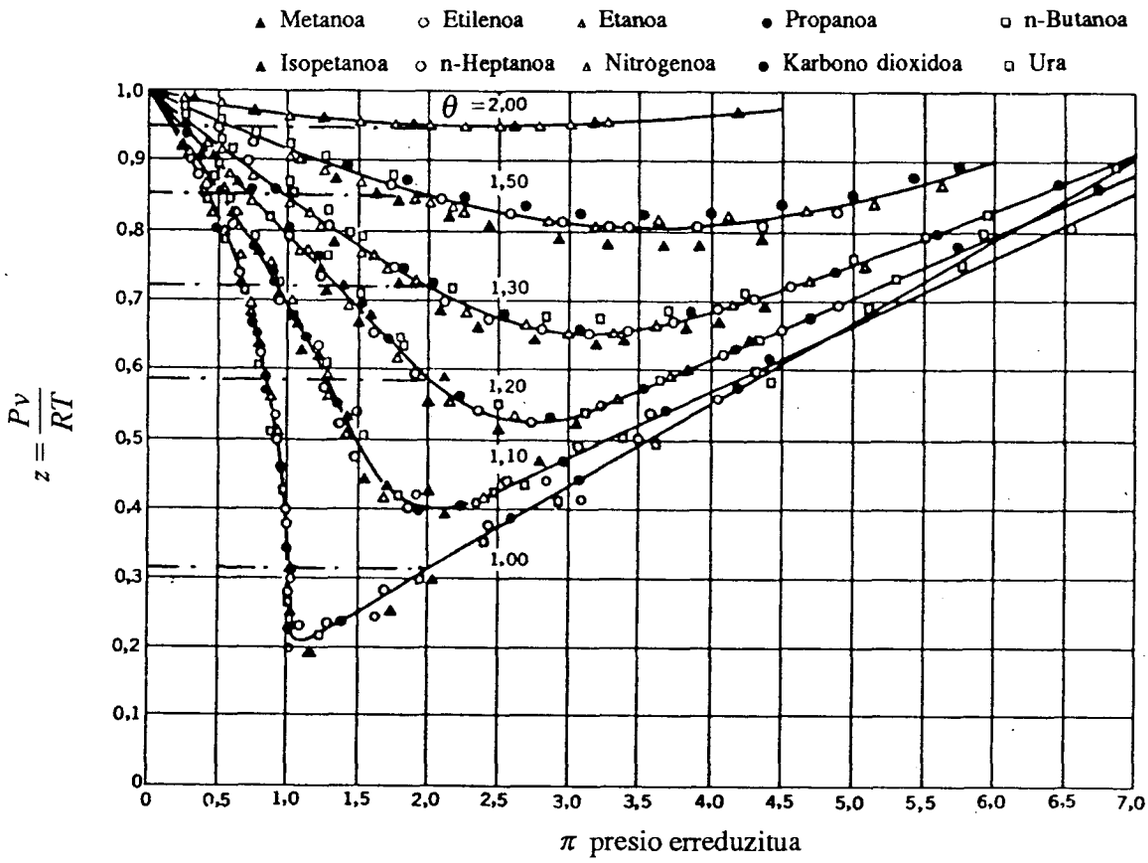
$$\theta = \frac{Pv}{RT_cZ} = \frac{0,574}{Z} \qquad (2.43)$$

Eta irudika dezagun θ vs. *Z*, 2.8 irudian ikus daitekeen bezala (makur ez-jarraia).



2.8 irudia θ vs *Z* irudiak karbono tetrakloruroarentzat, (2.45) ekuazioaren arabera(makur ezjarraia) eta makur jeneralizatuetatik lortua (makur jarraia).

Ondoren eta makur jeneralizatuetatik (ikus 2.9 irudia) $\pi = 2,0$ balioarentzat θ/Z bikoteak irakurriko ditugu eta 2.8 irudian irudikatu (makur jarraia). Bi makurren elkar--puntuak θ emango digu. Kasu honetan $\theta = 1,15$ eta ondorioz $T = 639,6$ K.



2.9 irudia Konprimagarritasun-makur jeneralizatuak tenperatura lortzeko nola erabil erakusten duen irudia.

3. LANA TERMODINAMIKAN

3.1.- Lan termodinamikoa

Sistema batek desplazamendua, hots, egoera-aldaketa jasaten duenean indar batek eraginda, lana egin dela esan ohi da, eta lan-kantitatea indarra bider desplazamendua izango da indarra eta desplazamendua paraleloak direnean. Honaino esandakoa lan mekanikoaz dela esan dezakegu, baina Termodinamika urrunago doa eta jeneralean lana horrelaxe defini daiteke: *Lana Termodinamikaren ikuspuntutik sistema baten paretan zehar, egoera-aldaketa batetan, pasa daitekeen energia-kantitatea da eta inguruneko gorputz bat jasotzeko, adibidez, erabil daitekeena oso-osorik.* Azpimarkatzekoak dira zenbait puntu:

1.- Lana sistemaren mugan gertatzen da.
2.- Lana egoera-aldaketa batetan sortzen da bakarrik.
3.- Lanak ingurunearen gainean du eragina.
4.- Lan-kantitatea *mgh* izango da, *m* kanpoko gorputzaren masa izanik, *g* grabitatea eta *h* gorputza jaso duen altuera.
5.- Lana positiboa ala negatiboa izan daiteke. Gorputza goraka badoa lana positiboa izango da eta sistemak lana egin duela esaten da. Alderantziz izango da gorputzak beheraka egiten duenean eta sistemaren gainean lana egiten dela esango da.

Hauetatik atera daitekeen ondorioa zera da: Lana energia-moeta da, trantsizioan dagoen energia, alegia; sistemaren egoera-aldaketa sor dezake baina ez da egoera-funtzioa, hau da, ezin da modu honetara idatzi sistemaren egoera-aldagaien funtzioan:

$$W = f(P,T,v)$$

Sistemek, beraz, ez dute lanik, sortu baino ez dute egiten edo lanaren eragina jasaten.

3.2.- Espantsio-lana sistema hidrostatikoetan.

Eman dezagun enbolo mugikorra duen zilindro baten barruan sistema hidrostatiko bat dugula (ikus 2.3 sailean honen definizioa); A zilindroaren azalera izanik eta P_e gainean egiten den presioa, kanpo-presioa, alegia, enboloak jasaten duen indarra P_eA izango da. Indar horren eraginez enboloak dx distantzia egiten badu lana honelaxe adierazi ahal izango da:

$$d'W = P_eAdx \qquad (3.1)$$

Baina nola $A\ dx = dV$ den, dV sistemak jasaten duen bolumen-aldaketa izanik:

$$d'W = P_edV \qquad (3.2)$$

Lanaren unitateak atm.l-tan eman daitezke presioa atm-tan ematen denean eta bolumen-aldaketa l-tan. Joule-tan eman nahi izanez gero:

1 atm.l = 101,40 J

Sistemak jasaten duen prozesua itzulgarria bada (ikus 2.2 saila) orduan kanpo--presioaren (P_e) ordez sistemaren presioa jar daiteke:

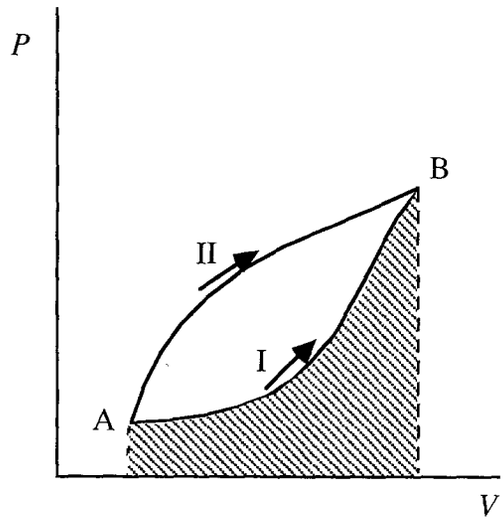
$$d'W = PdV \qquad (3.3)$$

Esan dugunez, lana positiboa da sistemak egiten duenean lan hori. Espantsio--lanaren kasuan sistemak espantsioa jasaten du berak lana egiterakoan; beraz bai dV, bai $d'W$ positiboak izango dira. Nola presioa ere beti positiboa den, (3.3) ekuazioak ondo adierazten du emandako zeinuarekiko hitzarmena. Beste zenbait lanetan horrelakorik ez dela gertatzen ikusiko dugu.

Prozesu itzulgarriak, dakigun bezala, orekazko egoeretatik pasatzen diren prozesuak dira; beraz honelako prozesuak makur jarraiez adieraz daitezke *P/v* diagrametan (ikus 3.1 irudia). Sistema, adibidez, *A* egoeratik *B* egoerara pasa daiteke, edo I bidea segituz, edo II bidea segituz, edo beste edozein bideri jarraikiz. Lehenengo bidea segitzen denean egiten den lana modu honetara adieraziko dugu:

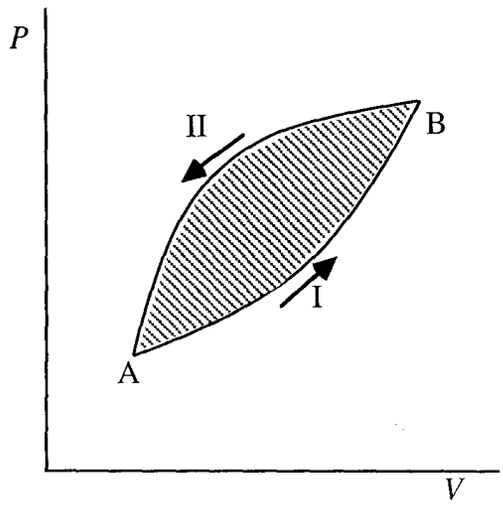
$$W_I = \int_{V_A}^{V_B} P dV \qquad (3.4)$$

Lan hau irudian ilunduta dagoen alderdia izango da, eta bere balioa alderdiaren areak emango du. II bideari jarraikiz egiten den lana, berriz, ezberdina da; kasu honetan handiagoa, makurraren azpian geratzen den area handiagoa baita. Lana, beraz, bidea zein den ezberdina da, nahiz hasierako eta bukaerako egoerak berdinak diren; lana ez dela diferentzial zehatza, ez dela egoera-funtzioa beste hitz batzutan, esaten da eta horregatik modu berezi honetaz idazten da: *d'W*.



3.1.- irudia Sistema batek prozesu itzulgarri batetan segi ditzakeen bi bide ezberdin, *PV* diagraman adierazita. Ilunduta dagoen alderdiak I prozesuan egindako lana adierazten du.

Prozesu ziklikoek garrantzi handia dute Termodinamikan eta horregatik egokia izan daiteke horrelako prozesuetan gertatzen diren lanak ikertzea. Horretarako eta horrelako prozesuen adierazgarri 3.2 irudian sistema batek segitzen duen prozesu zikliko eta itzulgarria irudikatu dugu *P/v* diagrama batetan.



3.2.- irudia Prozesu zikliko bat *PV* diagraman adierazita. Bi makurren arteko areak prozesuan egindako lana adierazten du.

Irudian *A*-tik *B*-ra I bidean zehar doan sistema dugu, bueltan II bidetik bihurtzeko. Prozesu zikliko horretan egiten den lana alderdi ilunduak ematen du eta kasu honetan lana negatiboa da, *A*-tik *B*-ra sistemak egiten duen lana txikiagoa delako *B*-tik *A*--ra pasatzerakoan sistemaren gainean egiten den lana baino. Zikloa alderantziz beteko balitz lana positiboa izango litzateke.

3.3.- Espantsio-lanak ez direnak

A.- Metalezko hari baten luzera l baliotik $l + dl$ baliora aldatzen bada T tentsioaren eraginez, zalantzarik gabe, lana egiten da, espresio honen bidez emana datorren lana, alegia:

$$d'W = -Tdl \qquad (3.5)$$

Sistemaren gainean T tentsioa egiten dugunean, hitzarmenez, lana negatiboa da ($d'W < 0$) ez baitu sistemak egiten lana, guk baizik sistemaren gainean; gainera, prozesu horretan dl positiboa da, haria luzatu egiten baita. Nola T beti positiboa den, espresioaren bi atalek zeinu ezberdina izango lituzkete. Eta hauxe, hain zuzen, (3.5) ekuazioan zeinu negatiboaren arrazoia.

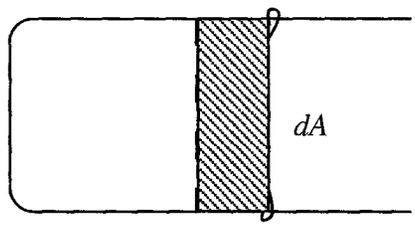
Kontutan izanda T kanpo-tentsioa dela, prozesua itzulgarria dela onar dadin hari barruko tentsioaren berdina dela onartu beharko da. Tentsioa N-etan ematen bada eta luzera m-tan lana J-tan emana etorriko da. Prozesu batetan egiten den lana (3.5) ekuazioaren integrazioaren bidez lortuko da:

$$W = \int_{L_1}^{L_2} T dl \qquad (3.6)$$

B.- Eman dezagun orain gainazal batetan egiten den lana aztertzen ari garela, eta horretarako U formako metalezko hari bat hartuz, U delakoaren goiko aldean hari mugikorra dugularik, tresna jaboizko disoluzio batetan sartu dugula. Harien artean jaboizko mintza eratuko da 3.3 irudian ikus daitekeen bezalakoa; ikusi egin daiteke, gainera, gainazaleko molekulen artean dauden elkarrekintzen ondorioz sistemak gainazala txikiagoa egiteko joera duela, hau da, metalezko tresnaren hari mugikorra mugitu egiten dela mintzaren area txikiagotuz.

Sistemak egiten duen lana honelaxe adieraz daiteke:

$$d'W = -\sigma dA \qquad (3.7)$$



3.3 irudia U formako metalezko tresna gainazal--tentsioa erakusteko

σ gainazal-tentsioa deritzona izanik eta dA jaboizko mintzaren txikitze-prozesuan gertatzen den azalera-aldaketa. Mintzaren txikitze-prozesu horretan sistemak egiten du lana; beraz, hitzarmenez $d'W$ positiboa izango da. Bestalde, prozesu horretan azaleraren txikiago egite bat gertatzen da; dA, ondorioz, negatiboa delarik. Beraz eta nola, gainera, gainazal-tentsioa positiboa den, espresioari zeinu negatiboa jarri egin behar izan zaio zeinuen adostasuna lortu ahal izateko.

Lana prozesu itzulgarri batetan honelaxe idatziko da:

$$W = \int_{A_1}^{A_2} -\sigma dA \qquad (3.8)$$

C.- Lan elektrikoarentzat espresio bat emateko asmoz suposa dezagun E indar elektroeragilea duen pila itzulgarria dugula eta pila horrek deskargatzeko joera duela, bere karga dZ kantitatean jaitsiz. Prozesu itzulgarri infinitesimal horretan egingo den lana hauxe izango da:

$$d'W = -EdZ \qquad (3.9)$$

Zeinu negatiboa jarri dugu sistemak lana egiten duelako ($d'W > 0$) deskargatzerakoan ($dZ < 0$). Prozesu itzulgarri oso batetan:

$$W = -\int_{Z_1}^{Z_2} EdZ \qquad (3.10)$$

Esandakoa laburtuz edo nahian 3.1 taulan orain arte emandako sistemen lanak ematen dira; eta erraz ikus daiteke bertan lana kasu guztietan magnitude intentsibo baten eta magnitude estentsibo baten diferentzialaren arteko biderkadura dela; lana, beraz, magnitude estentsiboa izango da.

3.1 TAULA

Lanak zenbait sistema sinplerentzat

Sistema	Magnitude intentsiboa	Magnitude estentsiboa	Lana
Hidrostatikoa	P (atm)	V(l)	$P\,dV$ (atm.l)
Hari metalikoa	T(N)	l (m)	$-T\,dl$ (J)
Geruza	σ (N/m)	A (m)	$-\nu\,dA$ (J)
Pila itzulgarria	E (V)	Z (c)	$-E\,dZ$ (J)
Lan kimikoa	μ (cal/mol)	n (mol)	$\mu\,dn$ (cal)

D.- Bukatzeko lan kimikoa deritzona ikusiko dugu. Lan kimikoa, esan dezagun hasteko, sistema irekietan edo, bestela, erreakzioak gertatzen diren sistemetan izaten dela, ez bestela. Lan kimikoan parte hartzen duen magnitude estentsiboa, mol-kopuruaz adierazten dena normalean, masa da eta magnitude intentsiboa potentzial kimikoa. Beraz substantzia bakarrez osatutako sistema batetan honelaxe adieraziko da lan kimikoa:

$$d'W = \mu \ dn \qquad (3.11)$$

μ osagai horren potentzial kimikoa izanik eta dn mol-kopuruaren aldaketa. $d'W$ positiboa da sistemak egiten duenean lana eta orduan nola $dn > 0$ den, adostasun osoa dago erlazio horretan zeinuaren aldetik. Sistema zenbait substantziaz osatuta dagoenean lana substantzia guztien aldetik egin daiteke eta orduan:

$$d'W = \sum_i \mu_i dn_i \qquad (3.12)$$

Bestalde, ikusia dugu jadanik lan-diagramak (ikus 3.1 eta 3.2 irudiak) nola lortzen diren, alegia, magnitude intentsiboa magnitude estentsiboaren funtzioan irudikatuz; horrek zera esaten digu, hain zuzen ere, lan-diagramak prozesuak beste izango direla eta ezberdinak, magnitudeei dagokienez, sistemak zein diren. Horregatik askotan egokia izan daiteke lan jeneralizatua eta, ondorioz, lan-diagrama jeneralizatuak definitzea; guk hemen lan jeneralizatua besterik ez dugu definituko, modu honetara:

$$d'W = A \ da \qquad (3.13)$$

A magnitude intentsibo jeneralizatua edo indar jeneralizatua izanik eta a magnitude estentsibo jeneralizatua edo desplazamendu jeneralizatua. Sistema konposatuetan lan--moeta bat baino gehiago egon daiteke eta orduan horrelaxe adieraziko da lan totala:

$$d'W = \sum_i A_i da_i \qquad (3.14)$$

3.4.- Zabalkuntza-koefiziente termikoa, konprimagarritasun--koefiziente isotermikoa eta koefiziente piezotermikoa.

Galdera honen helburua egoera-ekuazioak nola lortu izango litzateke, baina esperimentalki erraz samar lor daitezkeen zenbait magnituderen funtzioan: Zabalkuntza--koefiziente termikoa(α), konprimagarritasun-koefiziente termikoa (κ) eta koefiziente piezotermikoa (γ).

Horretarako eta asmo hori bete nahian koefizienteon definizioak ematen hasiko gara:

a) Zabalkuntza-koefiziente termikoak (α) tenperaturak sistemaren bolumenean edo, nahi bada, bolumen espezifikoan duen eragina ematen du, presioa konstante mantentzen denean:

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \qquad (3.15)$$

v delakoak, espresioan adierazita dagoen eran bolumen espezifikoa adierazten du eta bere unitateak g/ml izango dira. Esperimentalki dakigunez, bestalde, sistema baten bolumena handiagoa egiten da tenperatura igotzerakoan. Zenbait kasutan, ordea, jaitsi egin daiteke eta berdin mantendu ere bai; beraz, α positiboa izango da v ere positiboa baita. Definizio honetatik zabalkuntza-koefizientearen beste definizio bat atera daiteke, dentsitatearen funtzioan alegia, kontutan izanik $v = 1/\rho$. Tenperaturarekiko deribatu besterik ez dugu, hau ateratzeko:

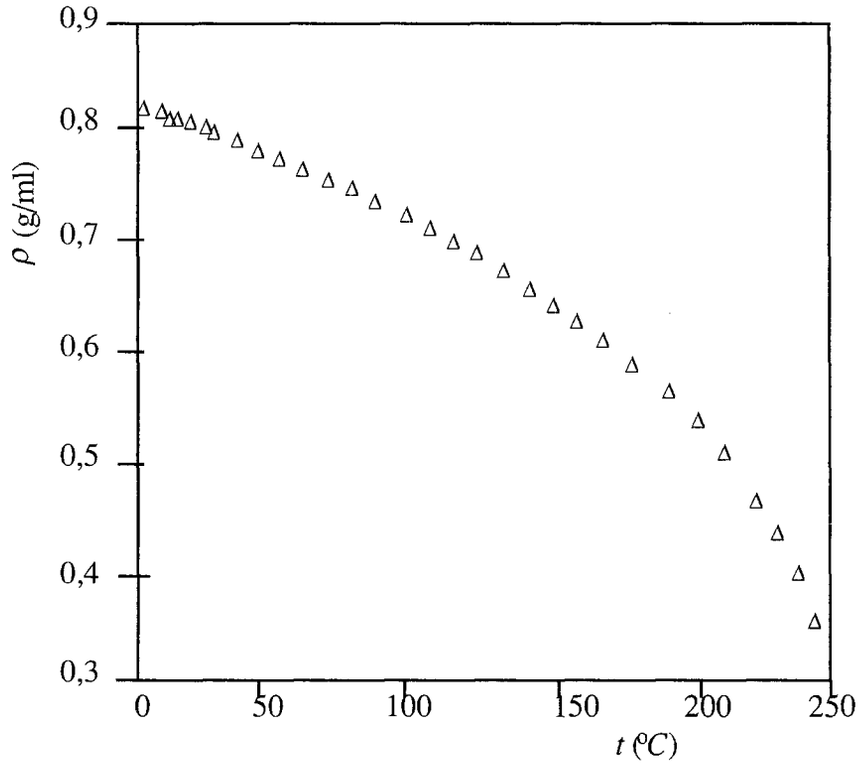
$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{\partial(1/\rho)}{\partial T}\right]_P = -\frac{(\partial\rho/\partial T)}{\rho^2} \qquad (3.16)$$

(3.15) ekuazioan ordezkatuz:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P \qquad (3.17)$$

Honek aukera ematen digu edozein sustantziaren zabalkuntza-koefizientea lortzeko, dentsitatea neurtu besterik ez baitago zenbait tenperaturatan eta ρ *vs* T irudiak egin, horietatik, maldak lortu ondoren, (3.17) ekuazioan ordezkatuz α lortzeko. 3.4 irudian etanolaren dentsitateak ematen dira tenperaturaren funtzioan. Ikusten den bezala, nahikoa da makurraren $(\partial\rho/\partial T)_P$ lortzeko tanjentea irudikatzea nahi den tenperaturan, ondoren, dentsitatea jakinik, tenperatura horretan α ateratzeko. Irudikapena zuzen-zuzena den alderdietan oso erraza da tanjentea egiten, 0-100°C-tan adibidez, baina ez, ordea, makurraren beste alderdietan; hauetan arazo larriagoa dugu, eta norberaren esku dago ebazpena, lortu nahi duen zehaztasunaren arabera.

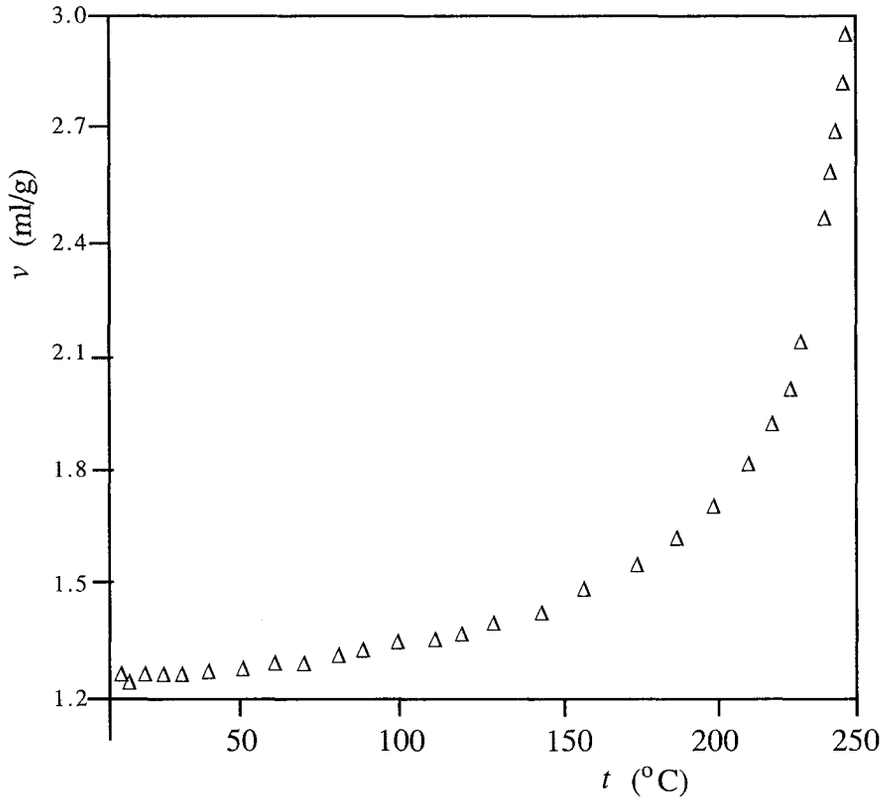
Dentsitatearen irudikapena egin beharrean bolumen espezifikoarena egiten bada, 3.5 irudiko bezalako makurrak lortuko dira. Hemendik ere, lehen bezala, zabalkuntza--koefizientea lortu ahal izango da, zailtasunak beti bezala zuzenak ez diren alderdietan sortuko direla.



3.4 irudia Metanolaren dentsitatea tenperaturaren funtzioan.

Zabalkuntza-koefizientearen unitateei dagokienez, definizioari begiratu besterik ez dago grado^{-1} dela frogatzeko. (3.15) integrazioari buruz, modurik zehatzena grafikoki egitea izango litzateke, baina, dena dela, analitikoki ere buru daiteke, zabalkuntza--koefizientea ez dela tenperaturaren menpeko onartuz gero; hau, bestalde, oso normala da likidoez edo solidoez ari garenean; ez, berriz, gasen kasuan, hauetan dependentzia handia baita. Likido edo solidoekin ari garela onartuz, beraz, (3.15) ekuazioa honelaxe adieraz daiteke:

$$\int_{T_1}^{T_2} \alpha dT = \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} \qquad (3.18)$$



3.5 irudia Metanolaren bolumen espezifikoak tenperaturaren funtzioan.

Zabalkuntza-koefizientea konstantetzat joz integrazioa bapatekoa da:

$$\alpha(T_2 - T_1) = \ln \frac{v_2}{v_1} \qquad (3.19)$$

Ekuazio honen beste forma bat hauxe izan daiteke:

$$v_2 = v_1 e^{\alpha(T_2 - T_1)} \tag{3.20}$$

Likido edo solido baten bolumen espezifikoa esponentzialki aldatzen da tenperaturaren eraginez presio konstantean, zabalkuntza-koefizientea konstantea dela onartuz tenperatura-tarte horretan.

b) Konprimagarritasun-koefiziente termikoak (κ) presioak tenperatura konstantean bolumenean duen eragina ematen du eta definizioz hauxe da:

$$\kappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \tag{3.21}$$

Sustantzia guztientzat bolumena txikiagoa egiten da presioaren eraginez; beraz $(\partial v/\partial P)_T$ negatiboa da eta nola v positiboa den beti, koefizientea positiboa izan dadin espresioari zeinu negatiboa jarri behar.

Konprimagarritasun-koefizientea lortzeko metodo esperimentala aurrekoaren berdin-berdina da eta parametroaren unitateak, hauexek ere erraz lor daitezke, atm^{-1} izango dira. (3.21) ekuazioaren integrazio analitikoa likido eta solidoentzat egin daiteke bakarrik, konprimagarritasun-koefizientea konstantetzat joz:

$$v_2 = v_1 e^{-\kappa(P_2 - P_1)} \tag{3.22}$$

Berriz ere bolumenaren aldaketa presioarekin, solidoen eta likidoen kasuan, esponentziala da.

c) Koefiziente piezotermikoak tenperaturak presioan duen eragina ematen du bolumen konstantean, eta definizioz:

$$\gamma = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \tag{3.23}$$

Parametro hau ez dago esperimentalki neurtu beharrik beste biak ezagunak badira, hiruren artean erlazio diferentzial hau betetzen baita:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1 \qquad (3.24)$$

Ordezkatuz hiru koefizienteentzat emandako definizioak:

$$\alpha = P\,\gamma\,\kappa \qquad (3.25)$$

3.5.- Egoera-ekuazio kanonikoak

Hiru definizio hauek egoera-ekuazio kanoniko deritzen ekuazioak lortzeko aukera ematen digute; definizioren bat edo ematearren, sistema baten bolumen-aldaketa ematen dutela ekuaziook esango dugu presioa eta tenperatura aldatzen direnean, edo tenperatura--aldaketa emango digute presio eta bolumen-aldaketaren funtzioan, edo presio-aldaketa emango dute beste bi aldagaiak aldatzerakoan. Kontutan izanik esandakoa honelaxe adieraziko ditugu modu orokor batez egoera-ekuazio kanonikoak:

$$\begin{aligned} dv &= f(dT, dP) \\ dP &= g(dT, dv) \\ dT &= h(dP, dv) \end{aligned} \qquad (3.26)$$

Gure helburua sail honetan ekuazio horiei era konkretu bat ematea denez esperimentalki erraz samar neur daitezkeen parametroen funtzioan, baten batekin hasteagatik bolumenaren ekuazioa hartuz:

$$v = v(P, T) \qquad (3.27)$$

Diferentziatu egingo dugu:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT \qquad (3.28)$$

Hemendik zabalkuntza-koefiziente eta konprimagarritasun-koefizientearen definizioak kontutan hartuz eta ordezkatuz:

$$dv = -\kappa v\, dP + \alpha\, v\, dT \tag{3.29}$$

Eta hauxe da, alegia, egoera-ekuazio kanoniko bat. Integrazioa eginez:

$$\int_{v_1}^{v_2} dv = -\int_{P_1}^{P_2} \kappa v dP + \int_{T_1}^{T_2} \alpha v dT \tag{3.30}$$

Espresio honen bidez sistemak jasaten duen bolumen aldaketa (v_2 - v_1) lor daiteke presioak $P_1 \rightarrow P_2$ aldaketa eta tenperaturak $T_1 \rightarrow T_2$ aldaketa jasaten dituztenean. Integrazioa likidoen eta solidoen kasuan ere ezin da analitikoki egin volumenaren dependentzia handia baita, kasu hauetan ere, tenperaturarekin eta presioarekin. Integrazioa, beraz, numerikoki edo grafikoki egin beharko da.

Beste egeora-ekuazio kanoniko bat lortzeko (3.27) ekuazioa horrelaxe idazten hasiko gara:

$$P = P(v,T) \tag{3.31}$$

Diferentziatuz eta kontutan hartuz κ eta γ direlakoen definizoak:

$$dP = \gamma P dT - \frac{1}{\kappa v} dv \tag{3.32}$$

Integrazioa eginez:

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{T_1}^{T_2} \gamma P dT - \int_{v_1}^{v_2} \frac{1}{\kappa v} dv \tag{3.33}$$

Lehen bezala integrazio analitikoa ezinezkoa da eta numerikoki edo grafikoki egin beharko da.

Eta bukatzeko beste ekuazio kanoniko bat (hirugarrena) aterako dugu. Horretarako

$$T = T(v,P) \tag{3.34}$$

Diferentziatuz eta γ eta α direlakoen definizioak kontutan hartuz:

$$dT = \frac{1}{\gamma P} dP + \frac{1}{\alpha v} dv \tag{3.35}$$

Integrazioak lehen zituen eragozpen berberak ditu.

3.6.- Espantsio-lana prozesu itzulgarrietan

Sistema hidrostatikoetan lanak hartzen duen formarik orokorrena prozesu itzulgarrietan (3.3) ekuazioan eman dugu; sistemaren presioa (P) jartzerakoan, gogora, prozesuaren itzulgarritasuna onartzen ari gara, bestela kanpo-presioa (P_e) jarri behar baikenuke. (3.29) ekuazioa kontutan harturik honelaxe geratuko zaigu lana:

$$d'W = Pv\ (\alpha dT - \kappa dP) \tag{3.36}$$

Eta hauxe da, hain zuzen, prozesu itzulgarri baten espantsio-lanaren espresiorik orokorrena, baliagarri sistema hidrostatikoentzat eta beste moetako lanik gertatzen ez denean: Lan kimikorik, gainazal-lanik, etab. Orain espresio honetatik kasu konkretuentzat lortzen diren espresioak lortzen egingo ditugu ahaleginak:

a) Prozesua itzularria izanez gain *isobarikoa* ere bada, hau da, presio konstantean gertatzen bada, orduan:

$$d'W_P = Pv\ \alpha\ dT \tag{3.37}$$

Lan totala integrazioz lortuko dugu:

$$W_P = \int_{T_1}^{T_2} Pv\alpha dT \tag{3.38}$$

Presioa konstantea denez integraletik kanpo atera daiteke; ez, ordea, v eta α, hauek tenperaturaren funtzio baitira. Espantsio-koefizientea, dena dela, konstantetzat har daiteke likidoen eta solidoen kasuan tenperatura-tartea oso handia ez denean. Bolumenaren dependentzia tenperaturarekiko, orduan, α konstantea denean alegia, hauxe izango da:

$$v = Ke^{\alpha T} \tag{3.39}$$

b) Prozesua itzulgarria eta *isotermikoa* denean hauxe dugu:

$$d'W_T = - P\ v\ \kappa\ dP \tag{3.40}$$

Eta integratuz:

$$W_T = -\int_{P_1}^{P_2} Pv\kappa dP \tag{3.41}$$

Lehen bezala solidoentzat eta likidoentzat κ konstantea izan daiteke eta orduan hauxe da bolumenaren dependentzia presioarekin:

$$v = Ke^{-\kappa P} \tag{3.42}$$

c) Prozesu itzulgarri eta *isokoroetan* ($v = k$tea.) beti lana zero izango da, lanaren espresio orokorretik ($d'W = P\ dv$) erraz atera daitekeen bezala.

3.7.- Espantsio-lan itzulgarria gas idealentzat

Honaino esandakoak sistema hidrostatikoen espantsio-lan itzulgarria kalkulatzeko balio du. Goazen orain ikustera zer gertatzen den gas idealekin eta horretarako, lehen urrats batean, α, κ eta γkoefizienteak lortuko ditugu, kontutan izanik gas idealen egoera--ekuazioa hauxe dela: $Pv = RT$.

Zabalkuntza-koefiziente termikoa:

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{v}\frac{R}{P} = \frac{1}{T} \tag{3.43}$$

Konprimagarritasun-koefiziente termikoa:

$$\kappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{v}\left(-\frac{RT}{P^2}\right) = \frac{1}{P} \tag{3.44}$$

Koefiziente piezotermikoa:

$$\gamma = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{P}\frac{R}{v} = \frac{1}{T} \tag{3.45}$$

(3.29) ekuazioan ordezkatu besterik ez dago egoera-ekuazio kanonikoa lortzeko:

$$dv = v\frac{dT}{T} - v\frac{dP}{P} \tag{3.46}$$

eta hemendik lanaren espresio orokorra gas idealentzat:

$$d'W = Pv\left(\frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}\right) \tag{3.47}$$

a) Prozesu isobarikoetan hauxe izango da gas ideal batek egingo lukeen lana:

$$d'W_p = Pv\frac{dT}{T} = RdT \tag{3.48}$$

Integratuz gero:

$$W_p = R(T_2 - T_1) \tag{3.49}$$

b) Prozesu isotermikoetan, berriz:

$$d'W_T = -Pv\frac{dP}{P} = -RT\frac{dP}{P} \tag{3.50}$$

Integratuz:

$$W_T = -RT\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \tag{3.51}$$

Edo kontutan izanik, bestela, tenperatura konstantean hau betetzen dela: $P_2v_2 = P_1v_1$ lanaren espresioa bolumenaren funtzioan lortuko dugu:

$$W_T = RT\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right) \tag{3.52}$$

c) Prozesu isokoroetan lana zero da beti.

4. BEROA

4.1.- Beroa

Beroa, esan dezagun hasteko, garraiatzen ari den energia-moeta da, garraiatze--prozesua beti, nahi eta nahi ez, tenperatura-diferentzia batek sortua delarik. Jarioa bukatutakoan ez du "merezi" bero hitza erabiltzeak, ez baita hortik aurrera berorik. Era berean ezin da "sistemaren beroa" esaera onartu "sistemaren lana" ezin onar daitekeen antzera. Lana eginez eta beroa garraiatuz, biak batera edo banan-banan, sistemaren energia aldatzen da, baina ezin esan sistemaren energiak bi parte dituela, bata mekanikoa (lana) eta bestea termikoa (beroa).

Esana dugu ja sistemak egindako lana edota gorputzaren gainean egindako lana ez dela sistema zehazten duten, mugatzen duten egoera-aldagaien funtzioa, hau da, lana ez dela egoera-funtzioa, ez dela, alegia, sistemaren azken eta hasierako egoeren funtzioa. Beroaz beste horrenbeste esan daiteke. Beroa ere ez da aldagai termodinamikoen funtzioa, traiektoriaren menpe dago. Garraiatzen den bero-kantitatea Q delakoaz adierazten dugun antzera, bero-kantitate infinitesimala $d'Q$ delakoaz adieraziko dugu, esan nahi dugula horrekin diferentzial ez-zehatza dela, bereiziz horrela diferentzial zehatzen notaziotik: dT, dP, dv... Hau, dena dela, egoera-funtzioa ez izatetik sortua da.

Esandakoa laburtuz zera esan dezakegu: A sistema, T_a tenperaturan badago, eta B sistema, T_b tenperaturan, pareta diatermiko batez elkar ikutzen jartzen baditugu, tenperaturek berdintzera joko dute bero-garraiapenaren ondorioz.

Bero-jarioa ezberdina da segitutako bidearen arabera eta horrela, bada, prozesua presio konstantean gertatzen bada garraiatutako beroa Q_P delakoaz adieraziko dugu. Bolumen konstantean gertatzen bada prozesua beroa Q_v-z adieraziko dugu. Orohar, konstante mantentzen den magnitudea x bada beroa Q_x delakoaz adieraziko dugu.

Bero-unitateak lan-unitateen berdinak dira eta normalenak kaloriak eta Joule-ak dira, bien arteko erlazioa hauxe izanik:

1 J = 0,24 cal 1 cal = 4,18 J

4.2.- Bero-ahalmena

Sistema batek beroa absorbatzen duenean, edo tenperatura igotzeko erabil daiteke edo egoera-aldaketa sortzeko. Sail honen barruan lehengoari lotuko gatzaizkio bakar--bakarrik. Bero-ahalmenak, sistema batek bero-kantitate bat hartzen duenean, beroaren eta honek sortzen duen tenperatura-aldaketaren arteko erlazioa ematen du:

$$C = \frac{d'Q}{dT} \tag{4.1}$$

Beroa bidearen menpekoa bada beste horrenbeste esan daiteke bero-ahalmenaz eta, era berean, beroa bezala bero-ahalmena definitu ahal izango dugu, edo presio konstantean, edo bolumen konstantean edo, jeneralean, x magnitudea konstantea denean. Honela:

$$C_x = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_x \tag{4.2}$$

Bero-ahalmenak $-\infty$ delakotik $+\infty$ delakorako edozein balio har dezake prozesua zein den.

Sistema baten bero-ahalmena sistemaren masaz zatikatzen badugu bero-ahalmen espezifikoa lortuko dugu:

$$c_x = \frac{C_x}{m} = \left(\frac{d'q}{dT}\right)_x \tag{4.3}$$

Edo mol-kopuruaz zatikatuz bero-ahalmen espezifiko molarra:

$$c_x = \frac{C_x}{n} = \left(\frac{d'q}{dT}\right)_x \tag{4.4}$$

Lehenengo kasuan $d'q$ sistemak gramoko absorbatzen edo askatzen duen beroa delarik eta bigarrenean moleko absorbatzen edo askatzen duena. Idazteko moduan diferentziarik ez badago ere unitateak cal $g^{-1}grado^{-1}$ eta cal $mol^{-1}grado^{-1}$ dira. Bero--ahalmen espezifikoetatik erabilienak bolumen konstantekoak eta presio konstantekoak dira:

$$c_P = \left(\frac{d'q}{dT}\right)_P \tag{4.5}$$

$$c_V = \left(\frac{d'q}{dT}\right)_V \tag{4.6}$$

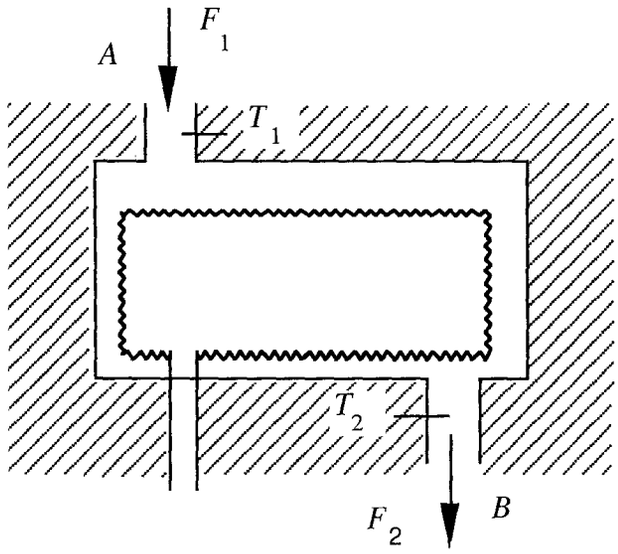
Bero-ahalmen espezifikoari bero espezifikoa esaten zaio normalean.

4.3.- Bero espezifikoak esperimentalki lortzeko metodoak

A) Callender-en metodoa edo fluxu jarraiarena

Neurriak 4.1 irudiko bezalako ontzi batetan egiten dira. Ontzia, bi aho dituelarik bata isurkia sartzen dena (A) eta bestea irteten dena (B), adiabatikoki isolatuta dago eta nahi den erara kontrola daitekeen erresistentzia elektriko bat dauka barruan. Bero espezifikoa neurtu nahi diogun likidoa (edo gasa, baina solidoentzat ez du balio) A ahotik pasarazten da T_1 tenperaturan eta F_1 fluxuarekin, fluxua horrelaxe definituta:

$$F_1 = \frac{m_1}{t} \tag{4.7}$$



4.1. irudia Callender-en metodoan bero espezifikoak neurtzeko erabiltzen den tresna

F_1 denbora-unitateko pasatzen den likidoaren masa izanik. Aldez aurretik ondo finkatuta dugun korronte elektrikoaren intentsitate baten bidez (I_1) isurkia T_2 tenperaturaraino berotuko da, B ahotik irtenaz. Tarte horretan (t) erresistentzia elektrikoak eman duen beroa hauxe izango da:

$$d'Q = V_1 I_1 t \;\; 0{,}24 \tag{4.8}$$

V_1 potentzial-diferentzia izanik. Bero hori da, hain zuzen ere, isurkiaren tenperatura aldatu duena; kontutan hartuz prozesuan gertatu diren galerak (P):

$$d'Q = m_1 c(T_2 - T_1) + P \tag{4.9}$$

c isurkiaren bero espezifikoa izanik. Berdinduz:

$$V_1 I_1 t \;\; 0{,}24 = m_1 c(T_2 - T_1) + P \tag{4.10}$$

Espresio honetan bi ezezagun daudenez (P eta c) bigarren saio batetan fluxua aldatuko da (F_2), eta sarrerako eta irteerako tenperaturak berdinak izan daitezen, erresistentzia elektrikoaren baldintzak aldatuko ditugu I_2 eta V_2 balioetaraino. Orduan eta suposatuz galerak berdinak direla:

$$V_2 I_2 t \;\; 0{,}24 = m_2 c(T_2 - T_1) + P \tag{4.11}$$

(4.10) eta (4.11) ekuazioen arteko kendura eginaz:

$$(V_2I_2 - V_1I_1)t \;\; 0{,}24 = (m_2 - m_1)c(T_2 - T_1) \qquad (4.12)$$

Eta hemendik:

$$(V_2I_2 - V_1I_1) \;\; 0{,}24 = c(T_2 - T_1)\left(\frac{m_2}{t} - \frac{m_1}{t}\right) \qquad (4.13)$$

Ekuazio honetatik, azkenik, isurkiaren bero espezifikoa:

$$c = \frac{(V_2I_2 - V_1I_1) \;\; 0{,}24}{(T_2 - T_1)(F_2 - F_1)} \qquad (4.14)$$

B) Metodo elektrikoak

Metodo hauek, orohar, zehatzagoak dira gorago ikusitakoa baino. Metodo elektrikoetan erresistentziaren bidez sortzen den beroa ($d'Q_1$) guk bere bero espezifikoa neurtu nahi dugun sistema berotzeko ($c_x dT$) eta galeretan erabiltzen da ($d'Q_2$). Beraz honelaxe idatz daiteke matematikoki:

$$d'Q_1 = c_x dT + d'Q_2 \qquad (4.15)$$

Arazoa metodo elektrikoetan galeren ebaluapenean dago edo galerak ahal eta gehien txikiagotzen. Horren arabera metodo elektrikoak adiabatikoak eta ez-adiabatikoak izan daitezke.

1.- Metodo adibatikoak. Prozesu hauetan $d'Q_2 = 0$ dela onartuz, erresistentziak ematen duen bero guztia sistemaren tenperatura igotzeko izango da:

$$d'Q_1 = c_x dT \qquad (4.16)$$

Baina nola $d'Q_1 = RI^2 0{,}24\, dt$ den:

$$c_x = RI^2 0{,}24 \frac{dt}{dT} \qquad (4.17)$$

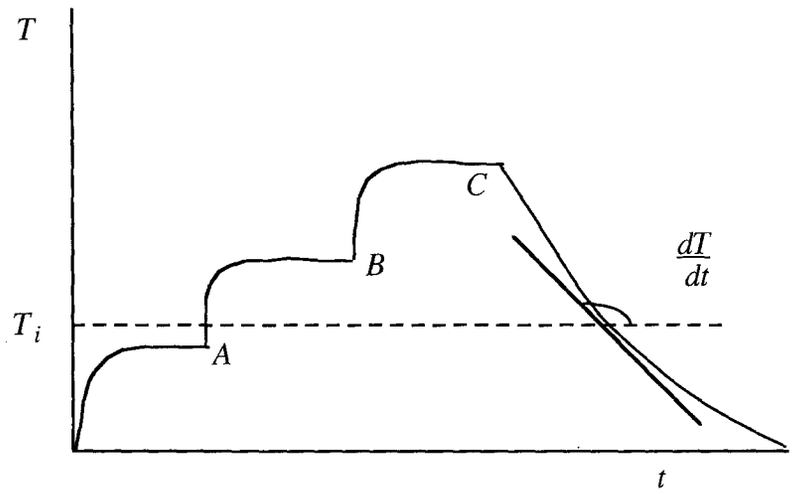
Sistemak jasaten duen tenperatura-aldaketa neurtu besterik ez dago denboran zehar eta irudikapen grafikoa egin, maldatik dt/dT ateratzeko. (4.17) ekuazioan ordezkatuz c_x lortuko dugu.

2.- Metodo ez-adiabatikoak. Sistema guztiz isolatuta egotearen baldintza, kasurik onenetan ere, ezinezkoa da betetzen (erresistentziak berak ere bero-kantitate bat hartzen baitu) eta horregatik hemen metodo ez-adiabatikoak ikusiko ditugu. Metodo ez--adibatikoetan galerak daude, baina galera hauek ez dira bakarrik isolatze-faltaz, bero--kantitate bat neurri-aparatua bera (termometroa, eragingailua, ontzia...) berotzeko erabiltzen da eta.

Metodo ez-adiabatikoetan deritzen metodoetan galerak, edo ebaluatu egingo dira edo kontutan hartu behinik behin.

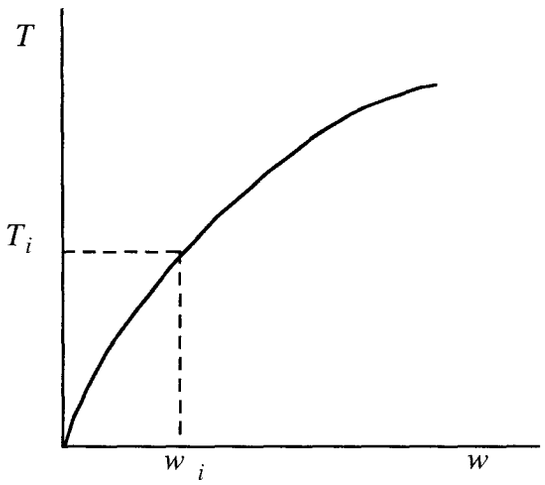
Lehenbizi ikusiko dugun metodoari *hozte-makurraren metodoa* deritzo. Metodo honetan sistema, lehen bezala, erresistentzia baten bidez berotuko dugu, intentsitatea eta potentzial- diferentzia ondo finkatu eta gero, sistemaren tenperatura gehiago igoten ez den arte, hots, egoera estazionariora iritsi arte. Hau horrela gertatuko da erresistentziak ematen duen beroa galeren berdina egiten denean. 4.2 irudian A puntuak lortuko litzatekeen lehenengo egoera estazionarioa emango liguke. Momentu horretan:

$$d'Q_2 = RI_1^2 0,24dt = w_1 0,24dt \qquad (4.18)$$



4.2. irudia Hozte-makurraren metodoan sistemaren tenperatura denboraren aurrean.

A puntura iritsitakoan aldatu egiten da potentzia elektrikoa w_2 balio altuagoraino. Sistema orain B egoera estazionarioraino iritsiko da. Prozesua nahi den beste aldiz errepika daiteke zenbait egoera estazionario lortu arte. Orain sistemaren tenperatura estazionarioak irudika daitezke potentziaren funtzioan 4.3 irudian ikus daitekeen bezala.



4.3. irudia Temperatura estazionarioak sistemari aplikatzen zaion potentzia elektrikoaren aurrean.

Bukatzeko energia emateari utziko diogu. Sistema hoztu egingo da hozte-makurra deritzon irudia emanaz (ikus 4.2) irudia. Hozte-makur horretan nola $w = 0$ den:

$$0 = \frac{c_x dT}{dt} + \frac{d'Q_2}{dt} \tag{4.19}$$

Hortik:

$$c_x = \frac{\frac{d'Q_2}{dt}}{\frac{dT}{dt}} \tag{4.20}$$

Eman dezagun orain sistemaren bero espezifikoa jakin nahi dugula T_i tenperaturan. 4.2 iruditik hozte-makurraren maldak (dT/dt) emango digu. 4.3 iruditik T_i tenperaturari dagokion potentzia irakurriz $(d'Q_2/dt)$ lortzen ari gara (4.18) ekuazioaren bidez. Beraz, (4.20) ekuazioa aplikatu besterik ez dugu c_x lortu ahal izateko.

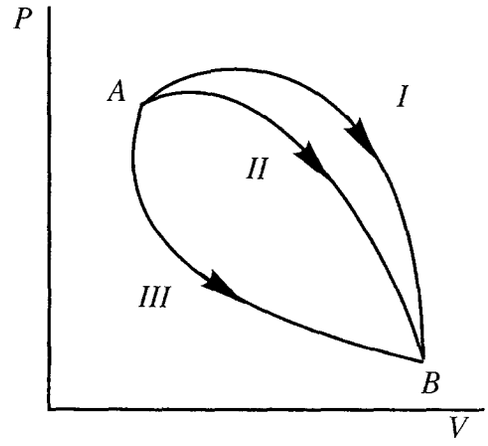
Metodo honek duen abántailarik nagusiena sistemak egoera estazionarioan duen tenperaturaren uniformetasunean datza.

5. TERMODINAMIKAREN LEHEN PRINTZIPIOA

5.1.- Termodinamikaren Lehen Printzipioa

Sistema batek duen energia, hau da, duen energia-edukina bitan sailka daiteke. Lehenengoa sistemarena berarena den energia dugu, sistema osatzen duten molekulek dituzten traslaziozko, bibraziozko eta errotaziozko energien batura, alegia. Bigarrenez posizioaren arabera sistemak izan ditzakeen energiak ditugu: Energia zinetikoa adibidez. Gainera eremu elektrikoren baten eragina jasaten badu energia potentzial elektrikoa edukiko du, edo energia potentzial magnetikoa, eremu magnetiko batetan badago, etab. Termodinamikan horrelako eremuen eraginetatik aske dauden sistemak aztertzen dira eta horrengatik sistema baten energiaz hitz egiten denean lehenengo energiaz ari gara eta energia horri sistemaren *barne-energia* esaten zaio.

Sistemaren barne-energia, gainera, egoera termodinamikoaren menpe dago eta edozein egoera-aldagairen aldaketak edozein baldintzatan barne-energia aldarazten du. Barne-energia, oraintxe frogatuko dugun bezala, sistemaren egoerarekin batera geratzen da finkatuta eta ez du zer ikusirik egoera horretara iristeko egin den bidearekin edo prozesuarekin. Beste modu batetara esanda *barne-energia* sistema deskribatzen duten aldagai termodinamikoen funtzio uniformea da, hots, *egoera-funtzioa da.*



5.1. irudia *A* orekazko egoeratik *B* orekazko egoerara joateko segi daitezkeen zenbait bide.

Eman dezagun, 5.1 irudian ikus daitekeen bezala, A orekazko egoeran dagoen sistema dugula eta I bideari jarraikiz, aldagai termodinamikoak aldatuz, alegia, B orekazko egoerara iristen dela. Prozesu horretan edo, hobeto esanda, prozesu hori bero-fluxu eta lan baten eraginez gertatu da. Prozesuan gertatu den energia-aldaketa osoa hauxe izango da: $(Q - W)_I$

Prozesua I bideari jarraikiz egin beharrean II bideari jarraikiz egingo balitz energia- aldaketa $(Q - W)_{II}$ izango litzateke. Edozein kasutan nola A eta B egoerak berdin--berdinak diren energia-aldaketa berdina izango da prozesu bietan. Edozein prozesuri hedatuz:

$$(Q - W)_I = (Q - W)_{II} = (Q - W)_{III} = ... \qquad (5.1)$$

Zera esan nahi du honek: Beroa eta lana prozesu-moetaren arabera ezberdinak badira ere, beren arteko kendura hasierako eta bukaerako egoeren menpe dago, hots, egoera funtzioa da eta barne-energiaren aldaketa esaten zaio. Matematikoki:

$$Q - W = U_B - U_A \qquad (5.2)$$

U_A eta U_B sistemaren barne-energiak izanik A eta B orekazko egoeretan. Era diferentzialean idatziz:

$$dU = d'Q - d'W \qquad (5.3)$$

Eta hauxe da Lehen Printzipioaren adierazpen matematikoa barne-energiaren funtzioan, eta sistema baten barne-energia lanak edo beroak edo bien artean aldatzen dutela.

Sistemaren gainean edo sistemak berak egiten duen lana espantsio-lana bada bakarrik eta espantsio-lan itzulgarria, gainera, (5.3) ekuazioa honelaxe adieraz daiteke:

$$dU = d'Q - P\,dv \qquad (5.4)$$

Lana itzulgarria ez balitz kanpo-presioa (P_e) jarri behar genuke sistemaren presioaren ordez (P)

Barne-energiak energia unitateak ditu: J, cal. Edo moleko egiten bada J/mol edo cal/mol

5.2.- Barne-energiaren neurgarritasuna

Barne-energia orain arte ikusi dugun erara atomoen edo molekulen abiadurarekin, errotazioarekin, bibrazioarekin, etab. erlazionatuta dago, baina Termodinamika klasikoa, hemen tratatzen ari garena, mundu makroskopikoari lotuta dagoenez, beharrezkoa da, barne-energiak termodionamikoki balioa izan dezan, makroskopikoki neurtu ahal izatea eta kontrolatu ahal izatea.

Kontrola daiteke sistema baten energia? Izango litzateke lehenengo galdera. Lor daiteke sistema baten barne-energia aldatzeke mantentzea? Zalantzarik gabe, erantzuna kasu bietan berdina da: Sistema inguratzen duen pareta-moeta zein den. Pareta egokirik badago sistemaren barne-energiaren aldaketa galerazten duena, orduan barne-energia kontrola daitekeela esango dugu. Badago, baina, horrelako paretarik? Erantzuna hurbilketa on batez baiezkoa da. Horrelako pareten existentziaren frogaketan adibide batez baliatuko gara: Eman dezagun urez eta izotzez eratutako sistema ontzi itxi batetan daukagula. Izotza, dakigun bezala, sistemari fuerte-fuerte eraginez ur daiteke; kasu honetan bide mekanikoa erabiliz eman diogu energia sistemari; sistemaren barne-energia aldatu egin da eta izotzaren fusioa sistemari ematen ari gatzaizkion energiarekin erlazionatuta dagoela esan dezakegu. Eragin beharrean, laga egiten badugu sistema bere kasara mahai gainean eguzkitan, orain ere izotza urtu egingo da, baina izotzak funditzeko behar duen energia, honetan, bero-transmisioarekin erlazionatzen da. Sistema inguratzen duen pareta, ontziaren pareta, hasiera batetan xafla metalikoa zena, orain aldatu egiten badugu, haren ordez beirazko pareta jarriz edo, beste esperientzia batetan, Dewar ontziaren pareten moetakoa ipiniz (honek beirazko bi pareta zilarraztatu ditu tartean hutsunea duelarik), izotzaren fusioa geroago eta zailagoa da. Argi eta garbi erakusten du honek zer gertatzen diharduen: Bero-transmisioa geroago eta zailagoa da. Eta nola sistemaren barne-energia lana eginez edo beroa emanez alda daitekeen, sistemaren barne--energia kontrolatu ahal izango dugu, bero-transmisioa galerazten duen pareta lortzen badugu. Ba horrelako paretak lortu dituzte injeniari fisikoek hurbilketa onez. Pareta hauei adiabatiko deritze gorago beste nunbait esan dugun bezalaxe.

Barne-energiaz bigarren galdera, makroskopikoki neur daitekeen da. Zehatzago esanda, barne-energia neurtu baino haren aldaketak neurtzea interesatzen zaigula gehiago esango dugu. Berriz ere, pareta adiabatikoen existentziara bueltatu gara eta pareta adiabatiko eta iragaztezin batez inguratutako sistema batekiko egin daitekeen energia--transmisio bakarra lana dela badakigu. Mekanikaren teoriak ematen dizkigu bideak lana kalkulatzeko. Adibidez, lana konpresioz egiten bada lana numerikoki indarra bider desplazamendua izango da; lana eraginez egiten bada, lana tentsio-bikotearen momentua bider errotazio-angelua izango da. Edozein kasutan ere lana ondo definituta dago beti eta mekanimaren teorien bidez lor daiteke. Ondorio honetara irits gaitezke, beraz: Bi egoeren arteko barne-energiaren aldaketa neur daiteke, horretarako baldintza bakarra behar delarik, prozesu mekanikoren baten bidez egoera batetara beste egoera batetatik joan ahal izatea, sistema pareta adiabatikoz isolatuta dagoenean.

Barne-energiaren neurgarritasuna eta kontrolagarritasuna honelaxe labur daiteke bere osotasunean: Badaude egon adiabatiko deritzen paretak; hauek direla eta adiabatikoki isolatutako sistemaren gainean egindako lan mekaniko berdinak beti sortzen du aldaketa berdina, hots, barne-energiaren aldaketa bera, zein nahi den kanpo-ingurunea; barne--energiaren aldaketa bi egoeren artean beraren gainean egindako lanaren berdina izango da.

Esandakoa sakondu nahian erantzuna eman diezaiokegu galdera honi: Beti lor daiteke sistema batentzat egoera konkreto bat beste egoera konkreto batetatik abiatuz? Prozesu adaibatikorik ba ote dago sistemaren edozein egoera lortzen duena? Erantzuna esperimentalki lortu egin behar izan zen eta hementxe kokatu behar dira, alegia, Joule-ren lan klasikoak. Lan hauen arabera adiabatikoki isolatutako sistema baten bi egoera beti lot daitezke prozesu mekanikoren baten bidez, hau da, lan mekanikoren baten bidez. Baina sistema baten bi egoera (A eta B) aukeratzen badira, gerta litekeela aurkitu zuen Joule-k, prozesu mekanikorik ez egotea sistema A egoeratik B egoerara eramateko; beti aurki daitekeela, ordea, kasu horretan prozesuren bat sistema B egoeratik A egoerara eramateko. Hau da, A-B edozein bikotearentzat beti dago A $\rightarrow$ B prozesu mekaniko adaibatikoa ala B $\rightarrow$ A prozesua. Nahikoa da hau, zalantzarik gabe, bi egoeren arteko barne-energiaren aldea neurtzeko. Joule-ek egindako aurkikuntzak, prozesu bakarra dagoela, alegia, A eta B egoerak lotzeko esanahi termodinamiko handia du, baina oraindik ez gara gai hori ulertzeko, bi egoeren asimetria hau itzulezintasunarekin lotuta baitago.

5.3.- Egoera-ekuazio energetikoak

Sistema baten egoera-ekuazioa P, v eta T erlazionatzen dituen ekuazioa bada, egoera-ekuazio energetikoak, suposa daitekeen bezala, barne-energiak parte hartzen duen ekuazioak izango dira. Matematikoki honelaxe adieraziko dira:

$$U = U(T, v) \tag{5.5a}$$
$$U = U(P, v) \tag{5.5b}$$
$$U = U(P, T) \tag{5.5c}$$

Ez dago jarri beharrik hiru aldagaien funtzioan (P,v,T), bi jarrita hirugarrena finkatuta geratzen baita.

Gure helburua (5.5) ekuazioei forma matematikoa ematea izango da. Horretarako (5.5a) ekuazioarekin hasiko gara diferentziatzen:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv \tag{5.6}$$

Garbi dago deribatu partzialak, une honetan behintzat, lortuezinezkoak direla. Arazoa erresolbatzeko dU-aren espresio hori lehen printzipioaren espresioan ordezkatuko dugu:

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv + Pdv \tag{5.7}$$

Deribatu partzialak esperimentalki lor daitezkeen parametroen funtzioan jartzeko (α, κ, γ, c_v, c_p, T, P, v) (5.7) ekuazioaren era ezberdinak idatziko ditugu prozesua zein den, eta horrela prozesuak bolumen konstantean aztertuko ditugu, presio konstantean, prozesu adiabatikoak eta isotermikoak.

a) Prozesua, beraz, bolumen konstantean gertatzen denean:

$$d'Q_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT \tag{5.8}$$

Baina c_v-aren definizioa, (4.6) ekuazioa alegia, kontutan izanik, ondorio hau atera daiteke:

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \tag{5.9}$$

Lortua dugu jadanik nahi genuen lehen deribatu partziala, esperimentalki neur daitekeen parametro baten funtzioan: c_v.

b) Prozesu isobariko bat suposatuz:

$$d'Q_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT_p + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv_p + P dv_p \tag{5.10}$$

c_p-aren definizioa, (4.5) ekuazioa, eta (5.9) ekuazioa kontutan izanik:

$$c_p dT_p = c_v dT_p + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T\right] dv_p \tag{5.11}$$

Eta hortik:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = (c_P - c_v)\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P - P \tag{5.12}$$

Zabalkuntza-koefizientearen definizioa, (3.15) ekuazioa, kontutan hartuz, ordezkatu besterik ez dago orain bi deribatu partzialak (5.6) ekuazioan, *egoera-ekuazio energetikoa* esango diogun espresioa lortzeko:

$$dU = c_v dT + \left(\frac{c_p - c_v}{\alpha v} - P\right) dv \tag{5.13}$$

Bertan barne-energiaren aldaketa lortu da prozesuan zehar gertatu diren tenperatura eta bolumen-aldaketen funtzioan. Aprobetxa dezagun aukera hau zera esateko: Termodinamika klasikoak ez duela inoiz sistemen barne-energiarik lortzen barne--energiaren aldaketak baizik.

c) Duen interesagatik prozesu adiabatiko batetan (5.7) ekuazioak hartzen duen forma idatziko dugu:

$$0=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT_s+\left[P+\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T\right]dv_s \tag{5.14}$$

Kontutan izanda (5.12) eta (5.9) ekuazioak:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S=-\frac{c_v\alpha\ v}{c_p-c_v} \tag{5.15}$$

Espresio honek bolumenaren aldaketa ematen digu tenperaturarekin prozesua adiabatikoa denean. Konpara aldaketa bera prozesu isobarikoetan (3.15) ekuazioan.

d) Azkenik prozesu isotermikoekin atera daitezkeen ondorioak ikusiko ditugu. Kasu honetan hauxe da (5.7) ekuazioak hartzen duen forma:

$$d'Q_T=\frac{c_p-c_v}{\alpha\ v}dv_T \tag{5.16}$$

Gainera $d'Q_T$ – aren definizioa kontutan hartuta:

$$d'Q_T=c_T\,dT \tag{5.17}$$

Nola $dT=0$ den eta $d'Q\neq 0$, $c_T=+\infty$ izango da.

Orain arte ikusitako guztia antzera egin daiteke (5.5b) eta (5.5c) ekuazioekin. Kasu honetan lortzen diren espresioak hauxek dira. (5.5c) ekuaziotik:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p=c_p-P\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \tag{5.18}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T=-P\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T-\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v\left(c_p-c_v\right) \tag{5.19}$$

$$dU=\left(c_P-P\alpha v\right)dT+\left[Pv\kappa-\frac{\kappa}{\alpha}\left(c_p-c_v\right)\right]dP \tag{5.20}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{\kappa(c_P - c_v)}{\alpha\ c_p} \tag{5.21}$$

$$d'Q_T = \frac{\kappa}{\alpha}(c_v - c_P)dP_T \tag{5.22}$$

Eta (5.5b) ekuaziotik:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_v = c_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \tag{5.23}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_P = c_p\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P - P \tag{5.24}$$

$$dU = \frac{\kappa c_v}{\alpha}dP + \left(\frac{c_P}{\alpha v} - P\right)dv \tag{5.25}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_S = -\frac{c_P}{\kappa v c_v} \tag{5.26}$$

$$d'Q_T = \frac{c_v \kappa}{\alpha}dP_T + \frac{c_P}{\alpha v}dv_T \tag{5.27}$$

(5.13), (5.20) eta (5.25) ekuazioak egoera-ekuazio energetikoak dira. Esan dezagun sail honekin bukatzeko lortutako adierazpen hauek guztiek sistema hidrostatiko guztientzat balioa dutela, substantzia likidoa, solidoa ala gasa izan, inongo errestrikziorik ez baita egin, sailaren hasieran esan dena izan ezik.

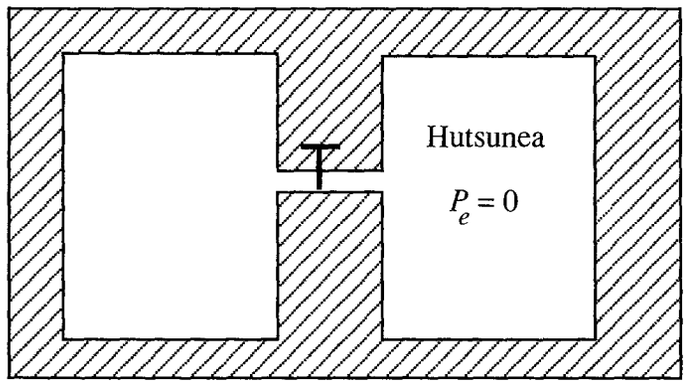
5.4.- Joule-ren saioa

Sail honetan barne-energiaren aldaketari buruzko azterketa egin nahi da, baina gasen kasuan bakarrik. Joule izan zen 1844.ean honelako azterketa bat egin zuen lehenengoa, horretarako 5.2 irudiko bezalako bi parte zituen aparatua erabiliz. Aparatuaren bi zatiak, giltza batez lotuak, nahiz elkartuta nahiz bereizita eduki zitezkeen. Ontzia adiabatikoki isolatuta edukiz gero, ezker aldeko alderdian gas-kantitate ezberdinak

(presio ezberdinak, bolumena beti berdina baitzen) sartu eta eskuin aldeko alderdian hutsunea eginez gasak, hutsunearen kontra espanditzerakoan, jasaten zuen tenperatura--aldaketa neurtzea zen Joule-ren helburua. Gasak prozesu honetan *espantsio askea* jasaten duela esaten da, hutsunearen aurka ($P_e = 0$) espanditzen delako. Prozesua itzulezina denez gasak egiten duen lana honelaxe idatz daiteke:

$$d'W = P_e\, dv = 0 \qquad (5.28)$$

$dv \neq 0$ izanik $P_e = 0$ delako.



5.2 irudia Joule-ren saioaren aparatu eskematikoa.

Bestalde nola sistema isolatuta dagoen:

$$d'Q = 0 \qquad (5.29)$$

Beraz, eta Lehen Printzipioaren arabera, gasen espantsio askean barne-energiaren aldaketa zero izango da:

$$dU = 0 \qquad (5.30)$$

Espantsio askean tenperaturari buruz egindako neurketek zera erakutsi zuten: Aldaketa txikiagoa egiten zela zenbat eta ezker aldean sartutako gas-kantitatea (presioa txikiagoa) txikiagoa izan. Gainera, presioa zerora estrapolatuz gero, orduan gas guztiak idealki konportatzen direla badakigu, espantsio aske adiabatiko horretan tenperatura--aldaketa zero zela ikusi zuten. Gas idealen espantsio askean ez da, beraz, tenperatura--aldaketarik gertatzen.

Neurri hauetatik atera daitezkeen ondorioak ikusteko idatz dezagun barne-energiaren diferentziala tenperaturaren eta bolumenaren funtzioan:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv \qquad (5.31)$$

Espresio honetan bai dU bai dT zero dira gas idealentzat. Errealki konportatzen diren gasen kasuan ere dU zero izango da, baina ez dT; hau horrela izango da bakarrik presioa zero denean. Horiexek kontutan hartuta:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv = 0 \qquad (5.32)$$

Nola $dv \neq 0$ den, $(\partial U/\partial v)_T = 0$ (5.33) izan behar. Honek gas idealen (eta gas errealena ere bai presioa zero denean) barne-energia ez dela bolumenaren funtzioa esan nahi du.

Bigarren urrats batetan barne-energia bolumenaren eta tenperaturaren funtzioan, (5.31) ekuazioa, jarri beharrean tenperaturaren eta presioaren funtzioan jartzen bada eta goragoko arrazonamendu berberak egiten badira, hauxe da emaitza:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0 \qquad (5.34)$$

Beraz gas idealen barne-energia ez da presioaren funtzioa eta tenperaturaren funtzioa izango da bakar-bakarrik. Orduan:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{dU}{dT} = c_v \qquad (5.35)$$

Gas ideal baten espantsio aske eta adiabatiko batetan gertatzen den barne-energiaren aldaketa (5.35) integratuz lortu ahal izango dugu:

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT \qquad (5.36)$$

5.5.- Mayer-en legea

Aurreko sailean emandako (5.11) ekuazioak sistemaren bero espezifikoen arteko erlazioa lortzeko aukera ematen du:

$$c_p - c_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \tag{5.37}$$

Honek edozein sistema hidrostatikorentzat balio du. Ikus dezagun orain zer forma hartzen duen gas idealen kasuan; (5.33) ekuazioa eta $Pv = RT$ gas idealen egoera-ekuazioa kontutan harturik:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \tag{5.38}$$

Eta hortik:

$$c_p - c_v = R \tag{5.39}$$

Gas idealen kasuan bero espezifikoen artean dagoen erlazioa lortu dugu eta honi, alegia, esaten zaio Mayer-en legea.

5.6.- Lehen Printzipioaren aplikazioa sistema ez-espantsiboei

Lehen Printzipioak, (5.3) ekuazioaren bidez emana, baliogarritasun osoa du eta edozein sistemari, hidrostatikoa izan ala ez izan, aplika dakioke, lanarentzat adierazpen egokia jarri besterik ez dagoela. Jeneralean sistema batek lan-moeta asko egin dezake, edo bere gainean egin daiteke, eta kasurik orokorrenean Lehen Printzipioa honelaxe idatz daiteke:

$$d'Q = dU + \sum_i A_i da_i \tag{5.40}$$

A_i lanetan parte hartzen duten magnitude intentsiboak (indar jeneralizatuak) izanik eta a_i desplazamendu jeneralizatuak. (5.40) ekuazioa, adibidez, espantsio-lana, tentsio--lana eta gainazal-lana daudenean honelaxe geratuko da:

$$d'Q = dU - Tdl - \sigma dA + Pdv \tag{5.41}$$

Lan jeneralizatu bakarra gertatzen denean, berriz:

$$d'Q = dU + Ada \tag{5.42}$$

Espresio honetatik abiatuz, 5.3 sailean egin dugun antzera, egoera-ekuazio energetiko jeneralizatuak lortu ahal izango ditugu:

$$dU = \left[(c_A - c_a)\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A - A \right] da + c_a dT \tag{5.43}$$

$$dU = \left[c_A - A\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A \right] dT + \left[-A\left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_T - \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a (c_A - c_a) \right] dA \tag{5.44}$$

$$dU = c_a\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a dA + \left[c_A\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A - A \right] da \tag{5.45}$$

6. PROZEZU ADIABATIKOAK ETA POLITROPIKOAK

6.1.- Gas idealen transformazio adiabatiko itzulgarriak

Oso interesantea da prozesu adiabatikoetan ($d'Q = 0$) gertatzen diren egoera--aldagaien aldaketa aztertzea eta sail honetan horri lotuko gatzaizkio, alegia.

Lehen urrats batetan sistema hidrostatikoen transformazio adiabatikoen ekuazioak lortuko dira, ondoren, bigarren pauso batetan gas idealen transformazio adiabatikoei forma ematera pasatzeko.

(5.13) egoera-ekuazio energetikoa eta lehen printzipioa kontutan harturik transformazio adiabatiko bati dagokion ekuazioa hauxe izango da:

$$d'Q = c_v dT + \frac{c_p - c_v}{\alpha\ v} dv = 0 \qquad (6.1)$$

Honek prozesu adiabatiko batetan nola aldatzen den tenperatura bolumenarekin ematen du, eta alderantziz.

Antzera egin daiteke (5.20) egoera-ekuazio energetikoarekin, kontutan izanik kasu honetan, lehen printzipioaz gain, dv honelaxe idatz daitekeela:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT \qquad (6.2)$$

Beraz, prozesu adiabatikoetan beste ekuazio hau ere idatz daiteke:

$$d'Q = c_p dT + \frac{c_v - c_P}{\alpha} \kappa\ dP = 0 \qquad (6.3)$$

(5.25) egoera-ekuaziotik abiatuz, berriz:

$$d'Q = \frac{\kappa c_v}{\alpha} dP + \frac{c_p}{\alpha\ v} dv = 0 \qquad (6.4)$$

(6.3) ekuazioak presioa tenperaturarekin (edo alderantziz) nola aldatzen den ematen du eta (6.4) ekuazioak, berriz, presio-aldaketaren ala bolumen-aldaketaren arteko erlazioa ematen du, hori bai biak prozesu adiabatikoetan.

Ekuazio horiek orain gas idealen kasuan erabiliko ditugu. Horretarako 3.7 sailean gas idealentzat lortutako zabalkuntza, konprimagarritasun-koefizientea eta koefiziente piezotermikoa erabiliko ditugu. (6.1), (6.3) eta (6.4) ekuazioak honelaxe geratuko zaizkigu:

$$c_v dT + \frac{RT}{v} dv = 0 \qquad (6.5a)$$

$$c_p dT - \frac{RT}{P} dP = 0 \qquad (6.5b)$$

$$c_v \frac{dP}{P} + c_p \frac{dv}{v} = 0 \qquad (6.5c)$$

Integratuz, gas idealen prozesu adiabatikoen ekuazioak lortuko ditugu:

$$c_v \ln T + R \ln v = ktea \qquad (6.6a)$$

$$c_p \ln T - R \ln P = ktea \qquad (6.6b)$$

$$c_v \ln P + c_p \ln v = ktea \qquad (6.6c)$$

Dena dela ekuazio hauek normalean beste era batetan ematen dira, lehenengo urrats batetan honelaxe idatziz:

$$T^{c_v} v^R = ktea \qquad (6.7a)$$

$$T^{c_p}P^{-R} = ktea \tag{6.7b}$$

$$P^{c_v}v^{c_p} = ktea \tag{6.7c}$$

Azkenean normalenak diren ekuazioak lortzeko:

$$Tv^{\gamma-1} = ktea \tag{6.8a}$$

$$TP^{(1-\gamma)/\gamma} = ktea \tag{6.8b}$$

$$Pv^{\gamma} = ktea \tag{6.8c}$$

$\gamma = c_p/c_v$ izanik, koefiziente adiabatikoa deritzona.

Bai prozesu adiabatikoak, bai isotermikoak erabilpen handiko prozesuak dira eta horrengatik deritzogu egokia bien arteko konparaketa egiteari, P/v diagrametan nola irudikatu behar diren prozesuok ikusteko batez ere. Horretarako gure helburua bi prozesuon maldak aztertzea izango da. Har ditzagun, bada, (6.8c) eta $Pv = ktea$ ekuazioak, bata prozesu adiabatikoari dagokiona eta bestea isotermiko bati, eta diferentzia ditzagun:

$$v^{\gamma}dP + \gamma v^{\gamma-1}P\,dv = 0 \tag{6.9}$$

$$P\,dv + v\,dP = 0 \tag{6.10}$$

Ordenatuz:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_S = \frac{-v^{\gamma}}{\gamma\ v^{\gamma-1}P} = -\frac{1}{\gamma}\frac{v}{P} \tag{6.11}$$

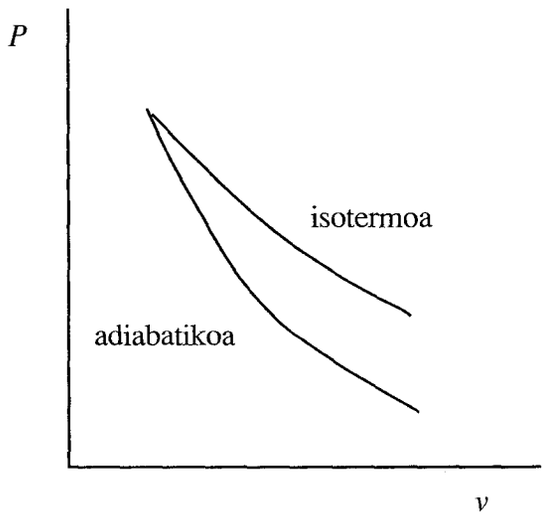
$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{v}{P} \tag{6.12}$$

Bi hauetatik:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_S = \gamma\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \qquad (6.13)$$

Nola $\gamma = c_p/c_v = 1 + R/c_v$ den (6.14)

Koefiziente adiabatikoa bat baino handiagoa izango da eta, ondorioz, P/v diagrametan adiabatikoaren malda handiagoa izango da isotermikoarena baino, 6.1 irudian ikus daitekeen bezala.



6.1 irudia P/v diagrametan nola adierazten diren transformazio adiabatikoak eta isotermoak adierazten duen irudia.

6.2.- Transformazio politropikoak

Sistema batek jasan ditzakeen transformazioetatik lau dira oinarri-oinarrizkoak, hauen konbinazioen bidez beste denak lor baitaitezke. Hona hemen oinarrizkoak diren prozesuak:

1.- Bolumen konstanteko transformazioak edo prozesu isokoroak.
2.- Presio konstantekoak edo prozesu isobarikoak.
3.- Tenperatura konstanteko transformazioak edo isotermoak.
4.- Transformazio adiabatikoak edo bero-trukaketarik gabe gertatzen direnak.

Baten, lehenengoan, bero espezifikoa c_v da eta konstantea da prozesu horretan. Bestean c_p da konstante mantentzen dena, etab. Lau transformazio horiek eta beste asko bero espezifiko konstantean gertatzen diren prozesuak dira. Hola bada, transformazio horiei politropikoak deritze eta bero espezifiko konstantean gertatzen dira.

Transformazio politropikoak aztertzeko (5.7) ekuaziotik abiatuko gara:

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + P\right] dv \tag{6.15}$$

Transformazio politropikoetan bero espezifikoa konstante mantentzen denez:

$$d'Q = c\, dT \tag{6.16}$$

Eta (5.9) eta (5.37) kontutan izanik:

$$cdT = c_v dT + \left[\left(c_p - c_v\right)\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\right] dv \tag{6.17}$$

Eta hortik:

$$dT + \frac{c_p - c_v}{c_v - c}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv = 0 \tag{6.18}$$

Ordenatuz, beste espresio honetara iritsiko gara:

$$dT + \left(\frac{c_p - c}{c_v - c} - 1\right)\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv = 0 \tag{6.19}$$

Politropia-indizea, n, honelaxe definituz:

$$n = \frac{c_p - c}{c_v - c} \tag{6.20}$$

Transformazio politropikoak adierazten dituen lehenengo ekuazioa lortuko dugu:

$$dT + (n-1)\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv = 0 \qquad (6.21)$$

Ekuazio honek, ikusten den bezala, bolumen-aldaketa ematen du tenperatura-aldaketaren funtzioan, edo alderantziz, transformazio politropikoetan.

Aldagaiak trukatu nahi bada beste espresio hau erabili baino ez dago:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv \qquad (6.22)$$

Ordezkatuz eta ordenatuz, bigarren ekuazio politropikoa dugu:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + n\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv = 0 \qquad (6.23)$$

Honek presio-aldaketaren eta bolumen-aldaketaren arteko erlazio ematen du.
Era berean, kontutan hartuz:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP \qquad (6.24)$$

Ordezkatuz eta ordenatuz, hirugarren ekuazio politropikoa lortuko dugu:

$$dT + \frac{1-n}{n}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP = 0 \qquad (6.25)$$

Lortutako hiru ekuazio horiek edozein sistema hidrostatikorentzat balio dute. Goazen orain gas idealei aplikatzera:

(6.21) ekuazioa beste hau bihurtuko zaigu:

$$dT + (n-1)\frac{T}{v} dv = 0 \qquad (6.26)$$

Integratuz:

$$ln\, T + (n - 1)\, ln\, v = ktea \qquad (6.27)$$

Edo, nahi bada:

$$T\, v^{n-1} = ktea \qquad (6.28)$$

(6.23) ekuaziotik hauxe lortuko genuke:

$$P\, v^{n} = ktea \qquad (6.29)$$

Eta, amaitzeko, (6.25) ekuaziotik:

$$T\, P^{(1-n)/n} = ktea \qquad (6.30)$$

Ikus dezagun orain nola oinarrizko lau prozesuak tranformazio politropikoen kasu partikularrak besterik ez diren:

1. Politropia-indizea unitatea denean, honelaxe geratuko zaizkigu ekuazio politropikoak:

$T\, v^0 = ktea$, hau da, $T = ktea$
$P\, v = ktea$. Gas idealen prozesu isotermiko baten ekuazioa.
$T\, P^0 = ktea$, hau da, $T = ktea$

Ikusten den bezala prozesu isotermikoen ekuazioak dira. Beraz prozesu isotermikoa prozesu politropikoa da politropia-indizea unitatea denean.

Gainera, beste ondorio bat politropia-indizearen ekuaziotik, (6.20) ekuaziotik alegia, atera daiteke: $n = 1$ denean, $c_p - c = c_v - c$ izango da; eta nola c_p eta c_v ezberdinak diren berdintza bete dadin $c = \pm\, \infty$. Ikus (5.17) ekuazioa.

2. Politropia-indizea zero denean, $n = 0$, orduan:

$T\,v^{-1} = ktea$, gas idealen prozesu isobarikoen ekuazioa da.
$P\,v^0 = ktea$, beraz, $P = ktea$
$T^0\,P = ktea$, beraz, $P = ktea$

Presio konstantean gertatutako prozesuei dagozkie. Prozesu isobarikoak, beraz, prozesu politropikoak dira $n = 0$ denean. Lehen bezala politropia-indizearen ekuazioa erabiliz:

$$c_p - c = 0$$

Hori horrela izan dadin $c = c_p$ izan behar, espero zitekeen bezala.

3.- Politropia-indizea $n = \pm\infty$ denean honelaxe geratuko dira ekuazio politropikoak gas idealentzat:

$T^0\,v = ktea$, beraz: $v = ktea$
$P^0\,v = ktea$, beraz: $v = ktea$.
$T\,P^{-1} = ktea$, gas idealen ekuazio isokoroa, alegia.

Bolumen konstanteko prozesuak dira. Bero espezifikoa prozesu hauetan politropia-indizearen espresiotik aterako dugu:

$$c_v - c = 0, \text{ beraz: } c = c_v$$

4.- Bukatzeko politropia-indizea $n = \gamma$ denean zer gertatzen den ikusiko dugu. Transformazio politropikoen ekuazioak:

$T\,v^{\gamma-1} = ktea$
$P\,v^{\gamma} = ktea$
$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = ktea$

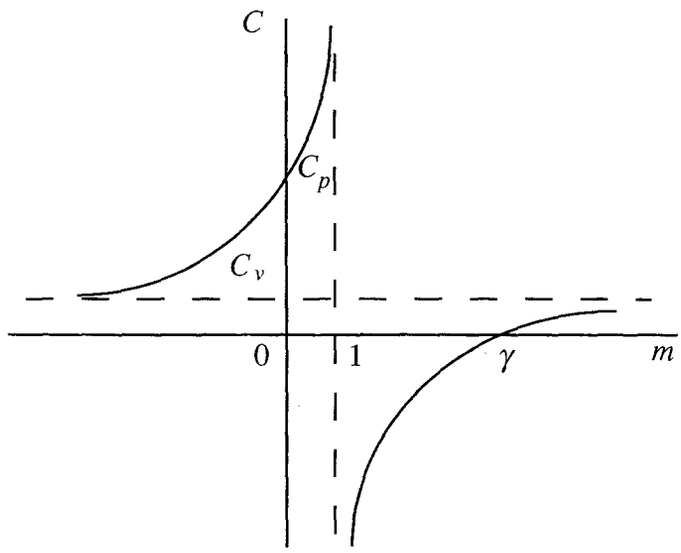
Beraz prozesu adiabatikoak dira prozesu politropiko hauek. Bero espezifikoari buruz, berriz:

$$n = \gamma = \frac{c_p - c}{c_v - c} = \frac{c_P}{c_v}$$

Beraz, baldintza hori bete dadin beharrezkoa da c = 0 izatea.

Lau oinarrizko prozesuak, frogatu den bezala, prozesu politropikoen kasu partikularrak dira, politropia-indizeak karakterizatuak.

6.2 irudian bero espezifikoaren irudikapena ikus daiteke politropia-indizearen aurrean.



6.2 irudia Bero espezifikoa politropia-indizearen aurrean.

Irudi horretan esandako prozesu guztien interpretazio grafikoa ikus daiteke:

1.- $n = 1$ denean $c = \pm\infty$ Prozesu isotermikoa.

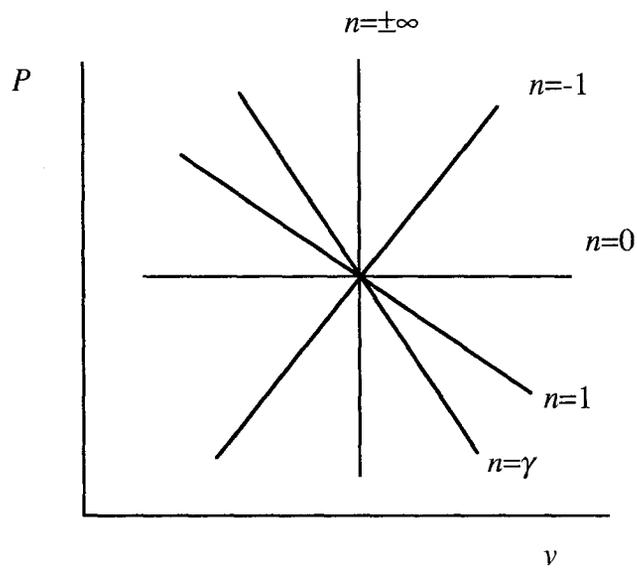
2.- $n = 0$ denean $c = c_P$ Prozesu isobarikoa.

3.- $n = \pm\infty$ denean $c = c_v$ Prozesu isokoroa.

4.- $n = \gamma$ denean $c = 0$ Prozesu adiabatikoa.

n-aren beste edozein baliorentzat prozesu politropiko bat edukiko dugu eta bero espezifikoak balio konkretu bat edukiko du.

Gas idealek, eta jeneralean edozein sistemak, jasaten dituzten prozesuak P/v diagametan irudikatu ohi dira. Hori dela eta 6.3 irudian zenbait prozesuren makurrak irudikatu dira politropia-indizearen arabera.



6.3 irudia Zenbait transformazio politropikoren irudikapenak P/v diagrama batetan.

Prozesu guztiak, bat izan ezik, ezagunak dira; ezezaguna dena politropia-indizea $n = -1$ balioa duena da, eta bero espezifikoa prozesu horretan hemendik aterako dugu:

$$-1 = \frac{c_p - c}{c_v - c}$$

Eta

$$c = \frac{c_p + c_v}{2}$$

Hona hemen kasu honetan zein diren ekuazio politropikoak:

$$T\,v^{-2} = ktea.$$
$$P\,v^{-1} = ktea$$
$$T\,P^{-2} = ktea$$

Prozesu konkretu bat politropikoa den ala ez jakiteko (6.29) ekuazioan logaritmoak hartuko ditugu:

$$\ln P = \ln K + n \ \ln \ v \tag{6.31}$$

Presioaren logartimo nepertarra irudikatuz gero bolumenaren nepertarraren aurrean, zuzena emateak prozesu politropikoa adierazten du, eta maldak politropia-indizea emango du.

6.3.- Espantsio-lana gas idealen transformazio politropikoetan

Espantsio-lana, ezaguna den bezala, $P\ dv$ espresioaren bidez adierazten da beti. Transformazio politropikoa adierazten duen (6.29) ekuazioa kontutan harturik:

$$d'W = k \ \ v^{-n} dv \tag{6.32}$$

Integratuz bi egoeraren artean:

$$W = \frac{k}{1-n}\left(v_2^{1-n} - v_1^{1-n}\right) \tag{6.33}$$

Kontutan izanik, bestalde, prozesu politropikoetan espresio hau betetzen dela:

$$P_1 v_1^n = P_2 v_2^n = k \tag{6.34}$$

Hauxe ateratzen da:

$$k \ \ v_2^{1-n} = P_2 v_2 \tag{6.35}$$

$$k \ \ v_1^{1-n} = P_1 v_1 \tag{6.36}$$

Ordezkatuz (6.33) ekuazioan:

$$W = \frac{P_2 v_2 - P_1 v_1}{1-n} \tag{6.37}$$

Eta hauxe da, hain zuzen ere, prozesu politropikoetan egiten den lana gas idealen kasuan.

Espantsio-lana bero espezifikoaren funtzioan ere lor daiteke, horretarako bi adierazpen hauek kontutan hartuz:

$$d'Q = c\ dT \tag{6.38}$$

$$dU = c_v\ dT \tag{6.39}$$

Lehen printzipioaren ekuazioan ordezkatuz:

$$d'W = (c - c_v)dT \tag{6.40}$$

Integratuz:

$$W = (c - c_v)(T_2 - T_1) \tag{6.41}$$

Goragoko sail batetan, 3.6 sailean konkretuki, gas idealen espantsio-lanak hartzen duen adierazpena ikusi dugu, prozesua isobarikoa denean, (3.49) ekuazioa, prozesua isotermikoa denean, (3.51) ekuazioa, edo prozesua isokoroa denean, $d'W = 0$. Orain prozesu berak ikusiko ditugu baina prozesu politropikoen kasu partikular moduan.

* Prozesu isotermikoak n = 1 denean gertatzen direnez, bai (6.37) ekuazioak, bai (6.41) ekuazioak indeterminazioa ematen dute:

(6.37) ekuazioak $W = 0/0$ $P_2v_2 = P_1v_1$ betetzen baita prozesu isotermikoetan.

(6.41) ekuazioak $W = \infty 0$ $c = \pm\infty$ baita.

Arrazoia (6.32) ekuazioaren integrazioan aurkitu behar da, prozesu isotermikoetan n=1 izanik, ekuazioa honelaxe idatzi behar baita:

$$d'W = k\ v^{-1}\ dv \tag{6.42}$$

Eta integrazioa honelaxe:

$$W = k\ ln\ (v_2/v_1) \tag{6.43}$$

(3.52) ekuazioaren berdina $k = RT$ eginez gero.

* Prozesu isobarikoetan, $n = 0$ delarik, honelaxe geratuko dira lanaren ekuazioak:

$$W = P\ (v_2 - v_1) \quad P_2 = P_1 = P \text{ baita} \tag{6.44}$$

$$W = R\ (T_2 - T_1) \quad c = c_P \text{ baita} \tag{6.45}$$

Konpara gorago lortutako (3.49) ekuazioarekin.

* Prozesu isokoroetan $n = \pm\ \infty$ eta $c = c_v$. Beraz, lana kasu bietan zero izango da aski ezaguna den bezalaxe.

* Prozesu adiabatikoetan, $n = \gamma$ izanik eta $c = 0$, hona hemen lanak hartzen dituen bi espresioak:

$$W = \frac{1}{1-\gamma}\left(P_2 v_2 - P_1 v_1\right) \tag{6.46}$$

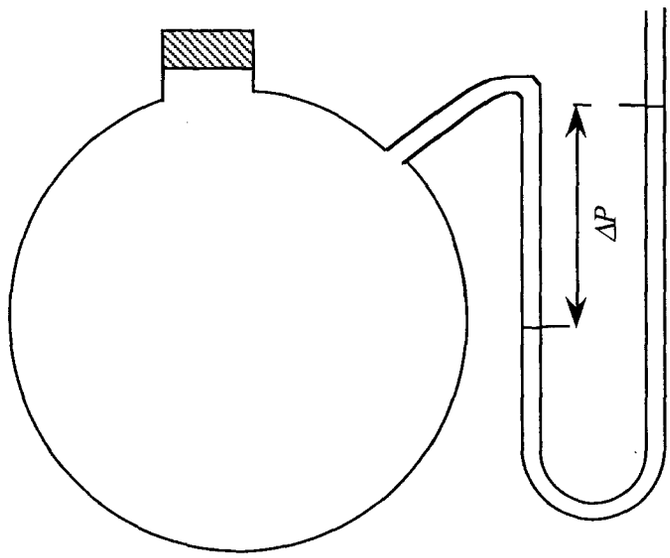
$$W = -c_v\left(T_2 - T_1\right) \tag{6.47}$$

6.4.- Koefiziente adiabatikoaren neurketa

Hemen azalduko dugun metodoari Clément-Désormes metodoa deritzo, eta gasentzat balio du bakarrik. Ontzi itxi batetan (ikus 6.3 irudia) koefiziente adiabatikoa neurtu nahi diogun gasa sartu ondoren, lehen urratsean presioa neurtzen zaio giro-tenperaturan, ontziari konektatuta dagoen manometro baten bidez. ΔP_1 manometroak markatzen duen presio-jauzkera bada, gasaren presioa hauxe izango da:

$$P_1 = \Delta P_1 + P_0 \tag{6.48}$$

P_0 presio atmosferikoa izanik. Momentu horretan tenperatura T_1 izango da baina jakin beharrik ere ez dugu, aurki ikusteko aukera izango dugun bezalaxe.



6.4 irudia Gasen koefiziente adiabatikoa neurtzeko erabil daitekeen aparatua.

Ahal den eta azkarren, bigarren urrats batetan, ontziari tapoia kendu eta ipini egiten zaio. Prozesua adiabatikoa dela onartuz (oso hurbilketa ona, bestalde) eta prozesu honen ondoren gasaren egoera P_2 presioak eta v_2 bolumen molarrak definitzen badute, $P_2 = P_0 + \Delta P_2$ dela kontutan harturik, espresio hau idatz daiteke prozesu horrentzat:

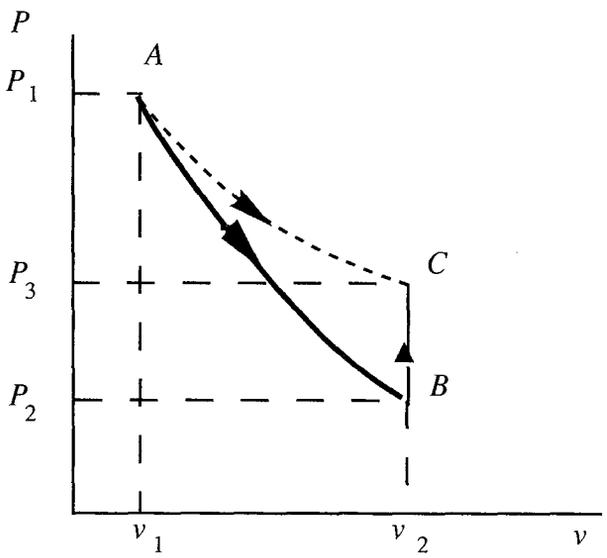
$$P_1 v_1^\gamma = P_2 v_2^\gamma \qquad (6.49)$$

ΔP_2 manometroak ematen digun bigarren neurria da. Gasaren tenperatura orain T_2 bada ere ez dago honetan ere neurtu beharrik.

Sistema, ondoren, utzi egiten da berriz hasierako tenperaturara, T_1, iritsi arte; presio-jauzkera mantendu egiten denean igarriko dugu hori. Hirugarrren egoera horretan gasaren presioa hauxe izango da: $P_3 = P_0 + \Delta P_3$, presioaren gehikuntza, berriz ere, manometroak ematen digularik. Gasaren bolumen molarra egoera berri honetan v_2 izango da. Prozesua, beraz, isokoroa izango da. Gertatutako prozesuak 6.4 irudian irudikatu dira P/v diagrama batetan.

A-B-C prozesuak *A-C* prozesuan labur daitezke, baina prozesu hau, ohar gaitezen, prozesu isotermikoa da; beraz, prozesu isotermikoen espresioa erabiltzen badugu:

$$P_1 v_1 = P_3 v_2 \tag{6.50}$$



6.5 irudia Clément-Désormes metodoaren arabera koefiziente adiabatikoa neurtzerakoan eragiten diren prozesuak *P/v* diagraman.

Hortik:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{P_3}{P_1} \tag{6.51}$$

Eta (6.49) ekuazioan ordezkatuz:

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{P_3}{P_1}\right)^{\gamma} \tag{6.52}$$

Nola P_1, P_2 eta P_3 esperimentalki neurtu ditugun, koefiziente adiabatikoaren lorpena zuzen-zuzena da. Ikusten den bezala ez dugu neurtu beharrik izan sistemaren tenperatura ezberdinak: Garantia bakarra eduki behar dugu, alegia, hasierako eta bukaerako tenperaturak berdinak direla.

7. JOULE-KELVIN-EN SAIOA. ENTALPIA

7.1.- Joule-Kelvin-en saioa

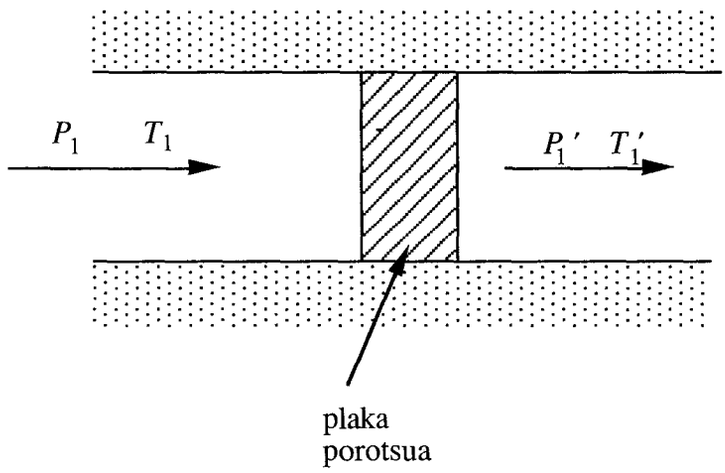
Termodinamikaren helburuetariko bat, gauza ezaguna den bezala, substantzien fase-aldaketak, fusioa, irakitea, kristaltzea, adibidez, aztertzea denez gero, garrantzi handiko eginbeharra da substantziok nahi den agregazio-egoeran lortzea. Zenbait substantziarentzat erraz lor daiteke helburu hori, bai fusio-tenperaturara bai irakite--tenperaturara erraz irits daitekeelako; beste substantzia askorentzat, ostera, tartean garrantzi handiko gasak daudelarik (oxigenoa, nitrogenoa, hidrogenoa, helioa...) eta hauen nahasteak (airea), bai irakite-tenperaturak, bai fusio-tenperaturak oso baxuak dituztelako (ikus 7.1 taula), oso nekez egiten da gasok hiru egoeratan lortzea, solido eta likido egoeratan batez ere. Likido edo solido egoeran lortzeko gasok, tresna eta prozedimendu bereziak behar dira eta beharrezkoa da, gainera, fase-aldaketa prozesuei dagozkien berezitasunak ezagutzea. Ikasgai hau, eta konkretoki Joule-Kelvin saioa, esandako prozesuen ezaguera sakontzera eta hobetzera dator.

7.1 TAULA

Zenbait gas garrantzitsuren irakite- eta fusio-tenperaturak

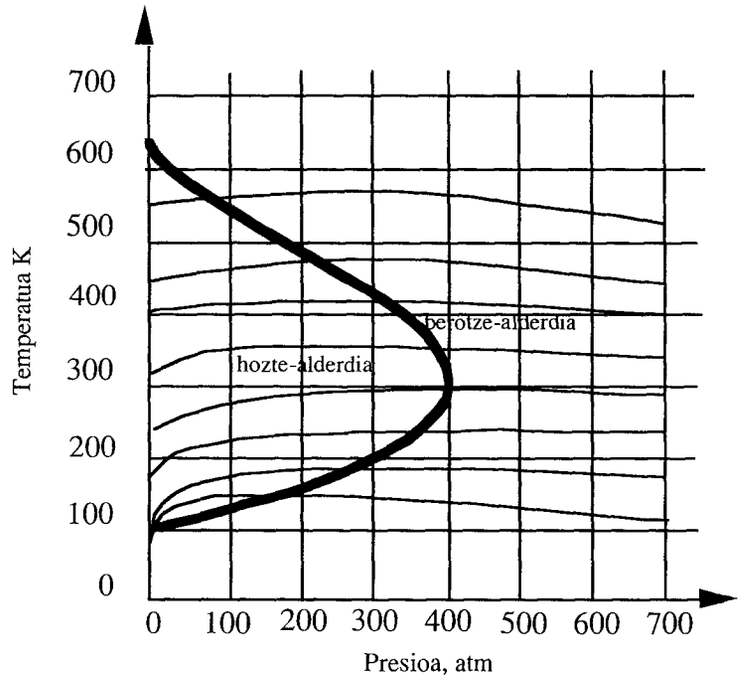
	T_m (^0C)	T_b(^0C)
Nitrogenoa	-269,97	-195,81
Oxigenoa	-218,79	-182,97
Helioa	-269,65	-268,93
Hidrogenoa	-259,31	-252,89

5.3 sailean ikusi dugun bezala, Joule-k eta Gay-Lussac-ek gasek espantsio askean jasaten duten tenperatura-aldaketa aztertu zuten, horrelako espantsioetan tenperatura--aldaketa geroago eta txikiagoa zela ikusiz gasaren presioa hutsetik hainbat eta gertuago egon ahalean, hau da, gasa idealtasunetik zenbat eta gertuago egon. 1852 eta 1862 urteen tartean Joule-k eta Thomson-ek (Lord Kelvin delakoak) gasen estrangulatze- prozesua deritzon saioaren bidez gasek espantsio ez-askeetan ageri zuten konportamoldea aztertu zuten; gasak, edo berotu egiten zirela ikusiz edo, aitzitik, hoztu egiten zirela behatuz, gasaren izaeraren arabera eta zeuden tenperaturaren arabera. Saio honetan 7.1 irudian ageri den bezalatsuko plaka porotsu bat zuen termikoki isolatutako hodian zehar, ezker aldeko presioa eta tenperatura finkatuz, gasa pasarazten zuten, plaka pasatu ondoren



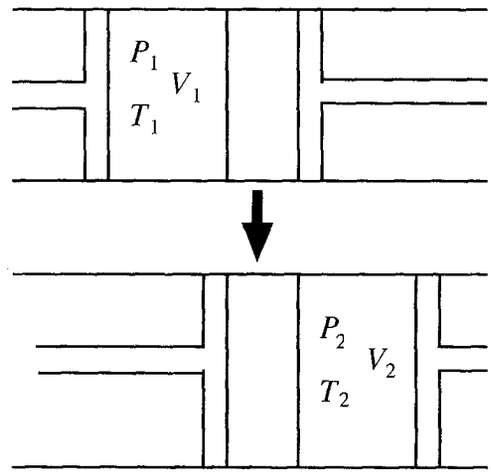
7.1 irudia Joule-Kelvin saioa edo estrangulatze-prozesua burutzeko tresna eskematikoa.

gasak zuen tenperatura neurtuz; eskuin aldeko presio hau ere aldez aurretik finkatzen baitzen. Honela bada, gasaren presioa ezker aldean P_1 bazen eta enperatura T_1, eskuin aldean presioa P_1' (aldez aurretik finkatuta) izango zen eta tenperatura (neurtua) T_1'. Irteerako presioa P_1'' balioan finkatzen bazen tenperatura T_1'' izango zen, etab. Gasaren egoera ezberdin hauek 7.2 irudiko bezalako T/P diagraman irudikatuz gero, kurba bat lortzen da.



7.2 irudia Nitrogenoaren kurba isoentalpikoak eta inbertsio-kurba.

Ikus dezagun orain 7.2 irudian lortutako kurbak zerbait berezitasun termodinamikorik duen, hau da, gasen estrangulatze-prozesuek zerbait amakomunik dutenentz. Horretarako azter dezagun prozesua 7.3 irudiaren bidez.



7.3 irudia Estrangulatze--prozesu adiabatikoak isoentalpikoak dira.

Irudiaren arabera, lehenengo egoeran, hau da, gasak plaka porotsua pasatu aurretik, hauexek dira gasaren egoera definitzen duten egoera-aldagaiak: P_1, v_1 eta T_1; gasa plaka porotsuan zehar P_2 presioaren aurka espanditu ondoren, gasaren egoera aldagai hauek definitzen dute: P_2, v_2 eta T_2. Lehen Printzipioaren arabera eta kontutan

izanik prozesua adiabatikoki gertatu dela (hodia termikoki isolatuta baitago) gasak jasaten duen barne-energiaren aldaketa, U_2 - U_1, gasak egin duen lana eta beraren gainean egin den lana izango da. Lana bi partetan bereiz daiteke, beraz: Lehenengoa bolumena v_1 baliotik zero baliora jaitsi delako sortua, eta bigarrena bolumena zerotik v_2 balioraino aldatu delako. Lan osoa, beraz, batura izango da:

$$W = P_1(0 - v_1) + P_2(v_2 - 0) \qquad (7.1)$$

Barne-energiarekin erlazio honen bidez erlazionatuta dagoenez:

$$W = - \Delta U \qquad (7.2)$$

Ordezkatuz eta ordenatuz:

$$U_2 + P_2v_2 = U_1 + P_1v_1 \qquad (7.3)$$

Nola U, P eta v egoera-aldagaiak diren, beste horrenbeste esan ahal izango dugu $U + Pv$ delakoaz. Magnitude berri honi *entalpia* deritzo eta honelaxe definituta dator:

$$H = U+ Pv \qquad (7.4)$$

Definizio berri honen arabera estrangulatze-prozesua prozesu isoentalpikoa dela esango dugu, hau da, entalpia-aldaketarik gabe gertatzen den prozesua. 7.2 irudian ageri den kurba isoentalpikoa da eta kurba horretan dauden egoerek isoentalpiko izatearen berezitasuna dute. Gogora espantsio askean barne-energia zela konstante mantentzen zena.

Definizio berri honen arabera Lehen Printzipioari beste forma matematiko bat eman dakioke, eta horrela (7.4) ekuazio diferentziatuz:

$$dH = dU + P\, dv + v\, dP \qquad (7.5)$$

Eta kontutan izanik Lehen Printzipioaren espresioa, egindako lana espantsiozkoa besterik ez dela:

$$dH = d'Q + v\, dP \qquad (7.6)$$

Hauxe izango litzateke, alegia, Lehen Printzipioaren espresioa entalpiaren funtzioan. Gainera barne-energiarekin egin genuen antzera entalpiarekin ere egin dezakegu. Eta horrela barne-energiarentzat espresio hau lortzen bagenuen:

$$dU_v = d'Q_v = c_v\, dT \tag{7.7}$$

prozesua bolumen konstantean gertatzen zenean, (7.6) ekuaziotik abiatuz eta prozesu isobaroetan beste espresio honetara irits gaitezke:

$$dH_P = d'Q_P = c_P\, dT \tag{7.8}$$

Era berean entalpia, barne-energia bezalaxe, egoera-funtzioa denez gero tenperaturaren eta presioaren funtzioan jar daiteke eta diferentziatu:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \tag{7.9}$$

Barne-energiarekin egiten genuen bezala, (7.9) ekuazioa prozesu isobariko bati aplikatzen bazaio:

$$dH_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \tag{7.10}$$

Eta (7.8) ekuazioarekin konparatuz:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = c_P \tag{7.11}$$

Lortua dugu entalpiaren deribatu partziala tenperaturarekiko presio konstantean. Beste diferentziala lortzeko (7.9) ekuazioa (7.6) delakoan ordezkatu besterik ez dago eta bolumen konstanteko baldintza aplikatu:

$$d'Q_v = c_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP - v\ dP \tag{7.12}$$

(7.7) ekuazioa kontuan izanik:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \frac{\kappa}{\alpha}\left(c_v - c_p\right) + v \qquad (7.13)$$

Espresio horretara iristeko (3.24) eta (3.21) ekuazioak hartu ditugu kontuan.

(7.9) ekuazioan ordezkatuz:

$$dH = c_P \; dT + \left[\frac{\kappa}{\alpha}\left(c_v - c_p\right) + v\right] dP \qquad (7.14)$$

Barne-energiarekin lortutako egoera-ekuazio energetikoaren antzerakoa da hau, baina entalpiarekin lortua. Antzera lor daitezke beste bi hauek:

$$dH = \left(\frac{\kappa}{\alpha} c_v + v\right) dP + \frac{c_P}{\alpha v} dv \qquad (7.15)$$

$$dH = \left(\frac{c_p - c_v}{\alpha v} - \frac{1}{\kappa}\right) dv + \left(c_v + \frac{\alpha v}{\kappa}\right) dT \qquad (7.16)$$

Barne-energia gas idealen kasuan ez zela bolumenaren eta presioaren funtzioa ikusten genuen. Ikus dezagun orain zer gertatzen den entalpiarekin gas idealentzat. Horretarako deriba dezagun entalpia, bere definizioaren arabera, bolumerarekiko tenperatura konstantean:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial v}\right)_T = \left[\frac{\partial (U + Pv)}{\partial v}\right]_T = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + \left[\frac{\partial (Pv)}{\partial v}\right]_T \qquad (7.17)$$

$(\partial U/\partial v)_T = 0$ da gasa ideala dela suposatzen ari garelako. Era berean nola $Pv = RT$ den $[\partial(Pv)/\partial v]_T = 0$ izango da. Beraz $(\partial H/\partial v)_T$ ere zero izango da eta entalpia ez dela bolumenaren funtzioa esan dezakegu gas idealentzat. Bolumenarekiko deribatu beharrean presioarekiko deribatzen badugu, arrazonamendu berdinari jarraikiz, entalpia ez dela presioaren funtzioa froga dezakegu. Beraz tenperaturaren funtzioa izango da bakarrik. (7.11) ekuazioa horrelaxe geratuko da gas idealentzat:

$$\frac{dH}{dT} = c_p \tag{7.18}$$

Eta integratuz:

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \tag{7.19}$$

7.2.- Barne-energia eta entalpiaren arteko konparazioa

Sail honetan entalpia eta barne-energia agertzen diren ekuazioak idatzi besterik ez ditugu egingo, irakurleak beraien arteko antza ala ezberdintasuna ikusi ahal izan dezan.

Lehen Printzipioa

Barne-energiaren funtzioan

$dU = d'Q - P\ dv$

Entalpiaren funtzioan

$dH = d'Q + v\ dP$

Bero espezifikoak

Bolumen konstantean

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

Presio konstantean

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Prozesu adiabatikoak

Barne-energiaren aldaketa

$$\Delta U = -\int P\ dv$$

Entalpiaren aldaketa

$$\Delta H = \int v\ dP$$

Prozesu isobariko edo isokoroak

Prozesu isokoroa

$\Delta U = Q_v$

$\Delta U = \int c_v dT$.

Prozesu isobarikoa

$\Delta H = Q_p$

$\Delta H = \int c_P\ dT$

Espantsioetan

Espantsio askea

$\Delta U = 0$

Estrangulatze-prozesua

$\Delta H = 0$

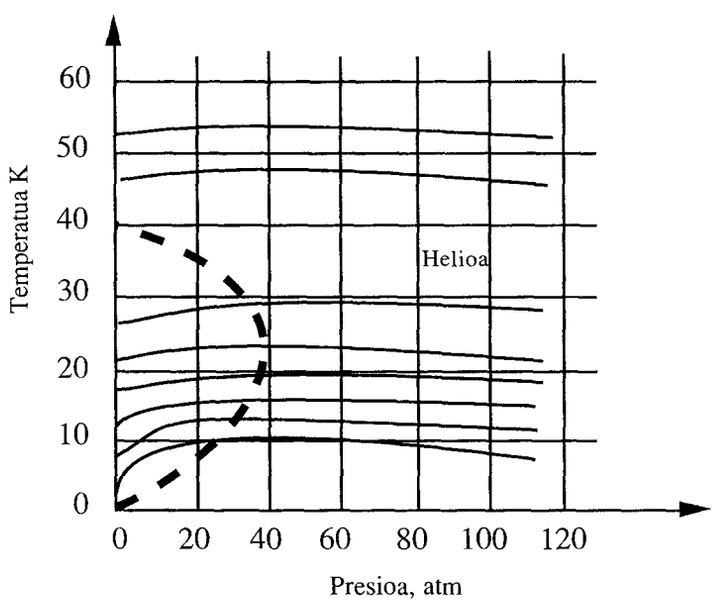
7.3.- Joule-Kelvin koefizientea

Koefiziente honek estrangulatze-prozesuetan du bere oinarria eta prozesuotan, dakigun bezala, entalpia ez da aldatzen, hots, prozesu isoentalpikoak dira. (7.9) ekuazioa abiapuntu hartuz gero eta prozesu horietan $dH = 0$ dela kontutan hartuz, Joule-Kelvin koefizientea esango diogun espresiora iritsiko gara. Alegia:

$$\mu_{J.T} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P} = -\frac{1}{c_p}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \qquad (7.20)$$

$\mu_{J.T.}$ Joule-Kelvin edo Joule-Thomson koefizientea da eta estrangulatze-prozesu batetan adiabatikoki espanditzerakoan gas batek jasaten duen tenperatura-aldaketa ematen du presioa aldatzerakoan.

Ikusi dugu ja 7.1 sailean nola lor esperimentalki kurba isoentalpikoak estrangulatze- prozesuetan. Emaitzak 7.4 irudian labur daitezke.



7.4 irudia Helioaren kurba isoentalpikoak eta inbertsio--kurba.

Kurba guztiek, tarte batetan behintzat, maximoa ageri dute. Maximo horietan $\mu_{J.T.}$ koefizientea zero da eta maximoak lotuz lortzen den kurbari *inbertsio-kurba* deritzo; izena arrazoi sinple batengatik, alegia, inbertsio-kurbatik ezker aldera Joule-Kelvin koefizienteak balio positiboa duelako (gasa hoztu egiten da estrangulatze-prozesuan tarte horretan, eta horregatik alderdiari *hozte-alderdia* esaten zaio) eta balio negatiboa eskuin

aldean (alderdi honi *berotze-alderdia* esaten zaio, alderdi honetan gasaren berotzea gertatzen delako estrangulatze-prozesuan).

Inbertsio-tenperatura maximoa deritzon tenperaturatik gora kurbek ez dute maximorik eta $\mu_{J.T.}$ koefizientea negatiboa izango da beti, hots, gasa espanditzerakoan berotu egingo da eta ez hoztu. Gas bat likido bihurtu nahi denean estrangulatze--prozesuaren bidez (teknika hau oso normala da likidatze-prozesuetan) aldez aurretik inbertsio-tenperatura maximotik behera hoztu beharko da, bestela berotu egingo da gasa hoztu beharrean eta inoiz ezingo dugu likidatzea lortu. Hauxe da arrazoia zergatik kostatu zen horrenbeste zenbait gas (helioa, adibidez) likido bihurtzea, hauen inbertsio--tenperatura maximoak oso baxuak zirelako, alegia. Likidatu ahal izateko aldez aurretik hoztu egin behar ziren, gehienetan aurretik likidatutako beste gas baten bitartez.

Ikus dezagun orain nola eman Joule-Kelvin koefizienteari beste forma matematiko bat. Horretarako bere definizioa, (7.20) ekuazioa, eta 11.2 sailean Termodinamikaren Bigarren Printzipioa ikusi ondoren, lortuko dugun egoera-ekuazio energetikoa kontutan hartuz:

$$\mu_{J.T} = -\frac{1}{c_P}\left[-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v\right] \tag{7.21}$$

Espresio honi Joule-Kelvin koefizientearen ekuazio termodinamikoa deritzo, eta edozein sistema hidrostatikoren koefizientea lortzeko erabil daiteke. Hemen, horretaz, gas idealentzat eta van der Waals-en gasentzat erabiliko da.

1.- Gas idealentzat $T(\partial v/\partial T)_P = RT/P$ baita:

$$\mu_{J.T.} = 0 \tag{7.22}$$

2.- van der Waals-en gasentzat, lehenengo desarroilatu egingo dugu:

$$v = b + \frac{RT}{P} - \frac{a}{Pv} + \frac{ab}{v^2 P} \tag{7.23}$$

Bigarren ataleko azken bi batugaiak oso txikiak direnez jeneralean, ez da errore handirik sartzen, horietan hauxe suposatuz: $Pv = RT$. Trukaketa egin eta gero:

$$v = b + \frac{RT}{P} - \frac{a}{Rv} + \frac{abP}{R^2T} \tag{7.24}$$

Deribatuz:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2} - \frac{2abP}{R^2T^3} \tag{7.25}$$

(7.21) ekuazioan ordezkatuz:

$$\mu_{J.T} = \frac{1}{c_P}\left[\frac{RT}{P} + \frac{a}{RT} - \frac{2abP}{R^2T^2} - v\right] \tag{7.26}$$

Eta (7.24) ekuazioarekin batera:

$$\mu_{J.T} = \frac{1}{c_P}\left[-b + \frac{2a}{RT} - \frac{3abP}{R^2T^2}\right] \tag{7.27}$$

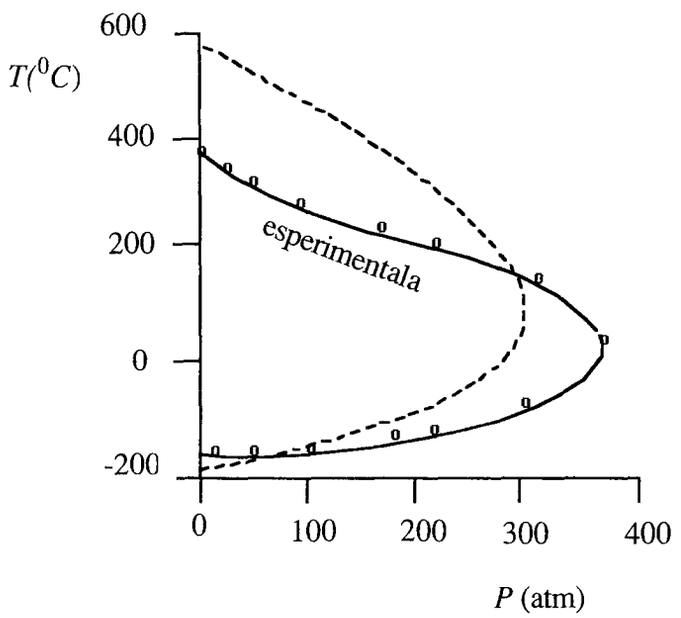
Ekuazio honen bidez Joule-Thomson koefizientea irudikatzen bada presioaren aurrean tenperatura bakoitzean zuzen bat lortuko da. Denak izango dute espresio honen bidez lor daitekeen ordenatua:

$$\mu_{J.T}(P \to 0) = \frac{1}{c_P}\left(\frac{2a}{RT} - b\right) \tag{7.28}$$

Honek ordenatua ematen digu presioa zero denean. Inbertsio-kurban, esan dugun bezalaxe, $\mu_{J.T.}$ zero da. Honelaxe izan dadin, beraz, (7.27) ekuaziotik atera daitekeen bezala:

$$-b + \frac{2a}{RT} - \frac{3abP}{R^2T^2} = 0 \tag{7.29}$$

Hau inbertsio-kurbaren ekuazioa da van der Waals-en gasentzat. 7.5 irudian, konparazio moduan, van der Waals-en gas batentzat eta esperimentalki lortutako inbertsio-kurbak ikus daitezke.



7.5 irudia Inbertsio-kurba van der Waals-en gasentzat eta inbertsio-makur esperimentala

7.4.- Presioaren eragina bero espezifikoan

Bero espezifikoaren aldaketa presioarekin ikusteko nahikoa da (7.20) ekuazioa erabili eta (7.11) ekuazioa presioarekiko deribatzearekin:. Azken hau deribatuz:

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} \tag{7.30}$$

Era berean (7.20) tenperaturarekiko deribatuz:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = -\left[\frac{\partial}{\partial T}(\mu_{J.T.} c_P)\right]_P = -c_P\left(\frac{\partial \mu_{J.T.}}{\partial T}\right)_P - \mu_{J.T.}\left(\frac{\partial c_P}{\partial T}\right)_P \tag{7.31}$$

Deribatu partzial gurutzatuak berdinak direnez:

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = -c_P\left(\frac{\partial \mu_{J.T.}}{\partial T}\right)_P - \mu_{J.T.}\left(\frac{\partial c_P}{\partial T}\right)_P \tag{7.32}$$

Hauxe izango litzateke presioak bero espezifikoan duen eragina. Gas idealen kasuan nola $\mu_{J.T.} = 0$ den, bero espezifikoaren aldaketa ere zero izango da.

8. BEROA ERREAKZIO KIMIKOETAN

8.1.- Erreakzio-beroa

Erreakzio kimikoekin erlazionatutako aldaketa termikoaz aritzen da *Termokimika*; beste modu batera esanda: Energia kimikoaren trukatzeaz, energia termikoa emateko, edo alderantziz, aritzen den Termodinamikaren alorra da. Termokimika, beraz, Termodinamikaren adarra dela esaten da, arrazoia, aurrerago ikusiko dugun bezala, termodinamikaren Lehen Printzipioan oinarritutako arazoak tratatzen dituelako. Azterketa termokimikoetan lortutako emaitzak, gainera, termodinamikan interes handia duten propietateak ebaluatzeko erabiltzen dira.

Erreakzio kimiko bati, eta beste edozein prozesuri, dagokion trukatze termikoa bidearen menpe dagoen kantitate indefinitua da. Hala ere, 4.1 sailean ikusi dugun bezala, prozesua presio konstantean gertatzen bada trukatze termikoak balio zehatza du, hasierako eta bukaerako egoeren menpe dagoena, hain zuzen. Eta hauxe da arrazoia, zergatik neurtzen diren erreakzio kimikoen trukatze-beroak edo presio konstantean edo bolumen konstantean; likidoek eta gasek parte hartzen duten erreakzioak jeneralean presio konstantean (presio atmosferikoan) burutzen diren bitartean errekuntza-erreakzioak bolumen konstantean, bonba kalorimetrikoetan, alegia, burutzen dira. Bildu eta tauletan ipintzeko asmoz, emaitzak zuzenean eman daitezke edo, bestela, presio konstantean, atmosfera batetan gehienetan, ematen dira. Erreakzio kimikoetan parte hartzen duten substantziak, bai produktuak bai erreaktiboak, tenperatura ezberdinetan egon badaitezke ere, arazoa erraztuta geratzen da oso, substantzia guztientzat tenperatura berdina egotea lortzen badugu. Hau da, gainera, hartzen den neurririk inportanteenetariko bat saio termokimikoetan.

Nola Q_P, bero-trukaketa presio konstantean, (7.8) ekuazioari jarraikiz, ΔH_P den (entalpia-aldaketa presio konstantean) erreakzio kimiko baten trukatze termikoa, baldintza horietan, produktuen entalpia ken erreaktiboen entalpia izango da. Honi esaten zaio, hain zuzen ere, erreakzio-beroa. Honela bada:

$$Q_P = \Delta H_P = \sum H \text{ (produktuak)} - \sum H \text{ (erreaktiboak)} \qquad (8.1)$$

Entalpiaren balioak tenperatura jakin batetan, 25ºC-tan gehienetan, eta presio jakin batetan, atmosfera batetako presiopean adibidez, emanak etorriko dira. Sigma batukariaren barruan substantzia guztien entalpiak eta erreakzioan parte hartzen duten mol--kopuruak sartu behar dira. Erreakzio honi dagokion erreakzio-beroa idazteko:

$$\alpha A + \beta B + \gamma C \ldots\ldots \rightarrow \mu M + \nu N + \pi P \ldots \qquad (8.2)$$

Honelaxe jarriko dugu:

$$Q_P = \Delta H_P = \mu H_M + \nu H_N + \pi H_P \ldots - (\alpha H_A + \beta H_B + \gamma H_c \ldots) \qquad (8.3)$$

H_i direlakoak entalpia molarrak izanik. Esan beharra dago horretaz gain, espresio hori idatzi ahal izateko erreaktiboak oso-osorik bihurtzen direla produktu onartu dela, hots, (8.2) ekuazioaren bidez emandako erreakzioa bere osotasunean jazotzen dela.

8.2.- Sinboloak eta unitateak

Erreakzio bati dagokion trukatze termikoa, bentzeno likidoaren eratzeari dagokiona, adibidez, karbono solidotik eta hidrogeno gaseosotik abiatuz, ekuazio termokimiko esaten zaion erreakzioaren bidez adierazten da. Horrela:

$$6\,C(s) + 3\,H_2(g) \rightarrow C_6H_6(l) \qquad \Delta H_{298,16\,K} = 11{,}7 \text{ kcal}$$

g, l eta s sinboloek gasa, likidoa eta solidoa adierazten dutelarik. Lan termodinamikoetan bero-trukaketa kalorietan (cal) eman ohi da 1 kcal = 1000 cal delarik. Idatzitako espresioak zera esan nahi du: mol bat bentzeno likido eratzeak 6 mol karbono solidotatik eta 3 mol hidrogeno gaseosotatik 11,7 kcal beroren absorbatzea ekartzen duela

ondorio, erreakzioa 25°C-tan eta atmosfera batetako presiopean gertatzen denean. Erreakzio-beroa honelaxe idatziko dugu:

$$\Delta H = H_{C_6H_6(1)} - \left[6H_{c(s)} + 3H_{H_{2(g)}}\right] = 11{,}70 \text{ kcal } 25^0C - \tan$$

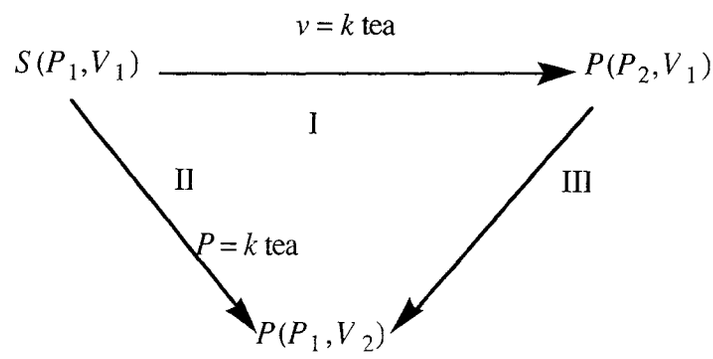
Produktuen entalpia handiagoa bada erreaktiboena baino ΔH positiboa izango da eta bero-absorbatzea gertatuko da erreakzioan; erreakzioa endotermikoa dela esango dugu. Aitzitik, ΔH negatiboa bada erreakzioa exotermikoa izango da eta produktuen entalpia txikiagoa izango da erreaktiboena baino.

Disoluziotan gertatzen diren erreakzioetan, erreaktiboen eta produktuen kontzentrazioak aski diluituak badira, disolbatzaile-kantitate bat botatzeak erreakzio--beroan aldaketarik ez dakarrelarik, orduan *aq* sinboloa ipintzen da:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O \qquad \Delta H_{298\,K} = -13{,}50 \text{ kcal}$$

8.3.- Bero-trukaketak presio eta bolumen konstantean

Bero-trukaketa bolumen konstantean (Q_v), (7.7) ekuazioari jarraikiz, barne--energiaren aldaketa da (ΔU_v). Ikus dezagun, hori kontutan izanda, zein izango den erlazioa Q_P delakoarekin, hots, ΔH_P-arekin. Eman dezagun, hori lortzeko, P_1,V_1 baldintzetan ditugun S substantzia erreakzionatzaile ditugula eta bi modutara erreakziona dezaketela P produktuak emateko, edo presio konstantean edo bolumen konstantean, eskema honen arabera:



III bidean produktuen baldintza-aldaketa besterik ez da gertatzen, bai hasieran bai bukaeran produktuak ditugulako.

Prozesu hauek denak tenperatura konstantean gertatzen direla suposatuz hona hemen bakoitzari dagokion entalpia-aldaketa:

$$\Delta H_{\mathrm{I}} = \Delta U_{\mathrm{I}} + P_2V_1 - P_1V_1 \qquad (8.4)$$

$$\Delta H_{\mathrm{II}} = \Delta U_{\mathrm{II}} + P_1V_2 - P_1V_1 \qquad (8.5)$$

$$\Delta H_{\mathrm{III}} = \Delta U_{\mathrm{III}} + P_1V_2 - P_2V_1 \qquad (8.6)$$

Nola entalpia egoera-funtzioa den, zein nahi den hartzen den bidea egoera batetik bestera joateko, aldaketa beti berdina izando da. Beraz:

$$\Delta H_{\mathrm{III}} + \Delta H_{\mathrm{I}} = \Delta H_{\mathrm{II}} \qquad (8.7)$$

Nola II bidea presio konstantean gertatzen den:

$$Q_P = \Delta H_{\mathrm{III}} + \Delta H_{\mathrm{I}} \qquad (8.8)$$

Eta (8.6) eta (8.4) ekuazioak kontutan izanda:

$$Q_P = \Delta U_{\mathrm{I}} + P_2V_1 - P_1V_1 + \Delta U_{\mathrm{III}} + P_1V_2 - P_2V_1 \qquad (8.9)$$

Eta hortik:

$$Q_P = Q_v + \Delta U_{\mathrm{III}} + P_1V_2 - P_1V_1 \qquad (8.10)$$

Eta hauxe da erlaziorik orokorrena bi bero-trukaketen artean. Prozesuak tenperatura konstantean gertatu direla begi-bistatik kentzeke, ΔU_{III} zero izango da gas idealen kasuan, baina beste edozein kasutan barne-energiaren aldaketa zero ez bada ere oso gertu dago balio horretatik. Beraz:

$$Q_P \approx Q_v + P_1V_2 - P_1V_1 \qquad (8.11)$$

Bai erreaktiboen artean, bai produktuen artean solidoak, likidoak eta gasak egon daitezke jeneralean; beraz V_2 eta V_1 substantzia guztien bolumenen batura izango dira:

$$V_2 = V_s + V_l + V_g \approx V_g \tag{8.12}$$

$$V_1 = V_s + V_l + V_g \approx V_g \tag{8.13}$$

Hemen kasu bietan solidoen eta likidoen bolumenak mespreziatu egin ditugu gasen bolumenen aurrean. Suposatuz, gainera, gasak idealki konportatzen direla, hauxe idatz daiteke:

$$P_1V_2 = n_P(g)RT \tag{8.14}$$

$$P_1V_1 = n_S(g)RT \tag{8.15}$$

n_P produktu gaseosoen mol-kopurua da eta n_S erreaktibo gaseosoen mol-kopurua. Ordezkatuz (8.14) eta (8.15) espresioak (8.11) delakoan:

$$Q_P \approx Q_v + \Delta nRT \tag{8.16}$$

$\Delta n = n_P - n_S$ delarik, hau da, erreakzioan gertatzen den mol gaseosoen aldaketa. Erreakzioan solidoak eta likidoak badaude bakarrik, orduan $Q_P \approx Q_v$ izango da. (8.16) ekuazioaren erabilpen inportante bat errekuntz erreakzioen ΔH-aren lorpenean dugu, erreakzio horien neurri termokimikoak bolumen konstantean egiten dira eta.

8.4.- Lege termokimikoak

Bi lege termokimiko inportantek energia-iraunkortasunaren printzipioan dute oinarria. Lavoisier eta Laplace-ren esanetara (1780) *konposatu bati bere elementuetan deskonposatzeko eman behar zaion bero-kantitatea eta bere elementuetatik abiatuz konposatuori eratzerakoan askatzen den beroa berdinak dira*. Emaitza esperimental hau, ez dago dudarik, Termodinamikaren Lehen Printzipioarekin guztiz ados dator, bestela energia termikoa sortu ahal izango litzateke konposatu bat bere elementuetatik eratuz eta, ondoren, bere hasierako elementuetara deskonposatuz. Lavoisier eta Laplace-ren legea

gehiago heda daiteke oraindik eta beraren arabera erreakzio kimiko bati dagokion bero--trukaketa eta alderantzizko erreakzioari dagokiona berdin-berdinak, baina zeinu kontrakoak, dira. Erreaktibo guztien entalpiaren eta produktu guztien entalpiaren arteko aldea beti berdina izango da eta alde batetara abiatzen denean erreakzioa, ΔH-ren gehikuntza gertatzen bada, alderantzizko erreakzioan ΔH-ren beherakada jazoko da. Horren ondorioz ekuazio termokimikoak alderantziz idatzi ahal izango dira, ΔH-aren zeinua aldatu besterik gabe. Horrela:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H_{298} = -\,212{,}80 \text{ kcal}$$

$$CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \rightarrow CH_4(g) + 2\,O_2(g) \qquad \Delta H_{298} = 212{,}80 \text{ kcal}$$

G.H. Hess-ek (1840) beste lege termokimiko inportante bat aurkitu zuen; lege horren arabera *erreakzio bati dagokion bero-trukaketa, nahiz presio konstantean nahiz bolumen konstantean, berdina da prozesua etapa batetan jazo edo zenbait etapatan* gertatu. Erreakzio- beroa, esan nahi du horrek, hasierako eta bukaerako egoeren menpe dago bakarrik, eta berdina da beti, tarteko etapak zein nahi izan diren. Hess-en legea ere Lehen Printzipioaren ondorioa da, honen arabera bai ΔH, bai ΔU egoeren menpe baitaude bakarrik, eta aldaketa horiek Q_P eta Q_v besterik ez dira, gorago ikusi dugun bezala. Hess--en legearen emaitza bat ekuazio termokimikoak ekuazio algebraikoak balira bezala trata daitezkeela da. Honek garrantzi handia hartzen du zuzenean ezin azter daitezkeen erreakzioen bero-trukaketak kalkulatu nahi direnean.

Adibidea. Erreakzio honen:

$$(x) \qquad C(s) + 2\,H_2(g) \rightarrow CH_4(g) \qquad \Delta H_x$$

entalpia-aldaketa lortu nahi bada nahikoa da erreakzio termokimiko hauek ezagutzea:

$$(1)\; CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l) \qquad \Delta H_1 = -\,212{,}8 \text{ kcal}$$

$$(2)\; C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_2 = -\,94{,}1 \text{ kcal}$$

$$(3)\; H_2(g) + 1/2\;O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H_3 = -\,68{,}3 \text{ kcal}$$

(x) erreakzioa, honela idatz daiteke beste erreakzioen funtzioan:

$$(x) = (2) + 2.(3) - (1)$$

Beste horrenbeste egin daiteke erreakzioen entalpia-aldaketekin. Beraz:

$$\Delta H_x = \Delta H_2 + 2\ \Delta H_3 - \Delta H_1 = -\ 17{,}9 \text{ kcal}$$

8.5.- Formazio-erreakzioa

Konposatu baten formazio-beroa konposatu horren mol bat formatzerakoan askatzen edo absorbatzen den beroa da, konposatua bere elementuetatik, presio eta tenperatura jakinetan, abiatuz lortzen denean. ΔH-aren balioa ezberdina da erreakzioan parte hartzen duten substantzien egoeren arabera eta horrengatik formazio-beroak substantziak egoera standardean daudenean definitzen dira, solidoentzat eta likidoentzat egoera standarda substantzia horien egoera delarik atmosfera batetako presiopean eta giro--tenperaturan (25°C-tan). Gasentzat atmosfera batetako balioa hartzen da egoera standardtzat. Erreakzioan parte hartzen duten substantziak, denak egoera standardean badaude, erreakzioari dagokion entalpia-aldaketa ΔH^o delakoaz adierazten da.

Formazio-bero standardaren adibidea hauxe izan daiteke:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^o_{298\ K} = -\ 94{,}05 \text{ kcal}$$

Erreakzioa anhidrido karbonikoaren formazio-erreakzioa da eta bertan karbonoa grafitoa da, berau baita karbonoaren erarik egonkorrena 25°C-tan eta 1 atm-ko presiopean.

Bai oxigenoa bai anhidrido karbonikoa 1 atm-ko presiopean daude. Anhidrido karbonikoaren formazio-bero standarda 25°C-tan eta atmosfera batetako presiopean -94,05 kcal/mol dela esaten da. 8.1 taulan zenbait konposaturen formazio-bero standardak daude 25°C-tan.

8.1 TAULA

Formazio-bero standardak 25°C-tan kcal/mol-etan

konposatu ez-organikoak

Substantzia	ΔH^0	Substantzia	ΔH^0	Substantzia	ΔH^0
HF (g)	- 64,5	N_2O (g)	19,7	HgO (s)	- 21,6
HCl (g)	- 22,06	NO (g)	21,6	FeO (s)	- 64,3
HBr (g)	- 8,6	NO_2 (g)	8,0	Fe_2O_3 (s)	- 195
HI (g)	5,9	H_2SO_4 (l)	- 194	Al_2O_3 (s)	- 380
H_2O (l)	- 68,32	HNO_3 (l)	- 42	$NaCl$ (s)	- 98,3
H_2S (g)	- 5,3	Na_2O (s)	- 99	KCl (s)	- 104,3
NH_3 (g)	- 11,03	K_2O (s)	- 86	$AgCl$ (s)	- 30,3
SO_2 (g)	- 70,9	$NaOH$ (s)	- 102	Hg_2Cl_2(s)	- 62
SO_3 (s)	- 94,4	KOH (s)	- 102	Na_2SO_4 (s)	- 330
CO (g)	- 26,42	CuO (s)	- 38,5	K_2SO_4 (s)	- 343
CO_2 (s)	- 94,05	Ag_2O (s)	- 7,0	$PbSO_4$ (s)	- 219

Konposatu organikoak

Substantzia	ΔH^0	Substantzia	ΔH^0
Metanoa (g), CH_4	- 17,89	Metanola (g), CH_3OH	- 48,1
Etanoa (g), C_2H_6	- 20,24	Metanola (l), "	- 57,0
Propanoa (g), C_3H_8	- 24,82	Etanola (g), C_2H_5OH	- 56,3
Etilenoa (g), C_2H_4	12,56	Etanola (l), "	- 66,4
Propilenoa (g), C_3H_6	4,96	Fenola (s), C_6H_5OH	- 38,4
Azetilenoa (g), C_2H_2	54,23	Anilina (l), $C_6H_5NH_2$	-7,3
Bentzenoa (l), C_6H_6	11,7	Urea (s), $CO(NH_2)_2$	- 79,4
Ziklohexanoa (l), C_6H_{12}	- 14,8	Az. bentzoikoa	- 93,2
Naftalenoa (s), $C_{10}H_8$	14,4	Sakarosa (s) $C_{12}H_{22}O_{11}$	- 533,4

Oso erlazio erraza eta egokia dago erreakzio baten bero-trukaketaren eta bertan parte hartzen duten substantzien formazio-beroen artean. Nola azterketa termokimikoetan ez den inoiz substantzien entalpia absolutuak lortzen eta bai substantzien arteko ezberdintasuna edo substantzia batetako bi faseen arteko aldea, ez dago inongo eragozpenik, nahi izanez gero, edozein erreferentziazko entalpia hartu eta horiekiko besteen entalpiak lortu. Horrela bada, hauxe da normalean onartzen den hitzarmena: *Elementu guztien entalpiak egoera standardean zero dira edozein tenperaturatan.* Adibidez, hidrogeno gaseoso molekularraren (diatomikoa) entalpia eta sodio solido monoatomikoarena zero dira. Beraz, konposatu baten formazio-entalpia bere entalpia izango da ken konposatu hori formatzeko behar diren elementuen entalpiak egoera standardean; baina nola hauek, definizoz, zero diren konposatuen formazio-entalpiak konposatuon entalpiak izango dira besterik gabe.

Horrela lortutako entalpion bidez, beraz, erraz lor daiteke edozein erreakziori dagokion erreakzio-beroa. Adibidez, erreakzio honen:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(l)$$

erreakzio-entalpia hauxe izango da:

$$\Delta H = 2\left(\Delta H^0\right)_{H_2O(l)} + \left(\Delta H^0\right)_{CO_2(g)} - 2\left(\Delta H^0\right)_{O_2(g)} - \left(\Delta H^0\right)_{CH_4(g)}$$

Baina oxigeno gaeoso diatomikoaren formazio-entalpia standarda nola zero den eta besteak tabulatuta dauden:

$$\Delta H = 2x(-68{,}32) + (-94{,}05) - (-17{,}89) = -212 \text{ kcal}$$

8.6.- Errekuntz beroa

Karbono eta hidrogenoa, eta batzutan oxigenoa ere bai, dituzten konposatu organikoak oxigeno gaseosotan erre daitezke, produktu moduan anhidrido karbonikoa eta ura, besterik ez, emateko. *Mol bat konposatu erretzerakoan, tenperatura jakin batetan eta atmosfera batetako presiopean, askatzen den beroari errekuntz beroa esaten zaio.* Aurreko sailean emandako balioen bidez, adibidez, metanoaren errekuntz beroa 25°C-tan - 212,80

kcal/mol dela kalkula daiteke. Solidoen eta likidoen errekuntz beroak bolumen konstantean neurtzen dira jeneralean, bonba kalorimetrikoan deritzon tresna batetan; honelaxe lortutako balioak Q_P kalkulatzeko erabil daitezke 8.2 sailean ikusi dugun bideari jarraikiz. 8.2 taulan zenbait konposatu organikoren errekuntz beroak ematen dira. Datuok formazio-beroak eta erreakzio-beroak lortzeko erabil daitezke.

8.2 TAULA

Errekuntz beroak 25°C-tan kcal/mol-etan

Substantzia	ΔH	Substantzia	ΔH
Metanoa (*g*), CH_4	-212,8	Bentzenoa (*l*), C_6H_6	- 781,0
Etanoa (*g*), C_2H_6	- 372,8	Toluenoa (*l*), C_7H_8	-934,5
Propanoa (*g*), C_3H_8	- 530,6	Xilenoa (*l*), C_8H_{10}	- 1088
n-butanoa (*g*), C_4H_{10}	- 688,0	Az. bentzoikoa (*l*)	- 771,4
n-pentanoa (*l*), C_5H_{12}	- 838,7	Fenola (*s*), C_6H_5OH	- 732,0
n-hexanoa (*l*), C_6H_{14}	- 995,0	Naftalenoa (*s*), $C_{10}H_8$	-1228,2
Etilenoa (*g*), C_2H_4	-337,3	Sakarosa (*s*) $C_{12}H_{22}O_{11}$	- 1348,9
1,3-butadienoa (*g*) C_4H_8	- 607,8	Urea (*s*), $CO(NH_2)_2$	- 151,5
Metanola (*l*), CH_3OH	-173,6	Etil azetatoa (*l*)	- 538,0
Etanola (*l*), C_2H_5OH	-326,7	Anilina (*l*), $C_6H_5NH_2$	-811,9

8.7.- Hidrogenatze-beroa

Zenbait kasutan mol bat konposatu ez-aseturen hidrogenatzeari dagokion entalpia--aldaketa lortu izan da. Emaitzak interesgarriak dira zenbait helburu teorikotarako, baina formazio-beroak eta errekuntz beroak lortzeko ere erabil daitezke. Hidrogenatze- erreakzio baten adibidea:

$$C_3H_6(g) + H_2(g) \rightarrow C_3H_8(g) \qquad \Delta H = -29{,}6 \text{ kcal}$$

8.8.- Fase-aldaketak

Likido baten lurrintzea, solidoen fusioa edo sublimazioa, egitura kristalino batetik besterako transtsizioa bezalako fase-aldaketei beti dagokie entalpia-aldaketa bat. Bero--trukaketa hauei sarri bero sorrak deritze: Lurrintze-bero sorra, sublimatze-bero sorra, etab., orain joera "sorra" kentzearena bada ere. Magnitude hauek bi faseek dituzten entalpien arteko diferentzia ematen dute masa-unitateko (g-ko edo mol-eko gehienetan). Honela bada ur-lurrinaren gramo baten entalpia 100°C-tan handiagoa da ur likidoaren gramo baten entalpia baino tenperatura berdinean, 539,4 cal-tako aldean. Beraz, uraren lurrintze-beroa 100°C-tan eta atmosfera batetako presiopean 539,4 cal/g dela esaten da eta bero-kantitate hori eman beharko zaio gramo bat ur likidori lurrin egoerara pasa dadin. Beste bero-trukaketa guztiak bezala bero sorrak ere tenperaturaren menpe daude; horrela bada, 25°C-tan uraren lurrintze-beroa 583,6 cal/g da 0,0313 atm-tako presiopean. Termodinamikan oso normalak dira lurrintze eta fusio-beroak eta dagozkien erreakzioak; uraren kasuan adibidez, hauexek dira:

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H_{273\,K} = 1{,}438 \text{ kcal/mol}$$

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g,\ 1\ atm) \qquad \Delta H_{273\,K} = 9{,}717 \text{ kcal/mol}$$

Entalpia-aldaketa hauek fase-aldaketak aztertzerakoan batez ere erabiltzen badira ere, guk hemen arazo termokimikoei aplikatuko diegu. Adibidez, erreakzio batetan parte hartzen duten substantziak normalak ez diren egoeretan ageri direnean, orduantxe izaten dute entalpia hauek aplikazioa. Adibide bat ikusiko dugu: Ur likidoaren formazio-bero standarda 25°C-tan - 68,32 kcal/mol da, hau da:

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) \qquad \Delta H^0_{298K} = -68{,}32 \text{ kcal}$$

Eman dezagun ur-lurrinaren formazio-bero standarda jakin nahi dugula emandako goiko tenperaturan. Horretarako fase aldaketari dagokion erreakzioa idatzi baino ez dugu:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g,\ 1\ \text{atm}) \qquad \Delta H_{298\,K} = 10{,}514 \text{ kcal}$$

Batuketa eginez gero:

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \quad \rightarrow \quad H_2O(g,1 \text{ atm}) \qquad \Delta H^0_{298K} = -57{,}80 \text{ kcal}$$

nahi genuena lortu dugu, alegia.

Substantzia baten egitura kristalinoaren aldaketa gertatzen denean ere entalpia--aldaketa izan ohi da. Substantzia baten bi egituren erreakzioen balioak baditugu erraz kalkulatu ahal izango da trantsizio-beroa. Adibidez: Karbonoaren bi forma alotropikoen, diamantearena eta grafitoarena, alegia, errekuntz beroak - 94,50 eta - 94,05 kcal/at.g dira 25ºC-tan. Erreakzioak, beraz:

$$C(\text{diamantea}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_{298\,K} = -\ 94{,}50 \text{ kcal}$$

$$C(\text{grafitoa}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_{298\,K} = -\ 94{,}05 \text{ kcal}$$

Erreakzioen arteko kendura eginez gero:

$$C(\text{diamantea}) \rightarrow C(\text{grafitoa}) \qquad \Delta H_{298\,K} = -\ 0{,}45 \text{ kcal}$$

Trantsizioari dagokion bero-trukaketa lortu dugu 25ºC-tan. Kasu honetan prozesua exotermikoa da.

8.9.- Tenperaturaren eragina erreakzio-beroan: Kirchhoff-en ekuazioa.

Oso erraz lor daiteke erreakzio-beroaren aldaketa tenperaturarekin ematen duen espresioa. Horrela bada, H_S substantzia erreakzionatzaileen entalpia totala bada eta H_P produktuen entalpia totala biak tenperatura berdinean, orduan erreakzioari dagokion entalpia-aldaketa honelaxe adieraziko da:

$$\Delta H = H_P - H_S \qquad (8.17)$$

Tenperaturarekiko deribatuz:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H_P}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H_S}{\partial T}\right)_P \qquad (8.18)$$

Baina (7.11) ekuazioaren arabera $(\partial H/\partial T)_P = c_P$ da. Beraz:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = C_P^P - C_P^S \qquad (8.19)$$

$C_P{}^P$ eta $C_P{}^S$ produktuen eta erreaktiboen bero-ahalmenak presio konstantean izanik. Bigarren atalak, beraz, sistemak jasaten duen bero-ahalmenaren aldaketa ematen duenez horrelaxe ere idatzi ahal izango da (8.19) ekuazioa:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P \qquad (8.20)$$

Eta honi esaten zaio, hain zuzen ere, Kirchhoff-en ekuazioa. Ekuazio hau Kirchhoff-ek 1858.ean eman aurretik Person-ek emana zuen 1851.ean definizio eran: *Erreakzio-beroaren aldaketa tenperaturarekin presio konstantean erreakzioari dagokion bero-ahalmenaren aldaketa da.*

Honelako erreakzio orokorra badaukagu:

$$\alpha A + \beta B + \gamma C \;..... \;\text{----------}\; \mu M + \nu N + \pi P \;...$$

Honelaxe adieraziko da ΔC_P:

$$\Delta C_P = \mu c_P^M + \nu c_P^N + ... - \left(\alpha c_P^A + \beta c_P^B + ...\right) \qquad (8.21)$$

Orain c_P guztiak bero espezifiko molarrak izango dira eta bere unitateak cal/mol.grado; μ, ν, α, β... mol-kopuruak direlarik.

Erreakzio-beroa tenperatura batetan, T_2 adibidez, jakiteko beste erreakzio-bero bat jakitea, T_1 tenperaturan adibidez, suposatzen du eta honek, era berean, Kirchhoff-en ekuazioa integratzea suposatzen du:

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C_P) dT \qquad (8.22)$$

$\Delta H(T_2)$ eta $\Delta H(T_1)$ erreakzio-beroak dira T_2 eta T_1 tenperaturetan. Jeneralean integrazioa egiteko momentuan ΔC_P (8.21) ekuazioaren arabera idatziko da eta bero espezifiko molarrak tenperaturaren funtzioan espresio hauen arabera:

$$\begin{aligned} c_P^M &= \alpha_M + \beta_M T + \gamma_M T^2 + \ldots.. \\ c_P^N &= \alpha_N + \beta_N T + \gamma_N T^2 + \ldots.. \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ c_P^A &= \alpha_A + \beta_A T + \gamma_A T^2 + \ldots.. \\ c_P^B &= \alpha_B + \beta_B T + \gamma_B T^2 + \ldots.. \end{aligned} \qquad (8.23)$$

α_M, β_M.... tabulatuta dauden konstanteak dira.

9. BIGARREN PRINTZIPIOA: DEFINIZIOAK ETA *CARNOT*-EN ZIKLOA

Sarrera

Termodinamikaren Bigarren Pintzipioak duen interesik handiena gai dela da prozesu baten norantza aurresateko. Lehenengo Printzipioak prozesuan parte hartzen duten energia- moeta guztien artean baliokidetasuna dagoela esaten du, besterik gabe; baina ez du ezer esaten prozesuen norantzari buruz. Orohar, Bigarren Printzipioak erantzuna emango digu, prozesu konkreto bat berez gertatuko den ala ez. Adibide moduan, Lehenengo Printzipioarentzat 60°*C*-tan dagoen burdinazko barra baten erdia 30°*C*-tara hotz daiteke berez, bestea 90°*C*-tara bero daitekeen bitartean, eta jartzen duen baldintza bakarra hauxe da: Erdi batek hartzen duen beroa besteak askatu behar duela. Lehen Printzipioarentzat, beraz, prozesu hori gerta daitekeen prozesua da. Baina esperimentalki badakigu prozesu hori ezinezkoa dela berez gertatzea; baina bai alderantzizkoa, hots, tenperatura ezberdinetan dauden barraren bi alderdiek tenperatura berdinera jotzen dutela. Termodinamikaren Bigarren Printzipioak hutsune hau betetzera etorriko da.

Bigarren Printzipioaren definizio batek lana ⇔ beroa trukatzean du oinarria eta, horrela, bigarren printzipioarentzat sistema baten gainean egiten den lana bero bihur daiteke oso-osorik baina ez alderantziz, hau da, sistema bati ematen zaion beroa ezin da oso-osorik lana egiteko erabili, sistemaren egoera aldatzeke. Adibidez: Bi harri elkarrekin igurtziz gero itsaspean, egiten ari garen lana bero bihurtzen da oso-osorik eta hori horrela da arrazoi bategatik, alegia, sortzen den beroak, lehen urrats batetan, harriaren tenperatura igoko duelako, baina nola bero-iturri baten barruan (itsasoan) dagoen, tenperaturak aurki hartuko du hasierako tenperatura, hau da, sistemak bere hasierako egoerara bueltatuko da (ziklo bat egin du). Harriaren barne-energia ez da aldatu eta beste horrenbeste esan daiteke itsasoaz. Lehen printzipioaren arabera, beraz, egin den lana oso-osorik bihurtu da bero: $W = Q$

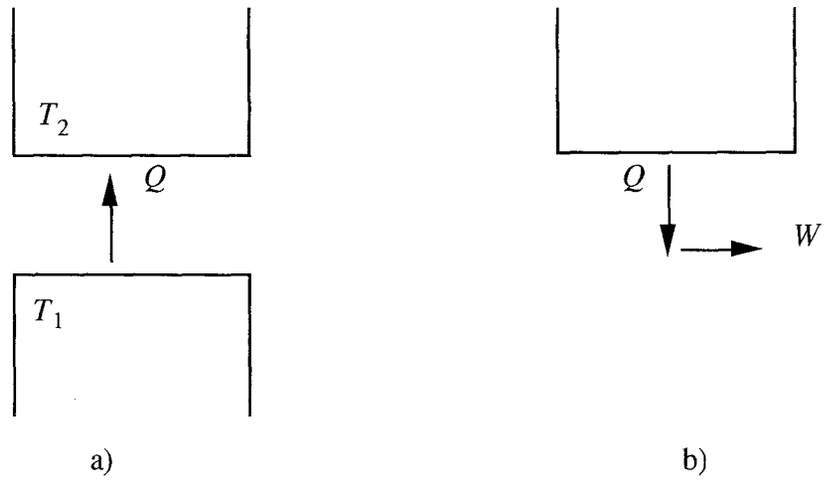
Alderantzizko prozesua, hau da, prozesu zikliko batetan beroa oso-osorik lan bihurtuko den ikusteko gas ideal baten espantsio isotermikoa aztertuko dugu. Dakigunez, espantsio isotermikoan barne-energiaren aldaketa zero da. Beraz nahikoa izango da gasari beroa ematea oso-osorik lan bihur dadin; baina (garrantzi handikoa da esan behar duguna) gasa egoera ezberdinetatik pasatzen da (bolumen ezberdinak adibidez) eta ez da inoiz, prozesua horrela segituz gero, hasierako egoerara bueltatuko. Beraz, prozesu ziklikorik ez dago, bertan beroa oso-osorik lan bihurtzen dena; prozesu ez-ziklikoak bai, noski.

Esandakoa beste modu batetara adieraz daiteke: Prozesu naturalak ez dira itzulgarriak. Horrela bada, bueltaka ari den gurpil bat, marruskaduraren eraginez, geratu egin daiteke energia zinetikoa bero bihurtuz, baina ez da nahikoa gurpila berotzea bueltaka has dadin.

Beraz, prozesu baten norantza prozesu ziklikoetan gerta daitekeen bero ⇔ lan trukatzea oinarri harturik azal badaiteke ere, badago beste modu bat prozesuen norantza azaltzeko: Entropiaren bidez. Entropia, horren arabera, egoera-funtzioa izango litzateke, barne-energia, entalpia edo bolumena bezalakoak, baina berezitasun batekin, alegia, bere aldaketa (gorantz ala beherantz) mugatuta dagoela prozesuaren arabera. Clausius-en esanetara sistema isolatu baten entropia ez da inoiz txikiagoa egingo prozesu naturaletan, hots, prozesu itzulezinetan. Prozesu bat gerta dadin, beraz, sistema baten entropiak handiagoa egin behar du; entropiak, horren arabera, sistema isolatuetan balio maximora joko du denbora pasatu ahalean. Maximora iritsitakoan prozesua geratu egingo da eta sistema orekan dagoela esaten da; hortik aurrera sistema isolatuaren entropiak ez du aldaketarik jasango.

9.1.- Clausius eta Planck-en enuntziatuak Bigarren Printzipioarentzat

Bi enuntziatu hauek zikloetan gertatzen den bero ⇔ lan trukaketan dute oinarria. Clausius-en esanetan, ezin da prozesu ziklikorik gertatu, emaitza bakarra delarik beroa hartu bero-iturri batetik eta beroago dagoen beste iturri batera eraman. Planck-en esanetara, prozesu ziklikoetan ezinezkoa da beroa oso-osorik lan bihurtu. Bi enuntziatuok 9.1 irudian ikus daitezke.

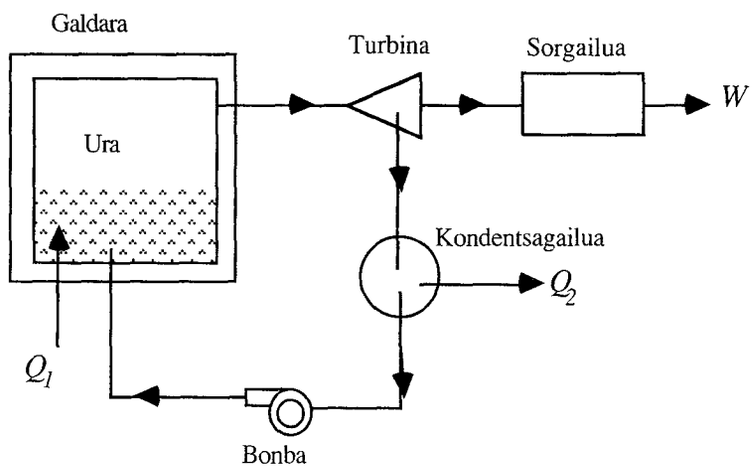


9.1 irudia

a) Clausius-en enuntziatuaren aurka doan prozesua $T_1 < T_2$ delarik

b)Planck-en enuntziatuaren aurka doan prozesua

9.2 irudian makina termiko baten irudi eskematikoa ikus daiteke. Galdaran dagoen sistemari, ura alegia, beroa ematen zaio Q_1 kantitatean. Horri ezker lurrindu egiten da eta turbinara pasa. Turbinak, sorgailu batez konektatuta dagoenez, W lana egingo du. Lurrina, zikloa bete ahal izan dadin, bero-trukagailu batetara pasarazten da likido bihur dadin; prozesu honetan sistemak Q_2 beroa askatuko du. Zikloa itxita geratuko da, ura berriz ere galdaran sartutakoan. Ikus behar-beharrezkoa dela Q_2 beroaren galera, zikloa ixteko. Honek beroa lan oso-osorik ezin bihurtzea dakar ondorio. Sistemaren barne--energiaren aldaketa prozesu osoan zero izango da, prozesua ziklikoa da eta.

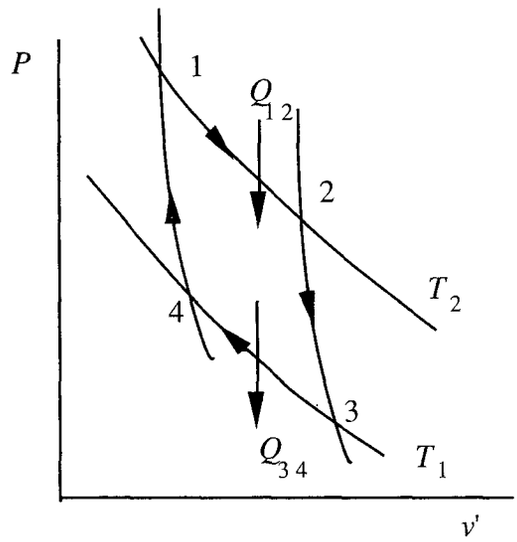


9.2 irudia Makina termiko baten irudi eskematikoa.

9.2.- Carnot-en zikloa segitzen duen makina

Edozein makinak zikloka egiten du lan beti, zikloak makinaren arabera ezberdinak izaki; horrela, Stirling-en zikloa segitzen duten makinak ditugu, Joule-ren zikloa segitzen dutenak, Sargent-ena, Rankine-rena, Otto-rena, etab. Denek dute, itzulagarriki lan egiten badute, aurki ikusiko dugun bezalaxe, etekin berdina tenperatura berdineko bero-iturriak erabiltzen badituzte. Sail honetan Carnot-en zikloa aztertuko dugu eta ziklo hori segitzen duten makina itzulgarrien etekina lortuko.

Carnot-en zikloa 9.2 irudian ikus daiteke P/v diagrama batetan. BAT egoera bada abiapuntua zikloan, lehenengo urratsa, BI egoeraraino, prozesu isotermikoa da T_2 tenperaturan. Bigarren pausua, BI egoeratik HIRU egoeraraino, adiabatikoa da. Hirugarrren urratsa isotermikoa da T_1 tenperaturan eta azkenik, zikloa burutzen duena ($4 \rightarrow 1$), adiabatikoa. Beraz, Carnot-en zikloa bi adiabatikoz eta bi isotermaz adieraz daiteke.



9.3 irudia Carnot-en zikloa P/v diagraman.

Makina termiko hipotetiko honetan gas ideal bat erabiliko dugu sistema moduan eta makinako barruko guztiak inongo marruskadurarik eta galerarik gabe mugitzen direla suposatuko dugu. Gainera, T_2 tenperatura T_1 tenperatura baino altuagoa dela emango dugu. Goazen ikustera orain zikloko urrats bakoitzean egindako lana eta bero-trukatzeak zein diren:

1 → 2 urratsean.

v_1 bolumen molarra eta P_1 presiopean dagoen gasa isotermikoki (T_2) eta itzulgarriki espanditzen da P_2 presioraino, bolumena bigarren egoeran v_2 izanik. Nola gas ideal baten espantsio isotermiko baten aurrean gauden barne-energiaren aldaketa zero izango da eta $Q_{12} = W_{12}$.

Beraz:

$$Q_{12} = W_{12} = \int_{v_1}^{v_2} P dv = RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1} \qquad (9.1)$$

2 →3 urratsa

Prozesu hau adiabatikoa da eta itzulgarria eta horregatik $Q_{23} = 0$ izango da. Gainera:

$$T_2 v_2^{\gamma-1} = T_1 v_3^{\gamma-1} \qquad (9.2)$$

3 →4 urratsa

Prozesu hau, berriz ere isotermikoa da eta gorago bezala:

$$Q_{34} = W_{34} = \int_{v_3}^{v_4} P dv = RT_1 \ln \frac{v_4}{v_3} \qquad (9.3)$$

4 →1 urratsa

Besterik gabe eta gorakoak ikusirik, hauxe idatz daiteke prozesu adiabatiko honentzat:

$$T_1 v_4^{\gamma-1} = T_2 v_1^{\gamma-1} \qquad (9.4)$$

Datu horiekin makina itzulgarri horren etekina lortzeko aukeran gaude; horrela definituz gero etekina:

$$\eta = \frac{\text{ziklo osoan egindako lana}}{\text{ziklo osoan absorbatutako beroa}}$$

Lehen Printzipioaren arabera, ziklo osoan: $Q_{12} + Q_{34} = W$. Ordezkatuz eta ordenatuz:

$$\eta = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}} \tag{9.5}$$

Ordezkatuz:

$$\eta = 1 + \frac{RT_1 \ln \frac{v_4}{v_3}}{RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1}} \tag{9.6}$$

Ekuazio honetatik eta kontutan izanik (9.2) eta (9.4) ekuazioak:

$$\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{v_3}{v_4}\right)^{\gamma-1} \tag{9.7}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \tag{9.8}$$

Beraz, Carnot-en zikloa segitzen duen makina itzulgarri baten etekina bi bero--iturrien tenperaturen menpe dago bakar-bakarrik. Beraz, bi bero-iturrien artean lan egiten duten makina itzulgarri guztien etekina beti berdina da, (9.8) ekuazioaren bidez emana datorrena.

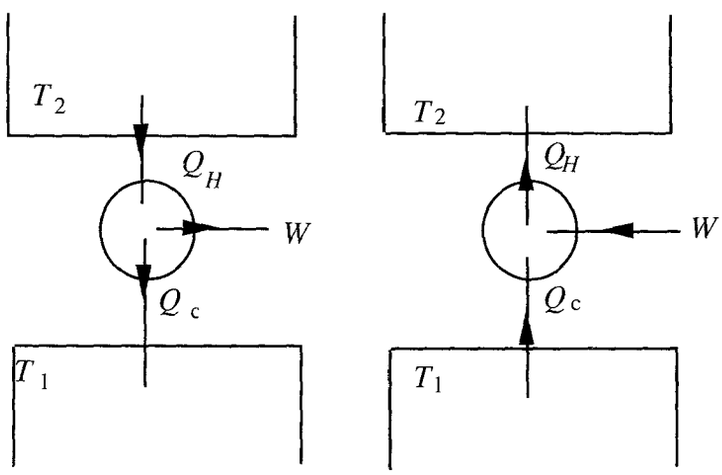
Carnot-en zikloa, esan dugun norantzan segitu beharrean alderantzizko zikloa segitzen duen makina onartzen badugu, beroa tenperatura baxuko bero-iturritik tenperatura altuko bero-iturrira pasatuko litzateke eta horretarako lana egin behar litzateke sistemaren gainean. Kasu honetan makina hoztailea edukiko dugu. Zikloan parte hartzen duten parametroak hauexek izanik:

Q_C sistemak tenperatura baxuko bero-iturritik hartzen duen beroa.
Q_H sitemak tenperatura altuko bero-iturrira emandako beroa.
W sistemaren gainean egindako lana.

Makina hoztailearen efizientzia honelaxe definitzen da:

$$\omega = -\frac{Q_c}{W} = -\frac{Q_c}{Q_H + Q_c} \qquad (9.9)$$

9.3 irudian makina termiko eta hoztaileen irudi eskematikoak ikus daitezke.



9.4 irudia Makina termiko eta hoztaileen irudi eskematikoak $T_2 > T_1$ izanik

Makina hauen funtzionamendua Clausius-en eta Planck-Kelvin-en enuntziatuen islada dira. Clausius-en enuntzitua makina hoztaileekin erlazionatuta dago, $W = 0$ izanik ezin da eta, beroa T_1 tenperaturan dagoen bero-iturritik T_2 tenperaturan dagoen bero--iturrira pasatu. Planck-Kelvin-en enuntziatua, berriz, makina termikoekin erlazionatuta dago, ezin baita Q_H beroa oso-osorik lan bihurtu, hau da, makinak ezin du funtzionatu $Q_C = 0$ izanik; beste modu batera esanda, makinak ezin du funtzionatu bero-iturri bakarrarekin.

9.3.- Carnot-en teorema

Makina termikoen, hau da, beroa lan bihurtzeko makinen etekinaren arazoarekin erlazionatuta dagoen aurkikunde inportante bat Carnot-ek egin zuen 1824.ean. Honek enuntziatutako printzipioa Termodinamikaren Bigarren Printzipiotik atera daiteke eta hauxe dio: Bi tenperatura berdinen artean lan egiten duten makina termikoen etekinak, era itzulgarri batez lan egiten dutenean, berdinak dira beti. Beste modu batera esanda,

itzulgarriki lan egiten duten makinen etekina ez da makina osatzen duten substantzien menpe, bero-iturrien tenperaturen menpe baizik. Nahi ez izanda ere, etekin hau makinetan lor daitekeen handiena dela frogatuko dugu.

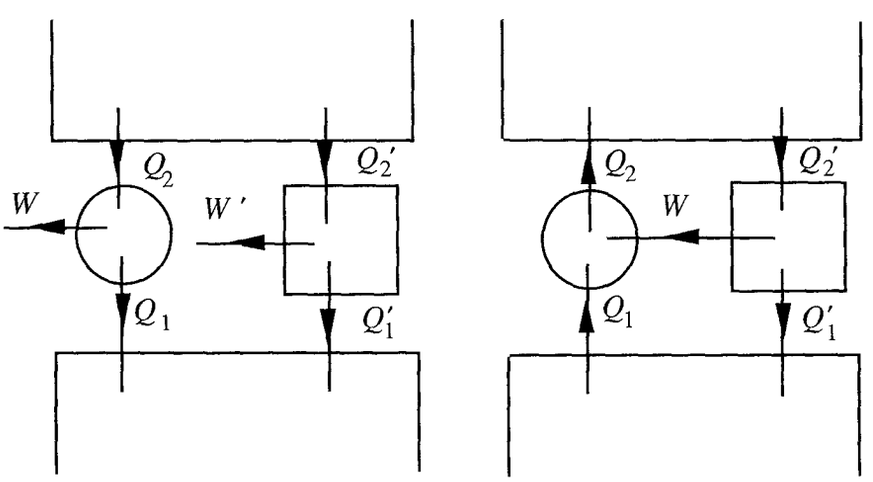
Carnot-en teorema frogatzeko bi tenperatura berdinen artean lan egiten duten bi makina, bata itzulgarria eta bestea itzulezina, ditugula emango dugu. Ikus 9.4 irudia.

Nola itzulgarriki lan egiten duen makina baten etekina egon daitekeen handiena den, makina itzulezin batena haren berdina izango da gehien:

$$\eta_{I.E.} \leq \eta_{I.G.} \qquad (9.10)$$

Hau frogatzeko 9.4a irudiko makina itzulgarria, makina termikoa hasieran, makina hoztaile bihurtzen dela suposatuko dugu. Hau horrela egin daiteke makina itzulgarria delako; beraz, $W = W'$ izango da, hots, makina termiko itzulezinak egiten duen lana makina itzulgarri hoztailean erabiltzen da oso-osorik. Carnot-en teorema frogatzeko hau betetzen dela:

$$\frac{W}{Q_2} > \frac{W'}{Q'_2} \qquad (9.11)$$



9.5.- Irudia

a) Bi makina termiko, bata itzulgarria eta bestea itzulezina

b) Makina termiko itzulezina eta makina hoztaile itzulgarria.

demostratuko dugu edo, bestela, beste hau betetzen bada:

$$\frac{W}{Q_2} < \frac{W'}{Q'_2} \tag{9.12}$$

absurdora goazela. Bigarren bidea aukeratuko dugu. (9.12) ekuazioan nola $W = W'$ den:

$$Q_2 > Q'_2 \tag{9.13}$$

Honek tenperatura altuko bero-iturrira bero gehiago sartzen dela esaten du, bertatik irteten dena baino. Beste modu batera idatziz:

$$Q_2 - Q_2' > 0 \tag{9.14}$$

Bestalde, makinek zikloka lan egiten dutelako:

$$Q_2 = W + Q_1 \tag{9.15}$$

$$Q'_2 = W + Q'_1 \tag{9.16}$$

Erraz atera daiteke:

$$Q_1 - Q'_1 > 0 \tag{9.17}$$

Tenperatura baxuko bero-iturritik irteten duen beroa gehiago da sartzen dena baino.

(9.14) ekuazioak y' bero-kantitatea sartzen dela tenperatura altuko bero-iturrian esaten du:

$$y' = Q_2 - Q_2' \tag{9.18}$$

(9.17) ekuazioak, berriz, y bero-kantitatea irteten dela tenperatura baxuko bero--iturritik esaten digu:

$$y = Q_1 - Q'_1 \tag{9.19}$$

Baina (9.15) eta (9.16) ekuazioak ere kontutan hartzen baditugu, erraz frogatu daiteke $y = y'$ dela. Beraz, eta bukatzeko, bi makinen ondorio bakarra beroa ($y = y'$) pasatzea da tenperatura baxuko bero-iturritik tenperatura altuko bero-iturrira. Hau Clausius-en enuntziatuaren kontra doa eta (9.12) ekuazioa gaizki dagoela onartu beharko da eta, ondorioz, (9.10) ekuazioa dela zuzen dagoena esango dugu. Hots, makina itzulgarri baten etekina lor daitekeen etekinik handiena da.

9.4.- Tenperatura-eskala termodinamikoa

Makina itzulgarrien etekina oinarri erabiltzea tenperatura-eskala berri bat definitzeko William Thomson-ek proposatu zuen lehenengo aldiz 1848.ean. Eman dezagun, horretarako, zenbait makina itzulgarri ditugula bi bero-iturriren artean lana egiten. Denen etekinak, makinak itzulgarriak direnez, berdinak dira eta bi bero-iturrien tenperaturen menpe egongo dira. Honek aukera ematen digu tenperatura-eskala berezi bat, tenperatura-eskala termodinamikoa deritzona, definitzeko. Beraz, makina itzulgarri baten etekina honelaxe idatz daiteke matematikoki:

$$\eta = f(\theta_1, \theta_2) \tag{9.20}$$

θ_1 eta θ_2 bi bero-iturrien tenperatura termodinamikoak izanik. Etekina eta bi tenperaturak eralzionatzen dituen funtzioa lortzeko, hiru bero-iturri, θ_1, θ_2 eta θ_3 tenperaturek definituak, hartuko ditugu. θ_2 eta θ_3 tenperaturen artean lana egiten duten makina itzulgarrien etekina hauxe izango da:

$$\eta_{23} = \frac{Q_3 + Q_2}{Q_3} = 1 + \frac{Q_2}{Q_3} = f(\theta_3, \theta_2) \tag{9.21}$$

Hortik zera dugu:

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(\theta_2, \theta_3) - 1 = \psi(\theta_2, \theta_3) \tag{9.22}$$

Berdin-berdin jokatuz θ_1 eta θ_2 artean eta θ_1 eta θ_3 direlakoen artean:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \psi(\theta_2, \theta_1) \tag{9.23}$$

$$\frac{Q_1}{Q_3} = \psi(\theta_1, \theta_3) \tag{9.24}$$

(9.24) eta (9.22) direlakoen arteko zatiketa eginez gero:

$$\frac{\frac{Q_1}{Q_3}}{\frac{Q_2}{Q_3}} = \frac{\psi(\theta_1, \theta_3)}{f(\theta_2, \theta_3)} = \frac{Q_1}{Q_2} = \psi(\theta_1, \theta_2) \tag{9.25}$$

Erlazio hau betetzen dela kontutan hartuta Ψ funtzioak honelaxe ere idatzi ahal izango dira:

$$\psi(\theta_1, \theta_2) = \frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_2)} \tag{9.26a}$$

$$\psi(\theta_1, \theta_3) = \frac{\varphi(\theta_1)}{\varphi(\theta_3)} \tag{9.26b}$$

$$\psi(\theta_2, \theta_3) = \frac{\varphi(\theta_2)}{\varphi(\theta_3)} \tag{9.26c}$$

Hauekin beti beteko da eta, (9.25) ekuazioa bezalako erlazio bat. Bi edozein tenperaturarentzat, θ_a eta θ_b, jeneralizatuz:

$$\frac{Q_a}{Q_b} = \frac{\varphi(\theta_a)}{\varphi(\theta_b)} \tag{9.27}$$

φ funtzioari buruzko errestrikziorik egin ez dugunez edozein forma matematiko eman dakioke. Adibidez:

$$\frac{Q_a}{Q_b} = -\frac{\theta_a}{\theta_b} \tag{9.28}$$

Zeinu negatiboa θ_a eta θ_b positiboak definitzeko jarri dugu, Q_a eta Q_b direlakoek kontrako zeinua dutelako. Nola etekina honelaxe definituta datorren:

$$\eta = 1 + \frac{Q_a}{Q_b} \tag{9.29}$$

Ordezkatuz:

$$\eta = 1 - \frac{\theta_a}{\theta_b} \tag{9.30}$$

(9.8) ekuazioarekin konparatu besterik ez dago eskala termodinamikoa eta absolutua gauza bera direla frogatzeko. Tenperatura-eskala termodinamikoa eta Kelvin tenperatura beraz, gauza bera dira.

Bero-iturrien tenperaturak θ_v eta θ_h izanik eta kendura, definizioz, θ_v - θ_h = 100, bi ekuazio hauek edukiko ditugu:

$$\frac{Q_v}{Q_h} = -\frac{\theta_v}{\theta_h} = \eta_{vh} - 1 \tag{9.31}$$

$$\theta_v - \theta_h = 100 \tag{9.32}$$

θ_v eta θ_h tenperaturetan dauden bero-iturrien artean lana egiten duen makinaren etekina neurtu besterik ez dago, η_{vh} alegia, θ_v eta θ_h definituta edukitzeko; frogatu dugunez hauexek dira lortutako balioak: 273,16 eta 373,16.

Orduan bero-iturri baten tenperatura, θ_x alegia, jakin nahi badugu makina termiko baten etekina neurtu besterik ez dugu, θ_x eta θ_h tenperaturetan dauden bi bero-iturriren artean lana egiten duenean. Orduan:

$$\eta_{xh} - 1 = -\frac{\theta_x}{\theta_h} \tag{9.33}$$

eta θ_h ezaguna delarik erraz jakin daiteke θ_x.

10. *CLAUSIUS*-EN TEOREMAK. ENTROPIA.

10.1.- Clausius-en teorema edo Clausius-en berdintza

Orain frogatuko dugun berdintzak, Clausius-en berdintza esango diogunak, itzulgarriki gertatzen diren zikloentzat balio du bakarrik. Edozein ziklo har badaiteke ere, gu hemen, nahiz eta gero guztiz jeneraliza daitekeen, Carnot-en zikloari lotuko gatzaizkio. (9.29) eta (9.30) ekuazioetatik erraz atera daitekeen bezala:

$$\frac{Q_a}{T_a} + \frac{Q_b}{T_b} = 0 \qquad (10.1)$$

Q_a, begira 9.4 sailean, T_a tenperaturan dagoen bero-iturri beroenetik makinak hartzen duen beroa izanik; eta Q_b bero-iturri hotzenera, T_b tenperaturan dagoen bero-iturrira hain zuzen, sistemak botatzen duen beroa. Espresioak Carnot-en zikloa egiten duen makina batentzat balio badu ere, zera esan daiteke orokortuz: Bi bero-iturriren artean, itzulgarriki eta ziklikoki lana egiten duen edozein makinarentzat balio duela. Espresioari Clausius-en berdintza esaten zaio.

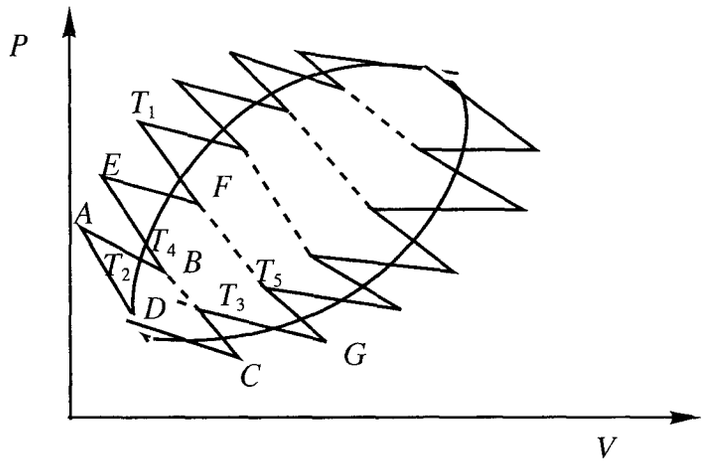
Baina 10.1 irudian ikus daitekeen bezala, edozein ziklo itzulgarri Carnot-en ziklo askoren bidez adieraz daiteke edo, nahi bada, edozein ziklo prozesu isotermiko eta adiabatikoen bidez adieraz daiteke. Hau da, makina batek bi bero-iturriren artean lana egin beharrean, bero-iturri asko erabil dezake. Orduan Clausius-en berdintza honelaxe geratuko da:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \qquad (10.2)$$

Bero-iturrien kopurua infinitoa denean sigma batukarien ordez integrala jarriz:

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \qquad (10.3)$$

Hauxe da, alegia, Clausius-en teoremaren adierazpena, baliagarria ziklo itzulgarrientzat; $d'Q/T$ erlazioari bero erreduzitua esaten zaio. Prozesu itzulgarri eta ziklikoetan, beraz, bero erreduzituen batura zero da beti.



10.1. irudia Edozein ziklo Carnot-en zikloez eratuta dago.

10.2.- Entropiaren definizioa

Eman dezagun A egoeratik B egoerara modu itzulgarri batez (I bideari jarraikiz) pasatu den sistema, berriz ere, beste bide batetik (II bidea) A egoerara bueltatzen dela era itzulgarri batez. Bi prozesu horiek ziklo bat egiten dute eta prozesuak biak itzulgarriak badira Clausius-en berdintza, (10.3) ekuazioa, beteko da. Bi prozesuok kontutan hartuz, honelaxe idatzi ahal izango da Clausius-en berdintza:

$$\oint \left(\frac{d'Q}{T}\right)_{I.G} = \int_{A(I)}^{B} \left(\frac{d'Q}{T}\right)_{I.G.} + \int_{B(II)}^{A} \left(\frac{d'Q}{T}\right)_{I.G.} = 0 \qquad (10.4)$$

I eta II azpiindizeek sistemak segitzen dituen bideak adierazten dituzte. Espresio horretatik:

$$\int_{A(I)}^{B} \left(\frac{d'Q}{T}\right)_{I.G.} = -\int_{B(II)}^{A} \left(\frac{d'Q}{T}\right)_{I.G.} = \int_{A(II)}^{B} \left(\frac{d'Q}{T}\right)_{I.G} \qquad (10.5)$$

Bero erreduzitua, ikusten den bezala, berdina da A-tik B-ra joaterakoan zein nahi den sistemak segitu duen bidea (I ala II). Beraz, bero erreduzitua ez da bidearen menpeko, egoera-funtzioa da eta entropia esango diogu hemendik aurrera, S delakoaz adieraziz. Matematikoki:

$$\int_{A(I)}^{B}\left(\frac{d'Q}{T}\right)_{I.G.} = \int_{A(II)}^{B}\left(\frac{d'Q}{T}\right)_{I.G} = S_B - S_A \qquad (10.6)$$

S_A eta S_B sistemaren entropiak izanik A eta B egoeretan.

Era diferentzial batez idatziz:

$$dS = \left(\frac{d'Q}{T}\right)_{I.G} \qquad (10.7)$$

Sistema batek jasaten duen *entropia-aldaketa*, beraz, *bero erreduzituearen berdina* da sistemak jasaten duen *prozesua itzulgarria denean.*

Kasu partikular moduan sistema isolatu batek prozesu itzulgarri batetan jasaten duen entropia-aldaketa ikusiko dugu. Orduan $d'Q = 0$ izango da eta, ondorioz, $dS = 0$. Hau da, *sistema isolatu* batek *prozesu itzulgarri* batetan jasaten duen *entropia-aldaketa zero* da.

10.3.- Entropia-aldaketa prozesu itzulezinetan

Entropia, frogatu dugun bezala, egoera-funtzioa da; beraz, bere aldaketa ez da bidearen menpe egongo, hots, entropia-aldaketa bi egoera konkretoren artean beti berdina izango da, batetik bestera joateko erabili den bidea itzulgarria ala itzulezina izan. Prozesu itzulezinetan gertatzen den entropia-aldaketa, prozesu itzulgarrian gertatuko litzatekeen entropia-aldaketa kalkulatzen jakingo genuke. Garrantzi handikoa da hasierako eta bukaerako egoerak finkatuta edukitzea, esandakoak baliogarritasuna eduki dezan.

Adibide moduan, eman dezagun gas ideal baten espantsio isotermiko eta itzulezinean gertatzen den entropia-aldaketa kalkulatu nahi dugula, gasa A egoeratik (v_1, T eta P_1 aldagaiek definitua) B egoerara (v_2, T eta P_2 aldagaiek definitua) pasatzen denean.

Ez dago inongo zalantzarik: A egoeraren entropia S_1 da eta B egoerarena S_2; beraz, aldaketa $S_2 - S_1$ izango da, zein nahi izan sistemak segitu duen bidea. Prozesu itzulgarrietan badakigu $dS = d'Q/T$ dela, eta horrengatik aukeratzen dugu entropia-aldaketa kalkulatzeko prozesu itzulgarri bat. Bestalde Lehen Printzipioaren arabera: $\Delta U = Q - W$. Gas ideal batentzat $\Delta U = 0$ da prozesu isotermikoetan (gu ikusten ari garen kasua). Beraz: $d'Q = d'W = P\,dv$. Ordezkatuz entropiaren formulan:

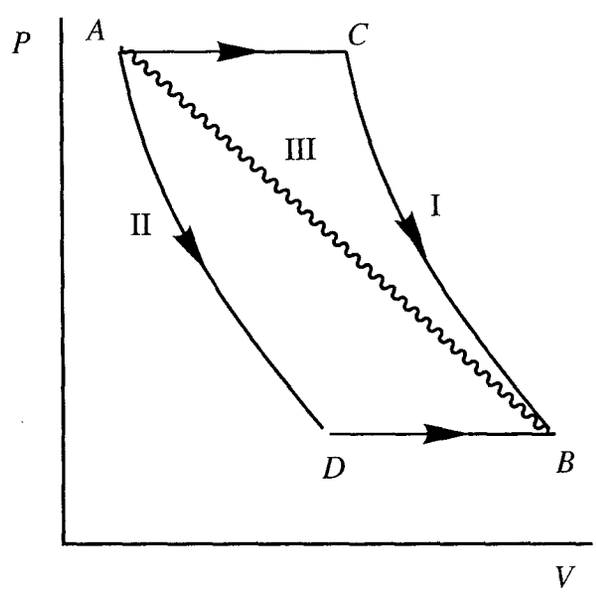
$$dS = \frac{Pdv}{T} = R\frac{dv}{v} \qquad (10.8)$$

Integratuz:

$$S_2 - S_1 = R \ln (v_2/v_1) \qquad (10.9)$$

Eta hauxe izango da *beti* gas idealak jasango duen entropia-aldaketa A-tik B-ra joaterakoan. Gas idealen espantsio isotermikoetan, era berean, entropiaren handiago egite bat gertatzen da. Konpresio isotermiko batetan, ostera, entropiaren txikiago egite bat gertatuko litzateke.

Bigarren adibide, espantsio adiabatiko itzulezin batetan gas idealek jasaten duten entropia-aldaketa kalkulatuko dugu. Eman dezagun, ikus 10.2 irudia, gas idealak A egoeratik (v_A, T_A, P_A aldagaiek deskribatua) B egoerara (v_B, T_B, P_B aldagaiek definitua) eboluzionatzen duela adiabatikoki eta modu itzulezinean (III bidea).



10.2. irudia A egoeratik B egoerara sistema batek segi ditzakeen hiru bide:
I Itzulgarria: ACB
II Itzulgarria: ADB
III Itzulezina.

Baina, hori bai, badago bide itzulgarririk, adiabatikoak ez direnak, A-tik B-ra joateko. 10.2 irudian horietariko bi ikus daitezke: I eta II. Zein nahi izan hartzen den bidea entropia-aldaketa beti berdina izango da. Hori horrela izanik S_B - S_A kalkulatzeko I bide itzulgarria aukera dezakegu. Bide hori bitan banatuta dago, bata isobarikoa (AC) eta bestea adiabatikoa (CB). Alderdi isobarikoarentzat hauxe izango da entropia-aldaketa:

$$S_C - S_A = \int_A^C \frac{d'Q}{T} \tag{10.10}$$

Prozesua isobarikoa da eta $dU = d'Q - d'W$. Beraz:

$$S_C - S_A = \int_A^C c_v \frac{dT}{T} + \int_A^C R \frac{dv}{v} \tag{10.11}$$

Integratuz eta ordenatuz:

$$S_C - S_A = \ln\left\{\left(\frac{T_C}{T_A}\right)^{C_v}\left(\frac{v_C}{v_A}\right)^{R}\right\} \tag{10.12}$$

Prozesuaren bigarren alderdia adiabatikoa denez:

$$S_B - S_C = 0 \tag{10.13}$$

Entropia-aldaketa osoa:

$$S_B - S_A = S_C - S_A + S_B - S_C = \ln\left\{\left(\frac{T_C}{T_A}\right)^{C_v}\left(\frac{v_C}{v_A}\right)^{R}\right\} \tag{10.14}$$

$C \rightarrow B$ prozesua itzulgarria eta adiabatikoa denez:

$$T_C v_C^{\gamma-1} = T_B v_B^{\gamma-1} \tag{10.15}$$

Edo, berdin dena:

$$T_C^{C_v} v_C^{R} = T_B^{C_v} v_B^{R} \tag{10.16}$$

(10.14) ekuazioan ordezkatuz bilatzen ari ginena lortu dugu:

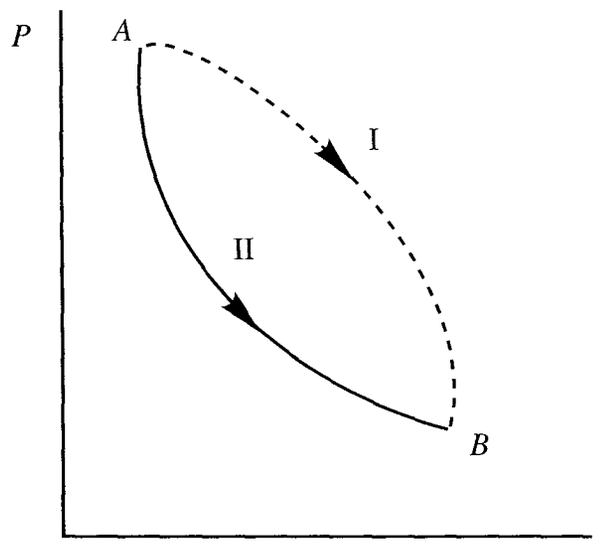
$$S_B - S_A = \ln\left\{\left(\frac{T_B}{T_A}\right)^{C_v}\left(\frac{v_B}{v_A}\right)^{R}\right\} \qquad (10.17)$$

Prozesu honetan S_B - S_A > 0 da eta horrela gertatuko da beti prozesu adiabatiko eta itzulezinetan.

Ikasleak entropia-aldaketa bera kalkula dezake baina II bide itzulgarriarentzat.

Eman dezagun, arazoari orokortasuna eman nahian edo, A-tik B-ra (ikus 10.3 irudia) modu itzulezin batez (I bidea) eboluzionatzen duen sistema dugula. Prozesu horretan gertatzen den entropia-aldaketa S_B - S_A izango da, baina:

$$S_B - S_A \neq \int_{A(I)}^{B}\left(\frac{d'Q}{T}\right)_{I.E.} \qquad (10.18)$$



10.3. irudia A-tik B-ra eboluzionatzen duen sistema batek har ditzakeen bi bide:
Itzulezina: I
Itzulgarria: II

Beraz, ez daukagu espresio ezagunik entropia-aldaketa hori kalkulatzeko. Arazoa gainditzeko, sail honetan bertan gorago egin dugun bezala, beste bide bat, edozein,

hartuko dugu baina itzulgarria. Bide itzularri honetan ere S_B - S_A izango da entropia-aldaketa eta gainera:

$$S_B - S_A = \int_{A(II)}^{B} \left(\frac{d'Q}{T} \right)_{I.G.} \tag{10.19}$$

10.4.- Clausius-en desberdintza

Carnot-en teoreman du oinarria teorema honek. Carnot-en teoremak dioenez, makina itzulgarrien etekina handiagoa edo berdina da beti beste edozein makinarena baino, tenperatura berdinen artean lana egiten dutenean. Eman dezagun T_1 eta T_2 tenperaturak dituzten bi bero-iturriren artean lana egiten duten bi makina ditugula, bata itzulgarria eta bestea itzulezina. Bien etekinak honelaxe idatz daitezke:

$$\eta_{I.G.} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \tag{10.20}$$

$$\eta_{I.E.} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \tag{10.21}$$

Nola bata itzulgarria den eta bestea itzulezina:

$$1 - \frac{T_2}{T_1} > 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \tag{10.22}$$

eta:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \tag{10.23}$$

Beraz era itzulezin batez ibilitako Carnot-en zikloarentzat bero erreduzituen batura zero baino txikiagoa da eta matematiko, era diferentzialean, honelaxe adieraz daiteke:

$$\oint \left(\frac{d'Q}{T} \right)_{I.E.} < 0 \tag{10.24}$$

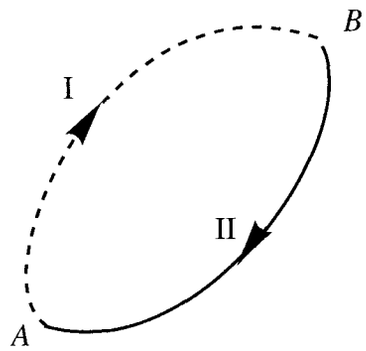
Honi esaten zaio Clausius-en desberdintza.

Kontuan hartu prozesu itzulezinetan $(d'Q/T)_{I.E.} \neq 0$ dela. Nola ziklo batean $\Delta S = 0$ den beti, $(Q/T)_{I.E.} \neq 0$. Clausius-en desberdintzak ematen du bero erreduzituen balio hori: $Q/T < 0$.

Clausius-en berdintza eta desberdintza espresio honetan labur daitezke:

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0 \qquad (10.25)$$

Clausius-en desberdintzaren bidez entropia-aldaketa kalkula daiteke prozesu itzulezinetan. Horretarako eman dezagun 10.4 irudian ikus daitekeen prozesu ziklikoa. Sistema, ez da honetan isolatze-baldintzarik jartzen, A-tik B-ra doa modu itzulezin batez eta B-tik A-ra modu itzulgarri batez.



10.4. irudia Sistema batek prozesu batetan segi ditzakeen bibide:
I itzulezina.
II itzulgarria.

Zikloan gertatzen den entropia-aldaketa zero da entropia egoera-funtzioa delako. Zikloa, gainera, itzulezina da orotara. Beraz:

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq O \qquad (10.26)$$

Bi prozesuetan banatuz:

$$\int_{A(I)}^{B} \left(\frac{d'Q}{T}\right)_{I.E.} + \int_{B(II)}^{A} \left(\frac{d'Q}{T}\right)_{I.G.} \leq 0 \qquad (10.27)$$

Bigarren integralaren balioa S_A - S_B izango da prozesu hori itzulgarria delako. Ordezkatu besterik ez dago, lehenengo integralaren baliora iristeko:

$$\int_{A(I)}^{B} \left(\frac{d'Q}{T} \right)_{I.E.} \leq S_B - S_A \qquad (10.28)$$

Espresio hau guztiz orokorra da prozesu itzulezinentzat eta edozein sistemarentzat. Laburtuz: Entropia-aldaketa prozesu itzulezinetan handiagoa da beti bero erreduzituen batura baino.

Sistema isolatuen kasuan nola $d'Q = 0$ den, S_B - $S_A \geq 0$ izango da. Sistema isolatuetan prozesu itzulezin batek entropia handiago egitea dakar ondorio.

11. EGOERA-EKUAZIO TERMODINAMIKOAK ETA *TdS* EKUAZIOAK

11.1.- Entropia-aldaketa presio, bolumen eta tenperaturarekin

Entropia-aldaketari dagokionez, hobeto esanda, edozein egoera-funtzioren aldaketari dagokionez, prozesu itzulezin bat prozesu itzulgarri egoki batez ordezka daiteke, prozesu horri dagokion entropia-aldaketa kalkulatu besterik geratzen ez zaigula. Horregatik, sail honetan prozesu itzulgarrietan gertatzen diren entropia-aldaketak lortuko ditugu, erraz neur daitezkeen hiru egoera-aldagairen funtzioan: Tenperatura, presioa eta bolumena.

Kontutan izanik entropia egoera-funtzioa dela honelaxe idatzi ahal izango da:

$$S = S(P,v) \tag{11.1a}$$

$$S = S(P,T) \tag{11.1b}$$

$$S = S(v,T) \tag{11.1c}$$

Nonbaitetik hasi behar eta, diferentzia dezagun (11.1c) ekuazioa:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT \tag{11.2}$$

Eta Lehenengo Printzipioa ere kontuan hartuz gero:

$$T\,dS = dU + P\,dv \tag{11.3}$$

Lehenengo Printzipioaren espresio honetan $T\,dS$ jarri dugu $d'Q$ delakoaren ordez, prozesu itzulgarriak aztertzen ari garelako. Era berean, sistemak egin dezakeen lan bakarra

espantsiboa dela onartu dugu. Barne-energia bolumenaren eta tenperaturaren funtzioan idatz daitekeela kontuan hartuz, (11.3) ekuazioa honelaxe geratuko zaigu:

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + P\right]dv \qquad (11.4)$$

Eta (5.9) ekuazioa gogoratuz:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + P\right]dv \qquad (11.5)$$

(11.2) ekuazioarekin konparatu besterik ez dugu espresio hauetara iristeko:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \qquad (11.6)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + P\right] \qquad (11.7)$$

Bestalde, kontutan hartuz berdintza hau:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial v} = \frac{\partial^2 S}{\partial v \partial T} \qquad (11.8)$$

(11.6) ekuazioa bolumenarekiko deribatuz eta (11.7) ekuazioa tenperaturarekiko, eta berdinduz:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial v} = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + P\right] + \left[\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\right] \qquad (11.9)$$

Eta hortik:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \qquad (11.10)$$

Konpara espresio hau gorago lortutako (5.12) ekuazioarekin. Han, Bigarren Printzipioa kontutan hartzeke lortua, oso neurgaitza zen c_V parametroa ageri zen. Hemen, Bigarren Printzipioa kontutan izanda, sistemaren egoera-ekuazioa ezagutu besterik ez dago eta hau, normalean, errazago da lortzen. Orain (11.10) ekuazioa (11.7) delakoan ordezkatuz:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \tag{11.11}$$

Beste deribatu partzialak lortzeko hemendik abia daiteke:

$$T\,dS = dH - v\,dP \tag{11.12}$$

Entalpia presioaren eta tenperaturaren funtzioan ipini eta diferentziatu ondoren:

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - v\right]dP \tag{11.13}$$

Eta nola dS horrela ere idatz daitekeen:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \tag{11.14}$$

Konparatuz:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}c_P \tag{11.15}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - v\right] \tag{11.16}$$

Gorago bezala, deribatu gurutzatuak berdinduz:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - v\right] + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right] \tag{11.17}$$

Eta hortik:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v \qquad (11.18)$$

Konpara berriz ere, espresio hau gorago lortutako (7.13) ekuazioarekin. Ordezkatuz (11.16) ekuazioan:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \qquad (11.19)$$

Ekuazio honekin ere nahikoa da sistemaren egoera-ekuazioa ezagutzearekin entropiaren aldaketa presioarekin lortzeko.

Beste bi deribatu partzialak lortzeko:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_P dv \qquad (11.20)$$

Eta nola:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = \frac{C_v}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v \qquad (11.21)$$

Eta:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P = \frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P \qquad (11.22)$$

Lortu ditugu falta zitzaizkigun deribatuak.

11.2.- Egoera-ekuazio termodinamikoak

Ikusi ditugu ja 5.2 sailean zein diren egeora-ekuazio energetikoak. Bertan barne-energiaren lehen deribatu partzialak ageri dira. Horietariko bi, lehen deribatuak presioarekiko eta bolumenarekiko tenperatura konstantean, erlazionatu egin daitezke egoera-ekuazioarekin (egoera-ekuazio termikoekin, alegia). Beraz egoera-ekuazio termodinamikoak egoera-ekuazio energetiko eta termikoen arteko erlazioak besterik ez dira.

Has gaitezen barne-energiarekin.

Lehenengo egoera-ekuazio termodinamikoa lortua dugu jadanik 11.1 sailean:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \qquad (11.23)$$

Beste egoera-ekuazio termodinamikoa barne-energiarekiko, Lehen Printzipioaren ekuazioa, (11.3) ekuazioa, presioarekiko deribatuz lor daiteke:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \qquad (11.24)$$

Eta kontutan izanik (11.19) ekuazioa:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \qquad (11.25)$$

(11.23) eta (11.25) ekuazioak barne-energiarekiko eman ohi diren egoera-ekuazio termodinamikoak dira. Bi ekuazioon bigarren atalak egoera-ekuaziotik atera daitezkeen balioak dira.

Antzera egin daiteke entalpiarekiko.

Bata lortua dugu ja (11.18) ekuazioan:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + v \qquad (11.26)$$

Bigarren egoera-ekuazio termodinamikoa lortzeko idatz dezagun Lehenengo Printzipioaren espresioa:

$$dH = T\,dS + v\,dP \tag{11.27}$$

bolumenarekiko deribatuz tenperatura konstantean:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T + v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \tag{11.28}$$

Kontutan izanik (11.11) ekuazioa:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v + v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \tag{11.29}$$

Egoera-ekuazio termodinamikoen aplikazio bat ikusi dugu ja 7.3 sailean Joule--Kelvin koefizientearentzat, (7.21) ekuazioa lortzerakoan. Bertara iristeko (7.20) ekuazioa eta (11.26) ekuazioa erlazionatu besterik ez dago.

Ekuazio hauek gas idealei aplika dakizkieke, 5.3 sailean bezalaxe, barne-energia ez dela presioaren eta bolumenaren funtzioa frogatzeko. Honela bada, gas idealen egoera--ekuaziotik ($Pv = RT$), zera dugu:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P = T\frac{R}{v} - P = 0 \tag{11.30}$$

eta era berean, bolumenarekiko:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -T\frac{R}{P} - P\left(-\frac{RT}{P^2}\right) = 0 \tag{11.31}$$

van der Waals-en gas batentzat, ostera:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2} \tag{11.32}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \text{ baita.}$$

$(\partial U/\partial v)_T$ delakoari barne-presioa esaten zaio.

Era berean, beste espresio hau ere lor daiteke:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \frac{a(b-v)}{2Pv^2 - 2Pbv + a - 2RTv} \tag{11.33}$$

Ikasleari uzten zaio entalpiari dagozkion espresioak lortzearen lana.

Emandako egoera-ekuazio termodinamikoak hauxek dira parametro generalizatuen funtzioan:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial a}\right)_T = +T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a - A \tag{11.34}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T = -T\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A - A\left(\frac{\partial a}{\partial A}\right)_T \tag{11.35}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial A}\right)_T = -T\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A + a \tag{11.36}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial a}\right)_T = +T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a + a\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T \tag{11.37}$$

11.3.- *T dS* ekuazioak

Izenak berak dioenez, ekuazioaren lehenengo atalean *T dS* espresioa azaltzen da eta galdera honen helburua, hain zuzen ere, horrelako espresioak lortzea da, erraz neur daitezkeen magnitudeen funtzioan. Horretarako entropiaren hiru diferentzialak idazten hasiko gara:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \tag{11.38}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T dv \tag{11.39}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_v dP + \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_P dv \tag{11.40}$$

Partzial guztien balioak lortu ditugu jadanik 11.1 sailean. Beraz, ordezkatuz eta T-z biderkatuz:

$$TdS = C_P dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \tag{11.41}$$

$$TdS = C_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \tag{11.42}$$

$$TdS = C_v\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v dP + C_P\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P dv \tag{11.43}$$

Ekuazio hauek prozesu itzulgarrientzat baliogarritasun osoa dute; baina gogoratu, era berean, edozein prozesu itzulezin prozesu itzulgarri baten ordez jar daitekeela egoera--aldagaien aldaketa kalkulatu nahi denean.

11.4.- T dS ekuazioen aplikazioa gas idealen kasuan

$T\,dS$ ekuazioak prozesu batetan gertatzen den entropia-aldaketa kalkulatzeko erabil daitezke. Gas idealen kasuan zer gertatzen den ikusiko dugu. Kontutan izanda $\alpha = 1/T$, $\kappa = 1/P$ eta $\gamma = 1/P$ direla, ordezkatu baino ez dago ekuazio hauek lortzeko:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{P}{T} dv \tag{11.44}$$

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \frac{v}{T} dP \tag{11.45}$$

$$dS = \frac{C_v}{P} dP + \frac{C_P}{v} dv \tag{11.46}$$

Gas idealen egoera-ekuazioa kontutan hartuta eta c_v eta c_P konstantetzat joz integrazioa zuzen-zuzena da:

$$\Delta S_{12} = c_v \ln\frac{T_2}{T_1} + R\ln\frac{v_2}{v_1} \tag{11.47}$$

$$\Delta S_{12} = c_P \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{P_2}{P_1} \tag{11.48}$$

$$\Delta S_{12} = c_v \ln\frac{P_2}{P_1} - C_P \ln\frac{v_2}{v_1} \tag{11.49}$$

Espresio hauek guztiz ekibalenteak dira eta zein bata zein bestea erabil daiteke, ditugun datuen arabera. Bi errestrikzio dituzte: Gas idealen prozesu itzulgarrientzat balio dutela.

11.5.- Gas idealen nahasteak

Eman dezagun ontzi itxi batetan zenbait paretaz bananduta gas ezberdinak ditugula, denak idealak. Momentu batetan paretak kentzen badira gure helburua, hemen eta orain, gasen nahaste-prozesuan gertatzen den entropia-aldaketa (nahaste-entropia esango diogu gehienetan) kalkulatzea da. Prozesua, zalantzarik gabe, itzulezina izango da, baina beti aurkitu ahal izango dugu prozesu itzulgarririk hasierako eta bukaerako egoerak lotzen dituenik. Prozesua, aukeran, isotermikoa izan daiteke.

Gas batek jasaten duen entropia-aldaketa hauxe izango da:

$$\Delta S_i = \int_1^2 \frac{d'Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + Pdv}{T} \tag{11.50}$$

Nola gas idealentzat $dE = 0$ den prozesu isotermikoetan, kontutan hartuta gasen egoera ekuazioa:

$$\Delta S_i = \int_1^2 n_i R \frac{dV_i}{V_i} = n_i R \ln\frac{(V_i)_2}{(V_i)} \tag{11.51}$$

$(V_i)_2$ i gasaren bolumena da azken egoeran eta $(V_i)_1$ hasiera-egoerako bolumena.

Baina:

(1) egoeran: $P\,(V_i)_1 = n_i\,RT$

(2) egoeran: $PV = nRT$

Kontutan izanda $(V_i)_2 = V$ dela:

$$\Delta S_i = n_i R \ln \frac{\dfrac{nRT}{P}}{\dfrac{n_i RT}{P}} = -n_i R \ln\, x_i \qquad (11.52)$$

Entropia-aldaketa totala gas guztien batura izango da:

$$\Delta S_M = -\sum_i n_i R \ln\, x_i \qquad (11.53)$$

Nahastean dauden gasen mol-kopuru totalaz (n) zatikatuz nahaste-entropia molarra lortuko dugu:

$$\Delta S_M = \frac{\Delta S_M}{n} = -\sum_i x_i \ln\, x_i \qquad (11.54)$$

Hau mol bat nahaste eratzerakoan gertatzen den entropia-aldaketa da. Ikus ΔS_M eta Δs_M positiboak direla.

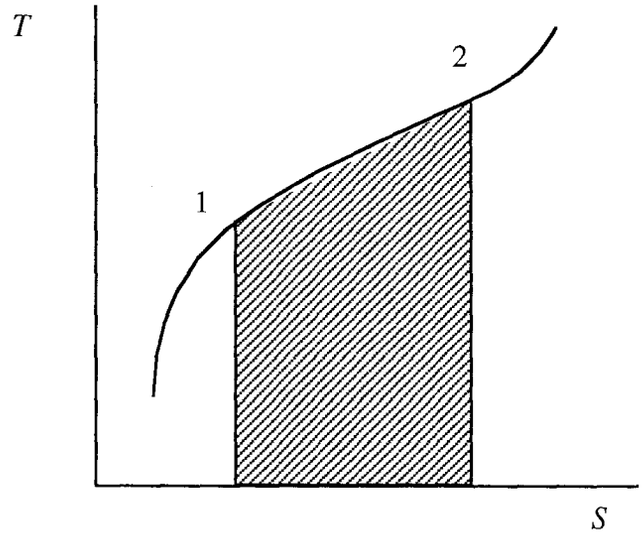
11.6.- Entropia-diagramak

Orain arte normalean erabili ditugun diagramak P/v diagramak izan dira eta hori arrazoi batengatik, batez ere, horrelako diagrametan oso ondo aiderazten delako prozesu batetan zehar egindako lan mekanikoa; hau, dakigunez, kurbaren azpian dagoen areak ematen du eta. Modu antzerako batez, bigarren printzipioaren arabera:

$$Q = \int T dS$$

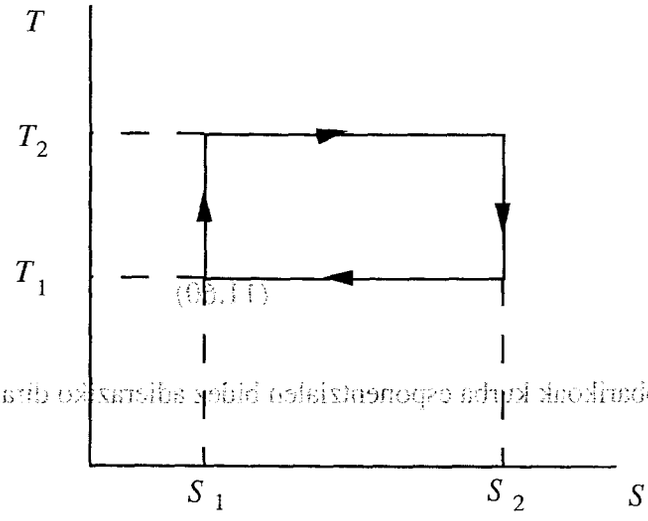
Entropia-diagramak, *T/S* diagrama direnez, diagrama egokiak izango dira, erraz ikus daitekeen bezalaxe, prozesu batetan zehar trukatutako bero-kantitatea adierazteko. 11.1 irudian prozesu itzulgarri bati dagokion kurba, *T/S* diagraman adierazita, ikus daiteke.

1 eta 2 egoeren artean gertatutako bero-trukatzea ilundutako areak emango digu. Beraz, honelako diagramak oso egokiak dira bero-trukaketari dagokionez.



11.1 irudia Prozesu itzulgarri baten adierazpena *T/S* diagraman.

Prozesu isotermikoak, bestalde, zuzen horizontal batez adieraziko dira *T/S* diagrametan eta zuzen bertikalek prozesu adiabatikoak, entropia konstantekoak, emango dizkigute.



11.2 irudia Carnot-en zikloa *T/S* diagraman.

Carnot-en zikloa, beraz, bi isotermaz eta bi adiabatikoz osatuta dagoenez, errektangulo batez adieraziko da (ikus 11.2 irudia). Carnot-en zikloan zehar produzitutako beroa errektanguloaren areak emango du, erraz froga daitekeen bezala. Matematikoki:

$$Q = (S_2 - S_1)(T_2 - T_1)$$

Ikus dezagun orain, bukatzeko, nola adieraz diagrama hauetan beste bi prozesu inportante: Prozesu isokoroak eta isobarikoak. Bi urrats segituko ditugu hau egiteko. Lehenengoan prozesu horiek segitzen dituzten kurben (edo zuzenen) forma ikusiko dugu. Bigarrenean, kurba horien maldak konparatuko ditugu.

Lehenengoari ekiteko bi prozesuak adieraziko ditugu matematikoki:

Isokoroa: $$dS_v = \frac{C_v}{T} dT_v \qquad (11.55)$$

Isobarikoa: $$dS_P = \frac{C_P}{T} dT_P \qquad (11.56)$$

Bero espezifikoak konstanteak direla joz eta integratuz:

$$\Delta S_v = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (11.57)$$

$$\Delta S_P = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (11.58)$$

Eta hauetatik:

$$T_2 = T_1 e^{\Delta S / c_v} \qquad (11.59)$$

$$T_2 = T_1 e^{\Delta S / c_P} \qquad (11.60)$$

Beraz, prozesu isokoroak eta isobarikoak kurba esponentzialen bidez adieraziko dira.

Ikus dezagun orain zein diren maldak. Horretarako ordena ditzagun geure erara (11.55) eta (11.56) ekuazioak:

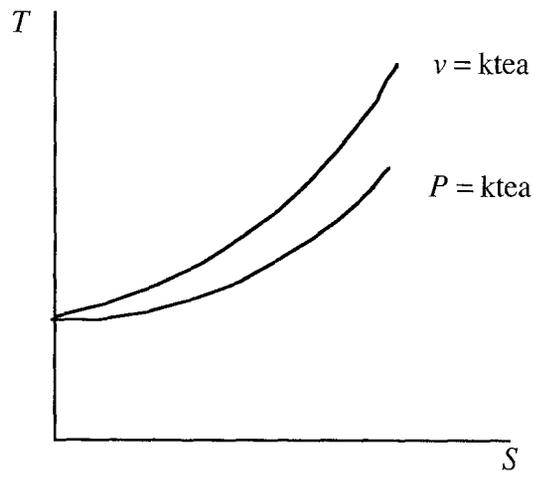
$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v = \frac{T}{C_v} \tag{11.61}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P} \tag{11.62}$$

Hona, bada, hemen bien maldak. Gainera nola $c_P > c_V$ den:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P < \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v \tag{11.63}$$

Hau da, biak esponentzialak izanik ere, malda ezberdina dute, isobarikoarena txikiagoa delarik isokoarena baino. Ikus 11.3 irudian bi prozesu hauen irudikapenak.



11.3 irudia Prozesu isokoro eta isobarikoak T/S diagrametan.

12. PROZESU ADIABATIKOAK, BIGARREN PRINTZIPIOAREN OINARRIAN

12.1.- Bolumen eta presio konstanteko bero espezifikoen arteko kendura

Erlazio hau lortua genuen jadanik (5.4) sailean Lehen printzipioa ikusi zenean eta orduan:

$$c_P - c_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \qquad (12.1)$$

Baina orduan ezin izan genuen adierazpen hau erabili gas idealen kasuarentzat izan ezik, bestela ez zen eta, barne-energiaren deribatua bolumenarekiko zero izango. Bigarren Printzipioa erabiliz eta, konkretoki, egoera-ekuazio termodinamikoak erabiliz gai izan ginen barne-energiaren aldaketak lortzeko. Ikus (11.10) ekuazioa. Ordezkatuz, beraz:

$$c_P - c_v = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \qquad (12.2)$$

Ikusten den bezala, egoera-ekuazio termikoa ezagutuz, bero espezifikoen arteko kendura lor daiteke.

T dS ekuazioetatik abiatuz beste horrenbeste lor dezakegu:

$$TdS = c_p dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP \qquad (12.3)$$

$$TdS = c_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \qquad (12.4)$$

Berdinduz eta P konstantean, (12.2) ekuaziora iritsiko gara.

Ekuazio hau bai gas idealei, bai bere egoera-ekuazio termikoa ezagutzen den edozein gasi (edo likidori, edo solidori) aplika dakioke. Gas idealentzat:

$$c_P - c_v = R \tag{12.5}$$

Espresio hau kontuan izanik:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \tag{12.6}$$

Beste adierazpen honetara irits gaitezke:

$$c_P - c_v = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \tag{12.7}$$

Espresio hauetatik ondorio hauek atera daitezke:

1) Nola bolumenaren aldaketa presioaren eraginez (konprimagarritasun-koefiziente isotermikoa) negatiboa den beti eta beste biderkaria, (12.7) ekuazioan, beti positiboa termino baten karratua delako, c_P - c_v beti positiboa izango da, hots, $c_P > c_v$ izango da.

2) $T \rightarrow 0$ denean, orduan bero espezifiko biak berdinak izango dira.

3) Batzutan zabalkuntza-koefiziente termikoa zero izan ohi denez (uraren kasua adibidez 4ºC-tan), bero espezifiko biak, kasu horretan ere berdinak izango dira.

12.2.- Reech-en teorema

Bi bero espezifikoen artean dagoen erlazioa ematen digu teorema honek; hau da, koefiziente adiabatikoa γ. Horretarako (12.3) eta (12.4) T dS ekuazioak hartu besterik ez dugu eta entropia konstantean:

$$c_v dT_s = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dP_s \tag{12.8}$$

$$c_v dT_s = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv_s \tag{12.9}$$

Eta zatikatuz:

$$\frac{c_P}{c_v} = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v}\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_S \tag{12.10}$$

Lehen bezala, kontuan izanik (12.6) ekuazioa:

$$\frac{c_P}{c_v} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_S}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T} \tag{12.11}$$

Konprimagarritasun-koefiziente adiabatikoa honelaxe definituz:

$$\kappa_S = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_S \tag{12.12}$$

Honelaxe geratuko zaigu Reech-en teorema deritzona:

$$\frac{c_P}{c_v} = \frac{\kappa}{\kappa_S} \tag{12.13}$$

12.3.- Bero-ahalmenaren aldaketa presioarekin eta bolumenarekin.

Lehen, presioarekiko aldaketa ikusi zen bakarrik eta gas idealen kasurako, ez baikenuen lortu ahal izan aldaketa hori egoera-ekuazio termikoen funtzioan. Ikus (7.32) ekuazioa.

Geure helburua betetzeko, berriz ere $T\,dS$ ekuazioak erabiliko ditugu: (12.3) eta (12.4) ekuazioak. Bigarren ekuaziotik bi hauek lor ditzakegu:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T} \tag{12.14}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \tag{12.15}$$

Bigarren deribatu gurutzatuak berdinak direnez:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v \tag{12.16}$$

Gas idelaren egoera-ekuazio termikotik abiatuz, ekuazio horren bigarren atala zero denez:

$$c_V \neq f(v)$$

(12.3) ekuaziotik, berriz, hauek ditugu:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \tag{12.17}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \tag{12.18}$$

Bigarren deribatu gurutzatuak berdinduz:

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P \tag{12.19}$$

Gas idealentzat, lehen bezala:

$$c_P \neq f(P)$$

Edozein kasutan, egoera-ekuazio energetikoa ezaguna bada erraz kalkula daiteke bero espezifikoen aldaketa bai presioarekiko, bai bolumenarekiko. Ikus 7.3 sailean honen erabilpena Joule-Kelvin koefizientearen lorpenean.

12.4.- Tenperatura-aldaketa prozesu adiabatikoetan

Honen antzerakoa ikusi genuen Lehen Printzipioaren transformazio adiabatikoak ikusterakoan. Hala ere, haien erabilpena mugatuta zegoen gas idealen kasurako. Hemen tenperatura-aldaketa ikusiko dugu prozesua adiabatikoetan, bolumenraren edo presioaren eraginez, edo, berdin dena, magnitude intentsiboaren edo estentsiboaren eraginez.

Horretarako $T\ dS$ ekuazio generalizatuak idatziko ditugu (sistema hidrostatikoentzat ikasleak idatz ditzake):

$$TdS = C_A dT - T\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A dA \tag{12.20}$$

$$TdS = C_a dT + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a da \tag{12.21}$$

$$TdS = C_a\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a dA + C_A\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A da \tag{12.22}$$

(12.21) ekuaziotik abiatuz, prozesu adiabatikoetan:

$$C_a\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_S = -T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_a \tag{12.23}$$

Edo:

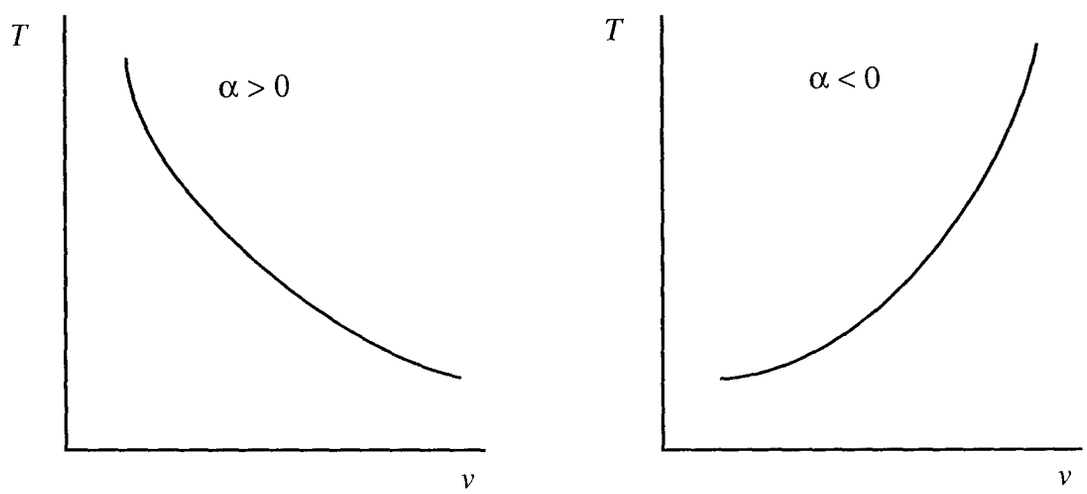
$$C_a\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_S = T\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_T \tag{12.24}$$

Sistema hidrostatiko batentzat, berriz:

$$C_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \qquad (12.25)$$

Bigarren ataleko bigarren deribatu partziala negatiboa denez, eta lehenengo deribatu partziala zein positiboa, zein negatiboa izan daitekeen, lehenengo ataleko deribatu partzialaren zeinua horren arabera izango da. 12.1 irudian kasu biak ageri dira.

Zabalkuntza-koefiziente termikoa (α) positiboa denean, tenperatura beheraka joango da espanditzerakoan (bolumena handiagoa egiterakoan). Zabalkuntza-koefizientea negatiboa denean, berriz, espanditzerakoan tenperatura altuagoa egingo da.



12.1 irudia Tenperaturaren aldaketa magnitude estentsiboarekiko prozesu adiabatikoetan.

(12.20) ekuaziotik abiatuz espresio honetara irits gaitezke:

$$C_A\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S = T\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_A \qquad (12.26)$$

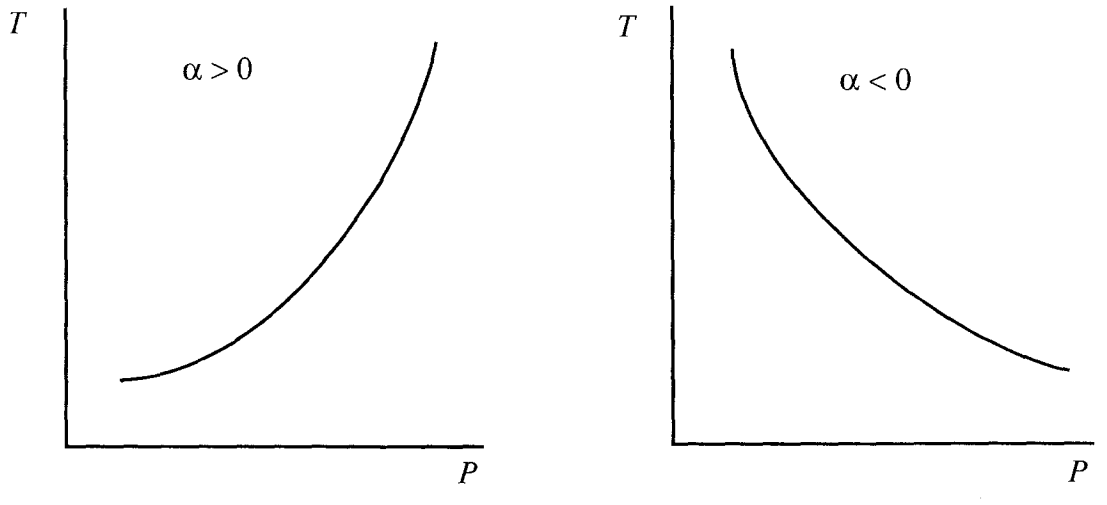
Edo, lehen bezala sistema hidrostatiko batentzat:

$$C_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \qquad (12.27)$$

Bigarren ataleko deribatu partziala positiboa ala negatiboa izan daiteke, zabalkuntza- kofiziente termikoak hartzen duen zeinuaren arabera. Beraz tenperaturaren aldaketa presioarekin horren einean egongo da. Zabalkuntza-koefizientea positiboa denean sistema berotu egingo da presioa altuago egin ahalean, eta alderantziz. Ikus 12.2 irudia.

Ikus dezagun, bukatzeko, nola aldatzen den magnitude intentsiboa (presioa, adibidez) magnitude estentsiboarekiko (bolumena, adibidez) honelako prozesuetan. Abiapuntu moduan (12.22) ekuazioa harturik, hona hemen lortzen den espresioa:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a}\right)_s = -\frac{c_A\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A}{c_a\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a} = -\frac{c_A}{c_a}\left(\frac{\partial T}{\partial a}\right)_A\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_a \qquad (12.28)$$

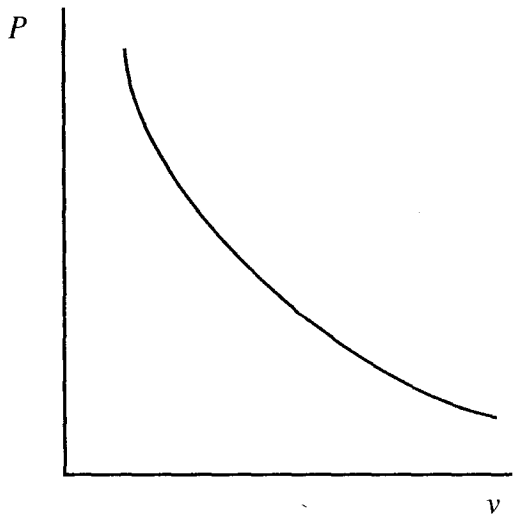


12.2 irudia Tenperaturaren aldaketa magnitude intentsiboarekiko prozesu adiabatikoetan.

Sistema hidrostatiko batentzat:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_s = -\frac{c_P}{c_v}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \qquad (12,29)$$

Bigarren ataleko bi deribatu partzialak biak positiboak dira, edo biak negatiboak. Beraz, edozein kasutan, biderkadura positiboa izango da beti. Hots, magnitude estentsiboaren aldaketa magnitude intentsiboarekiko negatiboa izango da, espero zitekeen bezalaxe. Ikus 12.3 irudia.



12.3 irudia Magnitude intentsiboaren aldaketa magnitude estentsiboarekin prozesu adiabatikoetan.

12.5.- Burdinari baten atezatzearen azterketa termodinamikoa

Orain arte emandako ekuazio guztiak edozein sistemari aplika dakizkioke, bere momentuan emandako salbuespenak salbu, presioaren ordez magnitude intentsiboa eta bolumenaren ordez magnitude estentsiboa ipini besterik ez dagoelarik.

Hori dela eta burdinariaren tiratzean lana honelaxe definitu genuen:

$$d'W = -\,T\,dl \qquad (12.30)$$

Horren arabera, hona hemen T dS ekuazioak sistema horrentzat:

$$TdS = c_T dT - T\left(\frac{\partial ll}{\partial T}\right)_T dT \qquad (12.31)$$

$$TdS = c_l dT + T\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_l dL \qquad (12.31)$$

$$TdS = c_T\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_T dl + c_L\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_l dT \qquad (12.33)$$

Egoera-ekuazio termodinamikoak, berriz:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = T\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_l - T \qquad (12.34)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = -T\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_T - T\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_T \qquad (12.35)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)_T = T\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_l + l\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_T \qquad (12.36)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_T = -T\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_T + l \qquad (12.37)$$

Prozesu adiabatikoetan, berriz, honelako espresioetara irits gaitezke:

$$c_l\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = T\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_T \qquad (12.38)$$

$$c_T\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = T\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_T \qquad (12.39)$$

12.6.- Gainazal-tentsioaren azterketa

Kasu honetan magnitude intentsiboa σ (gainazal-tentsioa) izango da eta magnitude estentsiboa A (gainazala).

Horren arabera hona hemen $T\,dS$ ekuazioak:

$$TdS = c_\sigma dT - T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_\sigma d\sigma \qquad (12.40)$$

$$TdS = c_A dT + T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A dA \qquad (12.41)$$

$$TdS = c_\sigma\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_\sigma dA + c_A\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_A d\sigma \qquad (12.42)$$

Eman dezagun oso gainazal txikia duen xafla bat zabaldu egiten dugula isotermikoki, bukaerako gainazala hasierakoa baino askoz handiagoa izan arte. Suposatuz gainazal-tentsioa (σ) tenperaturaren funtzioa dela bakar-bakarrik, orduan (12.40) ekuazioa hartuz:

$$T\Delta S = Q = -T\frac{d\sigma}{dT}(A - 0) \qquad (12.43)$$

Egindako lana, bestalde:

$$W = -\,\sigma\,(A - 0) \qquad (12.44)$$

Lehen Printzipioaren arabera, prozesuan gertatutako barne-energiaren aldaketa:

$$\Delta U = \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right)A \qquad (12.45)$$

Prozesu adiabatikoetan espresio hauen arabera aldatuko da tenperatura:

$$c_A\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_\sigma\left(\frac{\partial \sigma}{\partial A}\right)_T \qquad (12.46)$$

$$c_\sigma\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_S = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_\sigma \qquad (12.47)$$

(12.38) ekuazioan, gorago bezala tenperatura-aldaketa beti ez da zeinu berdinekoa, eta zeinua bigarren ataleko lehenengo partzialaren arabera egongo da. Hau positiboa denean, tenperatura gora joango da gainazalarekin batera, eta alderantziz. Partzial hori negatiboa denean, berriz, alderantziz gertatuko da.

Esperimentalki ikusi da nola aldatzen den gainazal-tentsioa, σ, tenperaturarekin eta aldaketa guztiz lineala dela frogatu da. Gainazal-tentsioa (σ) zero egiten da tenperatura kritikoa esaten zaion tenperaturan, eta hortik gora $\sigma = 0$ izango da, eta bere aldaketa tenperaturarekin ere bai. Tenperatura horretatik gora, beraz, $dU = 0$ izango da.

13. *HELMHOLTZ*-EN ETA *GIBBS*-EN FUNTZIOAK. OREKA ETA EBOLUZIO-KRITERIOAK

13.1.- Helmholtz-en energia askea

Bigarren Printzipioaren ondoriorik inportanteena entropia bada ere, badira beste bi funtzio termodinamiko, askoz agokiagoak zenbait erabilpenetan, entropia dutenak oinarri. Horietariko bat, Helmholtz-en energia askea, oso erabilia da edozein azterketa termodinamikotan, batez ere esperientziak bolumen konstantean egiten direnean eta horien oreka edo prozesuen norantza aztertu nahi direnetan.

Helmholtz-en energia askea A letraz adierazten da eta honelaxe definitu:

$$A = U - TS \qquad (13.1)$$

Nola barne-energia (U), tenperatura (T) eta entropia (S) sistemaren karakteristikak diren, hau da, egoera-funtzioak, eta ez jasaten duten bidearen menpekoak, *A ere egoera--funtzioa* izango da. Beraz, Helmholtz-en energia askeak ere egoeraz dependatuko du bakar-bakarrik, hau da, *dA diferentzial zehatza* izango da. Era berean, nola U eta S magnitude estentsiboak diren A ere beste horrenbeste izango da. Bere balorea, beraz, materia- kantitatearen proportzionala izango da.

Helmholtz-en energia askearen esanahi fisikoaz ideiaren bat izan dezagun, *prozesu isotermikoa* aztertuko dugu; eta eman dezagun sistema hasierako 1 egoeratik amaierako 2 egoerara pasatzen dela. Energia askeak jasaten duen aldaketa hauxe izango da:

$$dA_T = dU - T\,dS \qquad (13.2)$$

Prozesua itzulgarria dela onartzen bada, $dS = d'Q/T$ dela jakinik:

$$dA_T = dU - d'Q = - d'W \qquad (13.3)$$

Beraz, tenperatura konstantean gertatzen den prozesu itzulgarrietan Helmholtz-en energia asakearen aldaketa sistemak egiten duen lan itzulgarria izango da, baina zeinua aldatuta. Ohar gaitezen *lan osoaz* ari garela eta ez dugula errestrikziorik jarri sistemaren izaerari buruz.

13.2.- Gibbs-en energia askea

Entropiatik abiatuz lortzen den bigarren funtzioa Gibbs-en energia askea da. Normalean energia askea soilik deritzona, eta batzutan entalpia askea. Honelaxe definitzen da:

$$G = H - TS = U + Pv - TS \qquad (13.4)$$

Edo Helmholtz-en energia askearen funtzioan ere jar daiteke:

$$G = A + Pv \qquad (13.5)$$

Gorago aipatutako funtzioaren antzera hau ere *magnitude estentsiboa* da eta *egoera-funtzioa*; beraz, bere diferentziala diferentzial zehatza izango da. Bi funtzioen definizioak kotutan izanik, bien artean dauden antzak, entalpiak eta barne-energiak dituztenekin konpara daitezke.

Gibbs-en energia askeari esanahiren bat edo aurkitu nahian azter dezagun *tenperatura eta presio konstantean* gertatzen den prozesua. Orduan:

$$dG = dU - T\,dS + P\,dv \qquad (13.6)$$

Prozesu itzulgarria onartzen bada: $T\,dS = d'Q$. Ordezkatuz:

$$dG = dU - d'Q + P\,dv \qquad (13.7)$$

Eta Lehen Printzipioa kontutan hartuz gero:

$$dG_{T,P} = - d'W + P\ dv = - d'W_{\text{ez-espantsiboa}} \qquad (13.8)$$

Beraz Gibbs-en energiaren aldaketa prozesu itzulgarri, isotermo eta isobaroan eta sistemak egindako lan ez-espantsiboa berdinak dira balio absolutuan.

13.3.- Helmholtz-en eta Gibbs-en energia askeak gas idealetan

Eman dezagun *tenperatura konstantean eta itzulgarriki* eboluzionatzen duen gas ideala dugula. Prozesuan gertatuko den Helmholtz-en energia askearen aldaketa honelaxe idatzi ahal izango da:

$$dA = -d'W = -P\ dv = -RT\frac{dv}{v} \qquad (13.9)$$

Integratuz:

$$A_2 - A_1 = RT\ \ln\frac{v_2}{v_1} \qquad (13.10)$$

Gibbs-en energia askearentzat, berriz, hauxe edukiko dugu:

$$dG = dU - T\ dS + P\ dv + v\ dP \qquad (13.11)$$

Baina nola, Lehen Printzipioaren arabera, $dU = T\ dS - P\ dv$ den, prozesua itzulgarria dela kontutan izanda eta dagoen lan bakarra espantsiboa dela onartuz. (13.11) ekuaziotik:

$$G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} v\ dP = RT\ \ln\frac{P_2}{P_1} = -RT\ \ln\frac{v_2}{v_1} \qquad (13.12)$$

Ikusten den bezala Gibbs-en eta Helmholtz-en energia askearen aldaketak berdinak dira gas idealen prozesu itzulgarri isotermikoetan.

13.4.- Eboluzio eta oreka-kriterioak

Bai Helmholtz-en, bai Gibbs-en energia askeen erabilpen inportantea, eboluzio eta oreka-kriterioak emateko momentuan sortzen da. Jadanik ikusia dugun bezala, prozesu itzulezin baten entropia-aldaketa handiagoa da prozesuan gertatzen diren bero erreduzituen batura baino. Matematikoki idatzita:

$$dS > \left(\frac{d'Q}{T}\right)_{I.E.}$$

Prozesu itzulgarrietan edo, antzera dena, oreka-egoeretan, ostera:

$$dS = \left(\frac{d'Q}{T}\right)_{I.G.}$$

Biak ekuazio batetan labur daitezke:

$$dS \geq \frac{d'Q}{T} \qquad (13.13)$$

Berdintzarekin prozesu itzulgarria edo oreka adierazi nahi dugularik, eta ezberdintzarekin itzulezina. *Sistema isolatuetan*, $d'Q = 0$ denez gero, eboluzio-kriterioa entropiak ematen digu: Entropia handiagoa egiten da beti prozesu itzulezinetan; ez du aldaketarik jasaten, ordea, prozesu itzulgarrietan.

Eman dezagun bigarren urrats batetan sistema *itxia* dela baina *ez isolatua*. Orduan Helmholtz-en energia askeak aldaketa hau jasango luke, errestrikziorik gabe:

$$dA = dU - T\,dS - S\,dT \qquad (13.14)$$

(13.13) ekuazioa horrela ere idatz daiteke, dagoen lan bakarra espantsiboa eta itzulgarria dela suposatuz:

$$T\,dS \geq dU + P\,dv \qquad (13.15)$$

Kenduketa eginez gero azken bi ekuazioen artean:

$$dA \leq - S\, dT - P\, dv \qquad (13.16)$$

Prozesua, gainera, *isokoroa* bada eta *isotermikoa*:

$$dA_{v,T} \leq 0 \qquad (13.17)$$

Sistema termodinamiko itxi baten energia askearen aldaketa tenperatura eta bolumen konstantean beti negatiboa da prozesu itzulezinetan; hau da, beherakada bat jasaten du prozesuan zehar, balio minimoraino iritsi arte. Hortik aurrera ez dago aldaketarik; beraz, orekan egongo da sistema. (13.17) ekuazioko berdintzak orekabaldintza ematen du.

Minimora iristen denez orekan, oreka-baldintza bigarren diferentzialak positiboa izan behar du: $d^2A_{v,T} > 0$

Sistemak zenbait lan ezberdin egiten dituenean (13.15) ekuazioa hauxe bihurtzen da:

$$TdS \geq dU + P\, dv + d'W_{\text{ez-espantsiboa}} \qquad (13.18)$$

eta orduan:

$$dA_{v,T} \leq - d'W_{\text{ez-espantsiboa}} \qquad (13.19)$$

Bolumen konstantean ez bezala, presio konstantean prozesu asko eta asko burutu ohi dira laborategi-mailan. Horrelako kasuentzat kriterioak ematea Gibbs-en energia askearen bidez egingo da. Funtzio honen aldaketa edozein prozesutan hauxe da:

$$dG = dU - T\, dS - S\, dT + P\, dv + v\, dP \qquad (13.20)$$

(13.15) ekuazioa paretik kentzeke eta espantsio-lana besterik ez dagoela joz, kenduketa eginez gero:

$$dG \leq - S\, dT + v\, dP \qquad (13.21)$$

Prozesua isobarikoa bada eta isotermikoa:

$$dG_{P,T} \leq 0 \qquad (13.22)$$

Hau da, sistema itxi baten Gibbs-en energia askearen aldaketa prozesu isotermiko eta isobariko batetan negatiboa da prozesu itzulezinetan. Funtzioa geroago eta txikiagoa egingo da prozesuan zehar orekara iritsi arte. Hortik aurrera ez da Gibbs-en energia askearen aldaketarik gertatuko. Gorago bezala Helmholtz-en energiarekin, minimoan $d^2G_{P,T} > 0$ izan behar.

Lehen bezala, beste lan batzuk daudenean:

$$dG_{P,T} \leq - d'W_{\text{ez-espantsiboa}} \qquad (13.23)$$

13.5.- Maxwell-en ekuazioak

Orain arte ikusitako Printzipioak eta funtzioak kontutan harturik, era hauetan idatz daiteke Lehen Printzipioa:

$$dU = T\,dS - P\,dv \qquad (13.24)$$

$$dH = T\,dS + v\,dP \qquad (13.25)$$

$$dA = - S\,dT - P\,dv \qquad (13.26)$$

$$dG = - S\,dT + v\,dP \qquad (13.27)$$

Espresio hauek prozesu itzulgarrientzat eta espantsio-lana besterik ez dagoenean balio dute.

(13.24) ekuaziotik erraz atera daitezke beste bi hauek:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v \quad \text{eta} \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S$$

Nola bigarren deribatu partzial gurutzatuak berdinak diren:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_v \quad \text{Maxwell – en 1. ekuazioa} \qquad (13.28)$$

(13.25), (13.26) eta (13.27) ekuazioetatik Maxwell-en beste ekuazio hauek atera daitezke:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = +\left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_P \quad \text{Maxwell – en 2. ekuazioa} \qquad (13.29)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = +\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad \text{Maxwell – en 3. ekuazioa} \qquad (13.30)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad \text{Maxwell – en 4. ekuazioa} \qquad (13.31)$$

13.6.- Gibbs-Helmholtz-en ekuazioak

Gorago idatzitako (13.26) eta (13.27) ekuazioetatik hauexek lor daitezke:

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v \qquad (13.32)$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \qquad (13.33)$$

Ordezkatuz lehenengoa Helmholtz-en energia askearen definizioan eta bigarrena Gibbs-enean:

$$A = U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v \qquad (13.34)$$

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \qquad (13.35)$$

Ekuazio hauek Gibbs-Helmholtz-en ekuazioak badira ere, sarri era diferentean ageri ohi dira. Horretarako espresio horiek T^2 delakoaz zatikatuz:

$$-\frac{U}{T^2} = \frac{T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v - A}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)_v \qquad (12.36)$$

$$-\frac{H}{T^2} = \frac{T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - G}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_P \qquad (12.37)$$

Hauek beste modu honetara ere idatz daitezkeelarik:

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right]_v = -\frac{U}{T^2} \qquad (13.38)$$

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_v = -\frac{H}{T^2} \qquad (13.39)$$

Oraindik gehiago, Gibbs-Helmholtz-en ekuazioek forma hauek har ditzakete:

$$\left[\frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)}\right]_v = U \qquad (12.40)$$

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right]_v = H \qquad (12.41)$$

Ekuazio hauek magnitudeen gehikuntzei ere aplika dakizkieke. Honelaxe:

$$\Delta A = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_v \qquad (13.42)$$

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \tag{13.43}$$

Edo bestela honelaxe ere bai:

$$\left[\frac{\partial(\Delta A / T)}{\partial T}\right]_v = -\frac{\Delta U}{T^2} \tag{13.44}$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta G / T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{13.45}$$

13.7.- Erreakzio kimikoen afinitatea

Erreakzio kimikoek eboluzionatzeko duten joera ematen du afinitateak. Joera handiagoa izango da zenbat eta handiagoa izan hasierako eta bukaerako Helmholtz-en edo Gibbs-en energia askeen arteko aldea. Beraz, afinitatea funtzio horien kendura moduan definituko dugu. Honelaxe:

Bolumen konstantean: $-A_v = A_f - A_i = \Delta A_{v,T}$ (13.46)

Presio konstantean: $-A_P = G_f - G_i = \Delta G_{P,T}$ (13.47)

Afinitateari energia eta entalpien potentziala ere esaten zaio. Gibbs-Helmholtz-en ekuazioa aplikatuz gero:

$$-A_v = \Delta U - T\left(\frac{\partial A_v}{\partial T}\right)_v \tag{13.48}$$

$$-A_P = \Delta H - T\left(\frac{\partial A_P}{\partial T}\right)_P \tag{13.49}$$

Erreakzio-beroak presio edo bolumen konstantean zer diren kontutan hartuz gero:

$$-\frac{\Delta U}{T^2} = -\left[\frac{\partial(A_v / T)}{\partial T}\right]_v = -\frac{Q_v}{T^2} \qquad (13.50)$$

$$-\frac{\Delta H}{T^2} = -\left[\frac{\partial(A_P / T)}{\partial T}\right]_v = -\frac{Q_P}{T^2} \qquad (13.51)$$

Hau da, erreakzio kimiko baten afinitatea erreakzio-beroarekin erlaziona daiteke.

13.8.- *Gibbs*-en energia aske molarra edo potentzial kimikoa

Magnitude termodinamikoekin betetzen diren espresioak, era berean betetzen dira magnitude molarrekin. Duen garrantziagatik, aurrerago ikusteko aukera edukiko dugun bezala. *Gibbs*-en energi aske molarra, gehiago potentzial kimikoaz ezaguna, ikusiko dugu. (13.27) ekuazioa berrartuz eta magnitude molarrez idatziz:

$$d\mu = -sdT + vdP \qquad (13.52)$$

μ *Gibbs*-en energi aske molarra da edo potentzial kimikoa.

Idatzitako espresioa guztiz orokorra da eta nahiz gasentzat (idealak izan ala ez), nahiz solidoentzat, nahiz likidoentzat balio du.

Lan-tenperatura konstantea denean, berriz:

$$d\mu = vdP \qquad (13.53)$$

13.9.- Gas idealen potentzial kimikoa

(13.53) ekuazioak integrazioz gas idealen potentzial kimikoaren aldaketa lortzeko aukera ematen digu presioa P_1 baliotik P_2 baliora aldatzen denean. Horrela bada gas idealen ekuazioa kontutan hartuz, ordezkatuz eta integratuz:

$$\mu_2 - \mu_1 = \int_{P_1}^{P_2} RT\frac{dP}{P} = RT\ln\frac{P_2}{P_1} \qquad (13.54)$$

Normalean interezatzen zaizkigun aldaketak atmosfera bateko presiotik beste edozein baliotarainokoak izan ohi dira. $\mu*$ delakoaz adieraziz potentzial kimikoa presioa unitatea denean (13.54) ekuazioa horrelaxe idatz daiteke:

$$\mu - \mu* = RT \ln P \qquad (13.55)$$

$\mu*$ gas idealaren potentzial kimiko standarda da, gasak atmosfera bateko presiopean eta lan-tenperaturan duen potentzial kimikoa, alegia. Potentzial kimiko hau tenperaturaren funtzioa da bakarrik, beti presioa unitatea denean definituta baitago. P, bestalde, adimentsionala da presioen arteko erlazioa delako.

14. MAGNITUDE MOLAR PARTZIALAK. DEFINIZIOA, LORPENA ETA PROPIETATEAK.

14.1.- Propietate molar partzialen esanahi termodinamikoa

Lehen urrats batetan magnitude molar partzialak intuitiboki ulertarazten egingo ditugu ahaleginak, ondoren, bere esanahi termodinamikoa adieraztera pasatzeko. Magnitude termodinamiko estentsibo guztietatik (bolumena, entropia, entalpia, Gibbs-en energia askea...) bolumena da, zalantzarik gabe, intuitiboena, eta egokiena, beraz, guk nahi dugun helbururako. Bolumena hartuko dugu, bada, abiapuntu moduan magnitude molar partzialak esplikatzeko eta gero hedatuko dugu esanahi hau beste magnitudeetara.

Litro bat ur eta litro bat alkohol nahasten ditugunean, eta geure buruari galdetu sortuko zaigun bolumenaz, erantzuna, gehiegi pentsatzeke, bat batekoa izan ohi da: Bi litro. Horrela gertatuko balitz bolumenak batukorrak direla esango genuke eta matematikoki horrelaxe adieraziko genuke:

$$V = V_1 + V_2 \qquad (14.1)$$

V_1 1 osagaiaren bolumena izanik eta V_2 2 osagaiarena. Baina V_1 mol-kopuruaren funtzioan ere idatz daiteke, horretarako osagai horren bolumen molarra (v_1) ere kontutan hartuz:

$$V_1 = v_1 n_1 \qquad (14.2)$$

Bolumen molarrak, izenak berak dioen bezala, substantzia horren mol batek duen bolumena da eta espresio honen bidez lortu ohi da:

$$v_1 = \frac{M_1}{\rho_1} \qquad (14.3)$$

M_1 pisu molekularra izanik eta ρ_1 dentsitatea.

Bi osagaientzat gauza bera onartuz, (14.1) ekuazioa honelaxe geratuko da bolumen molarren funtzioan:

$$V = v_1 n_1 + v_2 n_2 \qquad (14.4)$$

Hau, errepika dezagun, bolumenak batukorrak balira.

Intuitiboki pentsa daitekeen kontra, bolumenak ez dira batukorrak, hau da, litro bat ur eta litro bat alkohol nahastutakoan ez dira bi litro lortzen. Zenbait sistematan handiagoa da lortzen den bolumena eta bestetan txikiagoa.

Litro bat ur eta litro bat ur nahastutakoan 2 litro ur lortzen dira beti. Hau da, esandakoak bi espezie ezberdin nahasten direnerako balio du bakarrik.

Bolumena, beraz, ez dela batukorra esaten da eta matematikoki honelaxe adierazi:

$$V \neq v_1 n_1 + v_2 n_2 \qquad (14.5)$$

Bolumen molar partzialak, alegia, berdintza bete dadin bolumen molarren ordez sartu behar diren balioak izango dira:

$$V = n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2 \qquad (14.6)$$

Eta osagaiek nahastean dituzten bolumen molarrak dira, nahastu gabe dituzten bolumenen ezberdinak. Bolumen molar partzialak, beste magnitude molar partzialak bezalaxe, esperimentalki lortu beharra dago beti.

Generalizatuz, nahastea i osagaiz eratuta badago:

$$V = n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2 + n_3 \bar{v}_3 + \ldots = \sum_i n_i \bar{v}_i \qquad (14.7)$$

Bolumena batukorra ez izatearen arrazoia erraz ikus daiteke osagaien molekulen forma eta tamainari begiratuz besterik. Uraren molekulak, adibidez, esferikoak izan daitezke eta litro bat ur hartzen dugunean, litro horretan zati bat molekulek berek betetzen dute eta beste dena molekulek tartean uzten duten zuloek, hau da, bolumen askea deritzonak. Bolumen aske hau, erraz uler daitekeen moduan, molekulen formarekin eta tamainarekin erlazionatuta dago. Tamaina berdina (bolumen berdina) izanik molekulek, bolumen askea ezberdina da molekulak esferikoak ala kubikoak edo prismatikoak izan; eta forma ezberdineko molekulak nahasten baditugu bolumen askeak ere ez du izan beharrik forma bati dagokion bolumen askearen berdina, ez beste forma bati dagokionaren berdina. Horregatik, ura (molekula esferikoak, adibidez) alkoholarekin (molekula kubikoak adibidez) nahasten ditugunean bolumen askea guztiz aldatuta geratzen da, molekulen formaren arabera, tamainaren arabera eta molekula-kopuruaren arabera, hau da, kontzentrazioaren arabera. Beraz, bolumen molar partzialak, makroskopikoki begiratuz, tenperaturaren menpe egongo dira, presioaren menpe eta kontzentrazioaren menpe.

Behin intuitiboki eman ondoren bolumen molar partzialen esanahia, goazen aurkitzera adierazpen matematiko bat. Adierazpen matematiko hau erabiliko dugu aurrerago magnitude molar partzialak berak esperimentalki lortzeko.

Bolumena, orain arte horretaz aritu gara, presioaren, tenperaturaren eta mol-kopuruaren menpe dago:

$$V = V(P,T,n_1,n_2,n_3....) \qquad (14.8)$$

Orain arte mol-kopurua jarri ez bada antzerako espresiotan arrazoi batengatik izan da, alegia, sistema itxiak aztertu ditugulako, eta horietan mol-kopuruaren aldaketarik izaten ez delako.

Nahastearen bolumenaren aldaketa (dV) presio-aldaketak (dP) ekar dezake, edo tenperatura-aldaketak (dT), edo mol-kopuruen aldaketek (dn_i), edo denek batera. Matematikoki:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} dn_i \qquad (14.9)$$

Tenperatura eta presioa aldatzen ez baditugu eta bai, bakarrik, mol-kopuruak hauxe edukiko dugu:

$$dV = \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i \qquad (14.10)$$

Disoluzio baten bolumena aldatzeko, beraz, presioa eta tenperatura aldatzeke, mol--kopuruak aldatuz egin daitekeela esaten du espresio horrek eta deribatu partzialak *i* osagaiaren mol bakoitzeko disoluzioak jasaten duen bolumen-aldaketa da; eta hauxe da, alegia, bolumen molar partzialen definizio matematikoa. Lehen erabilitako nomenklatura berrartuz:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \bar{v}_i \qquad (14.11)$$

Eta horren arabera:

$$dV = \bar{v}_1 dn_1 + \bar{v}_2 dn_2 + \bar{v}_3 dn_3 + \ldots = \sum_i \bar{v}_i dn_i \qquad (14.12)$$

Goazen, (14.7) ekuazioa lortu nahian, (14.12) ekuazioaren integrazioa egitera, kontutan izanda bolumen molar partzialak, tenperaturaren eta presioaren menpe egonez gain, mol-kopuruen menpe ere badaudela. Horretarako n_1, n_2... mol dituen disoluzio bati osagaien kantitate ezberdinak erantsiko dizkiogu mol-kopurua λn_1, λn_2... mol izan arte. Bolumena hasieran V bazen, orain bolumena λV izango da. Aldaketa beraz: $dV = \lambda V - V = V(\lambda - 1)$.

Mol-kopuruen aldaketak, era berean:

$$dn_1 = \lambda n_1 - n_1 = n_1(\lambda - 1)$$

$$dn_2 = \lambda n_2 - n_2 = n_2(\lambda - 1)$$

.....

(14.12) ekuazioan ordezkatuz:

$$V(\lambda - 1) = n_1(\lambda - 1)\bar{v}_1 + n_2(\lambda - 1)\bar{v}_2 + \ldots\ldots\ldots \qquad (14.13)$$

Sinplifikatuz (14.7) ekuazioa lortzen da.

Ikusten den bezala intuitiboki lortutakoa matematikoki lortzera iritsi gara. Froga garbia, noski, matematikoki adierazitakoak eta intuizioak emandakoa gauza bera dela.

Bolumenarekin egindakoa magnitude estentsibo guztiekin egin daiteke: Entropia, entalpia, barne-energia, etab. Denentzat ez ditugu (14.7) eta (14.12) kideko ekuazioak idatziko, baina bai, duen nomenklatura bereziagatik eta duen erabilpenagatik, Gibbs-en energia askearentzat:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \qquad (14.14)$$

$$G = \sum_i \mu_i \; n_i \qquad (14.15)$$

μ_i i osagaiaren Gibbs-en energia aske molar partziala, potentzial kimikoa deritzona, izanik. Potentzial kimikoaren definizioa eta beste zenbait magnitude molar partzialena, hona hemen:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} \qquad (14.16)$$

$$\bar{e}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} \qquad (14.17)$$

$$\bar{s}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} \qquad (14.18)$$

$$\bar{h}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} \qquad (14.19)$$

14.2.- Magnitude molar partzialen propietateak

Orain arte magnitude molar partzialak definitu ditugu eta bere esanahia eman dugu. Orain sail honetan magnitude molar partzialen zenbait ezaugarri emango ditugu:

a) Magnitude molar partzialak nahastean parte hartzen duten osagai bakoitzaren kontribuzioa ematen du disoluzioaren magnitude osoan; eta horregatik idatzi dugu, alegia, espresio hau:

$$U = \sum_i n_i \bar{u}_i \qquad (14.20)$$

U edozein magnitude estentsibo da eta $\bar{u}_i$ i osagaiaren magnitude molar partziala.

Beste adierazpen hau ez dela betetzen ondorioztatzen du:

$$U = \sum_i u_i n_i \qquad (14.21)$$

u_i i osagaiaren magnitude molarra izanik.

b) Osagai batez eratutako sistemetan ezin da magnitude molar partzialez hitz egin eta magnitude molarrez mintzatu behar da. Magnitude molarra eta magnitude molar partziala gauza bera dela esan daiteke. Beraz, hauxe beteko da:

$$U = n_1 u_1 \qquad (14.22)$$

c) Magnitude molar partzialak magnitude intentsiboak dira. n_1, n_2, n_3... mol--kopuruz osotutako disoluzio batetan osagaien magnitude molar partzialak beti berdinak izango dira, disoluzio osoa hartu, edo 1 cm^3 hartu edo 1 μl hartu. Honek ez du esan nahi, ordea, magnitude molar partzialak ez direla mol-kopuruaren menpeko. Eta horrela n_1, n_2, n_3... mol-kopuruak eduki beharrean, n'_1, n'_2, n'_3... molak baditugu, $n'_1 \neq n_1\lambda$, $n'_2 \neq n_2\lambda$ eta $n'_3 \neq n_3\lambda$ direlarik, osagaien magnitude molar partzialak ez-berdinak izango dira kasu bietan. Horregatik honelaxe idatz daiteke:

$$\bar{u}_i = \bar{u}_i \left(P, T, n_1, n_2, n_3, \ldots\right) \qquad (14.23)$$

Eta magnitude intentsiboa delako, bestalde:

$$\bar{u}_i = \bar{u}_i \left(P, T, \lambda n_1, \lambda n_2, \lambda n_3, \ldots\right) \tag{14.24}$$

Magnitude molar partzialen balioa ez da aldatu.

d) Zer erlazio dago, badago, disoluzio bat eratzen duten osagaien magnitude molar partzialen artean? Erlaziorik balitz, bi osagaiz, adibidez, eratutako disoluzio batetan dauden osagaietatik baten magnitude molar partziala ezaguna bada, bestearena kalkulatu ahal izango dugu. Helburua betetzeko bi espresio hauek erabiliko ditugu:

$$U = \sum_i n_i \bar{u}_i \tag{14.25}$$

$$U = U \left(P, T, n_1, n_2 \ldots\right) \tag{14.26}$$

Diferentziatuz:

$$dU = \sum_i n_i \, d\bar{u}_i + \sum_i \bar{u}_i \, dn_i \tag{14.27}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j \neq i}} dn_i \tag{14.28}$$

Berdinduz:

$$\sum_i n_i d\bar{u}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP \tag{14.29}$$

Laborategiko lan askotan presio eta tenperatura konstantean lan egin ohi da, eta orduan:

$$\sum_i n_i d\bar{u}_i = 0 \tag{14.30}$$

Eta hauxe da, alegia, aurkitzen ari ginen espresioa. Gibbs-en energia askeari aplikatuz gero *Gibbs-Duhem-en ekuazioa* dugu:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \qquad (14.31)$$

Disoluzio bitarren kasuan, berriz:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \qquad (14.32)$$

e) Honekin bukatu aurretik, lor dezagun aski inportantea izango den espresio bat, magnitude molar partzialak magnitude intentsiboak direnekotan oinarritua. Alegia:

$$\overline{u}_i = \overline{u}_i(P, T, n_1, n_2 \ldots) \qquad (14.33)$$

eta $\overline{u}_i = \overline{u}_i(P, T, \lambda n_1, \lambda n_2, \lambda n_3 \ldots)$ (14.34)

Hau da, magnitude molar partzialak berdin mantentzen dira osagaien mol-kopuruak neurri berdinean aldatzen badira; beste hitz batzutan esanda: Kontzentrazioak aldatzen ez badira. Deribatuz λ-rekiko:

$$\frac{\partial \overline{u}_i}{\partial \lambda} = \frac{\partial \overline{u}_i}{\partial P}\frac{\partial P}{\partial \lambda} + \frac{\partial \overline{u}_i}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial \lambda} + \frac{\partial \overline{u}_i}{\partial (n_1\lambda)}\frac{\partial (n_1\lambda)}{\partial \lambda} + \frac{\partial \overline{u}_i}{\partial (n_2\lambda)}\frac{\partial (n_2\lambda)}{\partial \lambda} + \ldots (14.35)$$

Edo:

$$\frac{\partial \overline{u}_i}{\partial \lambda} = 0 = \frac{\partial \overline{u}_i}{\partial (n_1\lambda)} n_1 + \frac{\partial \overline{u}_i}{\partial (n_2\lambda)} n_2 + \ldots \qquad (14.36)$$

Nola espresio honek λ-ren edozein baliorentzat balio duen $\lambda = 1$ balioarentzat ere balioko du. Ordezkatuz:

$$n_1 \frac{\partial \overline{u}_i}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \overline{u}_i}{\partial n_2} + \ldots = 0 \qquad (14.37)$$

Sistema bi osagaiz osatuta dagoenean:

$$n_1 \frac{\partial \overline{u}_2}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \overline{u}_2}{\partial n_2} = 0 \tag{14.38}$$

Baina nola hauxe ere betetzen den:

$$\frac{\partial \overline{u}_2}{\partial n_1} = \frac{\partial^2 U}{\partial n_2 \partial n_1} = \frac{\partial^2 U}{\partial n_1 \partial n_2} = \frac{\partial \overline{u}_1}{\partial n_2} \tag{14.39}$$

(14.38) ekuazioa honelaxe idatzi ahal izango da:

$$n_1 \frac{\partial \overline{u}_1}{\partial n_2} + n_2 \frac{\partial \overline{u}_2}{\partial n_2} = 0 \tag{14.40}$$

Zatiki molarrak erabiliz mol-kopuruen ordez:

$$x_1 \frac{\partial \overline{u}_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \overline{u}_2}{\partial x_2} = 0 \tag{14.41}$$

(14.38) ekuazioaren ordez, hau ere idatz daiteke:

$$n_1 \frac{\partial \overline{u}_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \overline{u}_1}{\partial n_2} = 0 \tag{14.42}$$

Eta (14.39) ekuazioa kontutan harturik:

$$n_1 \frac{\partial \overline{u}_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \overline{u}_2}{\partial n_1} = 0 \tag{14.43}$$

Zatiki molarrak jarriz gero mol-kopuruen ordez, berriz:

$$x_1 \frac{\partial \overline{u}_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \overline{u}_2}{\partial x_1} = 0 \tag{14.44}$$

f) Osagai beraren propietate molar partzialen arteko erlazioak. Magnitude termodinamikoen artean dauden erlazioak betetzen dira magnitude molar partzialen artean ere. Honela:

$F = U - TS$ bada, magnitude molar partzialen kasuan $\bar{f}_i = \bar{u}_i - T\bar{s}_i$

$G = H - Ts$ bada, magnitude molar partzialen kasuan $\mu_i = \bar{h}_i - T\bar{s}_i$

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ bada, magnitude molar partzialen kasuan $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)P = -\bar{s}_i$

Eta horrela espresio termodinamiko guztientzat.

14.3.- Gas idealen magnitude molar partzialak

Galdera honetan magnitude molar partzialen kasu konkretu bat, gas idealena alegia, ikusiko da, eta konkretoki bolumen molar partziala eta Gibbs-en energia aske molar partziala (potentzial kimikoa).

a) Bolumen molar partziala.

Nahaste idealean i osagai baditugu, n_1, n_2, n_3... mol-kopuru gas bakoitzeko, nahastearen bolumena hauxe izango da:

$$V = \frac{\sum_i n_i RT}{P} \qquad (14.45)$$

eta i gasari dagokion bolumena:

$$V_i = \frac{n_i RT}{P}$$

Bolumen molarra, berriz:

$$v_i = \frac{RT}{P} \qquad (14.46)$$

i osagaiaren bolumen molar partziala (14.45) ekuazioa n_i-arekiko deribatuz lortuko dugu:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} = \frac{RT}{P} \qquad (14.47)$$

Beraz, ikusten den bezala, gas idealez osatutako nahaste idealetan osagaien bolumen molarrak eta bolumen molar partzialak berdinak dira, bolumenak batukorrak direlako, hain zuzen ere.

b) Gibbs-en energia aske molar partziala edo potentzial kimikoa.

Gorago esan dugun bezala, magnitude termodinamikoekin betetzen diren espresioak, era berean betetzen dira magnitude molar partzialekin. Gogora dezagun lehenengo 13. ikasgaian emandako (13.55) ekuazioa.

Gas idealen nahastea dugunean, espresio bera betetzen da osagai guztientzat:

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln P_i \qquad (14.48)$$

P_i i gasaren presio partziala izanik eta μ_i^* i osagaiaren potentzial kimikoa bere presio partziala unitatea denean.

Nahastea ideala denez, Dalton-en legea beteko da osagai guztientzat: $P_i = P\, y_i$. P presio totala da eta y_i i gasaren zatiki molarra. Ordezkatuz:

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln P + RT \ln y_i \qquad (14.49)$$

Normalean, espresioa honelaxe idatzi ohi da:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln y_i \qquad (14.50)$$

$\mu_i^o = \mu_i^* + RT\, ln\, P$ delarik eta, ikusten den bezala, presioaren eta tenperaturan menpe dago. μ_i^o i osagai puruaren potentzial kimikoa da.

14.4.- Propietate molar partzialen ebaluazioa

Ikusiko ditugun metodoek denek dute oinarri propietate molar partzialen definizioa, (14.11) ekuazioa alegia, eta denak (hiru metodo ikusiko ditugu) dira metodo grafikoak.

1.- Lehenengo metodo grafikoa

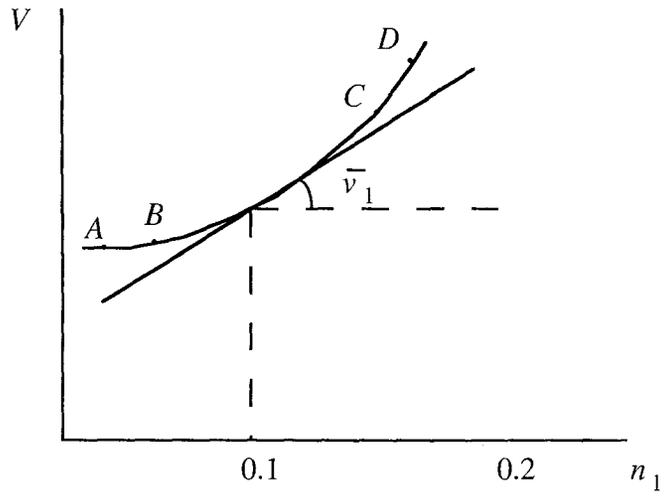
Erabiliena ez bada ere zuzenen erabiltzen duena da magnitude molar partzialaren definizioa. Definizioaren arabera, *i* osagaiaren magnitude molar partziala nola aldatzen den magnitude hori da, beste osagaien mol-kopuruak eta tenperatura eta presioa konstante mantenduz, disoluzioari mol bat *i* botatzen diogunean.

Eman dezagun 1 osagaiaren bolumen molar partziala neurtu nahi dugula n_1= 0,1; n_2= 0,3; n_3= 0,7 disoluzio hirutarrean 25 ^oC-tan eta 1 atm presiopean. Hau egiteko zenbait disoluzio ezberdin gertatuko ditugu, denak berezitasun batekin, alegia n_2= 0,3 izango da beti eta n_3= 0,7. Adibidez:

A disoluzioa	B disoluzioa	C disoluzioa	D disoluzioa
n_1= 0,01	n_1= 0,03	n_1= 0,12	n_1= 0,16
n_2= 0,3	n_2= 0,3	n_2= 0,3	n_2= 0,3
n_3= 0,7	n_3= 0,7	n_3= 0,7	n_3= 0,7

Zenbat eta disoluzio gehiago gertatu hobe. Ondoren bolumena neurtuko zaie disoluzioei eta irudikatu n_1-aren aurrean. Ikus 14.1 irudia. Gure nahia 1 osagaiaren bolumen molar partziala neurtzea denez, n_1 = 0,1 puntuan tangentea egingo dugu lortutako kurban. Zuzenaren malda lortu nahi genuen bolumen molar partziala izango da.

Grafika horretatik, jakina, n_1 = 0,2 puntuari edo beste edozein punturi dagokion bolumen molar partziala ere lor daiteke. Metodo honek, ordea, ez digu grafika horren bidez beste osagaien bolumen molar partzialak lortzeko aukera ematen. Beste grafika bat egin beharko genuke horretarako, edo 2 osagaiaren mol-kopuru ezberdinetan, 2 osagaiaren bolumen molar partziala lortu nahi badugu, edo 3 osagaiaren mol-kopuru ezberdinentzat, 3 osagaiaren bolumen molar partziala lortu nahi bada. Dena dela bi osagaiz baino gehiagoz osatutako disoluzioentzat ez dago beste aukerarik metodo hau baino.



14.1 irudia Bolumen molar partzialak lortzeko lehen metodo grafikoa.

Esan dezagun bukatzeko disoluzioen bolumenen neurketak ez direla zuzenean egiten, dentsitatearen bidez baizik, piknometro batez. Disoluzioaren dentsitatea neurtu ondoren disoluzio osoaren bolumena hauxe izango da:

$$V = m/\rho$$

$m = n_1M_1 + n_2M_2 + n_3M_3$ izanik.

2.- Bigarren metodo grafikoa edo ordenatuen metodoa

Metodo hau oso ona da eta erabilienetako bat, batez ere disoluzio bitarrentzat. Metodoa bera azaltzen hasi aurretik urrats teoriko-matematiko batzuk emango ditugu. Desarroilo guztia bolumenarentzat egingo badugu ere, edozein magnitude estentsiborentzat balio du.

Horretaz, (14.6) ekuazioa abiapuntutzat hartuz zatika dezagun mol-kopuru totalaz:

$$\frac{V}{n_1 + n_2} = V_m = x_1\bar{v}_1 + x_2\bar{v}_2 \qquad (14.51)$$

V_m batazbesteko bolumen molarra delarik. Hauxe izango da alegia, esperimentalki neurtuko dugun parametroa, hau ere, aurreko metodoan bezala dentsitateen neurrietatik lortua:

$$V_m = \frac{\dfrac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho}}{n_1 + n_2} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} \tag{14.52}$$

x_i osagaien zatiki molarrak izanik eta M_i dagozkien pisu molekularrak.

(14.51) ekuazioa x_1-arekiko deribatuz:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)_{P,T} = \bar{v}_1 + x_1\left(\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial x_1}\right)_{P,T} - \bar{v}_2 + x_2\left(\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial x_1}\right)_{P,T} \tag{14.53}$$

14.2 sailean lortutako (14.44) ekuazioa kontutan hartuz gero:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)_{P,T} = \bar{v}_1 - \bar{v}_2 \tag{14.54}$$

(14.51) ekuazioarekin batera bi espresio hauek lor daitezke:

$$\bar{v}_1 = V_m + x_2\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)_{P,T} \tag{14.55a}$$

$$\bar{v}_2 = V_m - x_1\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)_{P,T} \tag{14.55b}$$

Lehen esan dugun bezala eta ekuazio honen bidez ikus daitekeen bezala, V_m da esperimentalki neurtu beharreko parametroa x_1-aren (edo x_2-aren) funtzioan.

Esperimentalki honelako disoluzioak, adibidez, gertatuko dira:

$n_1 = 0$	$n_1 = 0{,}1$	$n_1 = 0{,}2$	$n_1 = 0{,}3$	$n_1 = 0{,}4$
$n_2 = 1$	$n_2 = 0{,}9$	$n_2 = 0{,}8$	$n_2 = 0{,}7$	$n_2 = 0{,}6$

Eta V_m kalkulatu disoluzioei dentsitatea neurtu ondoren. Ohar gaitezen disoluzio horientzat, dauden moduan, mol-kopurua eta zatiki molarra berdinak direla.

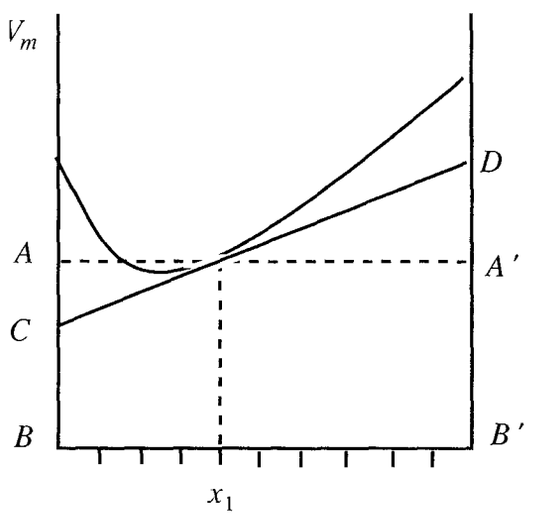
V_m irudikatuz x_1-aren aurrean lortzen den kurbatik (ikus 14.2. irudia) bi osagien magnitude molar partzialak lortuko ditugu, nahi dugun disoluzioarentzat. Eman dezagun, adibide moduan, x_1 = 0,4 disoluzioarentzat lortu nahi ditugula magnitude molar partzialak. Balio horri dagokion puntuan tangentea egingo diogu kurbari. Geometrikoki erraz atera daitekeen bezala:

$$B'D = A'B' + A'D \quad \text{eta} \quad BC = AB - AC$$

Baina beste espresio hauek kontutan izanda:

$$V_m = A'B' \quad \text{eta} \quad A'D' = x_2\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)_{P,T}$$

$$V_m = AB \quad \text{eta} \quad AC = x_1\left(\frac{\partial V_m}{\partial x_1}\right)_{P,T}$$



14.2 irudia Batazbesteko bolumen molarra zatiki molarraen funtzioan.

Erraz atera daiteke, (14.55) ekuazioak kontutan harturik:

$$B'D = \bar{v}_1 \quad \text{eta} \quad BC = \bar{v}_2$$

Magnitude molar partzialak, beraz, tangenteak eman dituen ordenatuak dira eta horregatik esaten zaio metodo honi ordenatuen metodoa. Ikusten den bezala grafika batez bi magnitude molar partzialak lor daitezke. Ez du balio metodo honek, ordea, bi osagai baino gehiagoko disoluzioentzat.

3.- Hirugarren metodo grafikoa

Orain arte emandako metodoetan magnitude estentsiboa esperimentalki neur daitekeela onartu da, bi metodoen azkenengo urratsean V edo V_m irudikatzen dira eta, konposizioaren aurrean, V edo V_m esperimentalki neurtu behar denaren seinale. Ordea, magnitude estentsibo guztien neurketa ezin da beti egin eta bere aldaketak bakarrik neur daitezke. Bolumena eta bero-ahalmena, adibidez, esperimentalki neur daitezkeen bitartean, entalpia, entropia, Gibbs-en energia askea, etab. ezin dira neurtu bere aldketak ez bada. Beraz magnitude molar partzialak lortzeko metodoa aukeratzerakoan kontutan hartu beharreko arazoa da.

Eman dezagun bada, U magnitude estentsiboaren balio molar partzialak lortu nahi ditugula, ezinezkoa zaigularik bere balio absolutuak neurtu eta bai, bakarrik, magnitudearen aldaketak.

Sistema bitarra onartuz disoluzioaren U-aren balioa honelaxe idatz daiteke:

$$U = n_1u_1 + n_2u_2 + \Delta U \qquad (14.56)$$

u_i osagaien balio molarra izanik eta ΔU nahaste-prozesuan gertatzen den U magnitudearen aldaketa, $n_1u_1 + n_2u_2$ delakoa nahastu aurretik sistemaren U-aren balioa dela kontutan hartu behar da eta. Baina U honelaxe ere idatz daiteke:

$$U = n_1\bar{u}_1 + n_2\bar{u}_2 \qquad (14.57)$$

$\bar{u}_1$ eta $\bar{u}_2$ kalkulatu nahi ditugun magnitude molar partzialak direlarik.

Bi espresio horietatik:

$$n_1u_1 + n_2u_2 + \Delta U = n_1\bar{u}_1 + n_2\bar{u}_2 \qquad (14.58)$$

Mol-kopuru totalaz zatikatuz, berriz:

$$x_1u_1 + x_2u_2 + \Delta U_m = x_1\bar{u}_1 + x_2\bar{u}_2 \tag{14.59}$$

ΔU_m magnitudearen batazbesteko nahaste-aldaketa delarik. x_1-arekiko deribatuz:

$$u_1 - u_2 + \left(\frac{\partial \Delta U_m}{\partial x_1}\right)_{P,T} = \bar{u}_1 + x_1\left(\frac{\partial \bar{u}_1}{\partial x_1}\right)_{P,T} - \bar{u}_2 + x_2\left(\frac{\partial \bar{u}_2}{\partial x_1}\right)_{P,T} \tag{14.60}$$

Gorago bezala, (14.44) ekuazioa kontutan hartuz gero:

$$\bar{u}_2 - u_2 = \bar{u}_1 - u_1 - \left(\frac{\partial \Delta U_m}{\partial x_1}\right)_{P,T} \tag{14.61a}$$

$$\bar{u}_1 - u_1 = \bar{u}_2 - u_2 - \left(\frac{\partial \Delta U_m}{\partial x_1}\right)_{P,T} \tag{14.61b}$$

Baina, bestalde, (14.65) ekuaziotik:

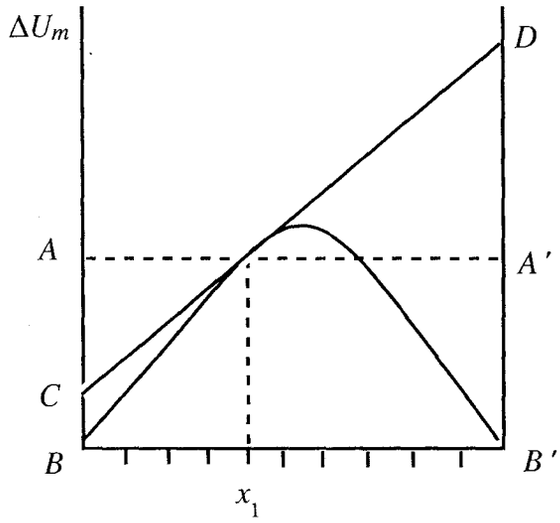
$$\bar{u}_2 - u_2 = \frac{x_1u_1 - x_1\bar{u}_1 + \partial \Delta U_m}{x_2} \tag{14.62a}$$

$$\bar{u}_1 - u_1 = \frac{x_2u_2 - x_2\bar{u}_2 + \partial \Delta U_m}{x_1} \tag{14.62b}$$

Berdinduz binan-binan, hauexek lortuko ditugu:

$$\bar{u}_1 - u_1 = \partial \Delta U_m + x_2\left(\frac{\partial \Delta U_m}{\partial x_1}\right)_{P,T} \tag{14.63a}$$

$$\bar{u}_2 - u_2 = \partial \Delta U_m - x_1\left(\frac{\partial \Delta U_m}{\partial x_1}\right)_{P,T} \tag{14.63b}$$



14.3 irudia Magnitude baten nahaste-aldaketa zatiki molarraren funtzioan.

Hemendik aurrera ekuazio honen erabilpen esperimentala ikusiko dugu. ΔU_m neurtu besterik ez dago eta irudikatu x_1-aren aurrean (14.3 irudia). Grafikoki ikus daitekeen bezala:

$$BC = AB - AC \quad \text{eta} \quad B'D = A'B' + A'D$$

Nola $AB = A'B' = \Delta U_m$ den, eta era berean:

$$AC = x_1\left(\frac{\partial \Delta U_m}{\partial x_1}\right)_{P,T} \quad eta \quad A'D = x_2\left(\frac{\partial \Delta U_m}{\partial x_1}\right)_{P,T}$$

Garbi dago, ondorioz:

$$BC = \overline{u}_2 - u_2 \quad \text{eta} \quad B'D = \overline{u}_1 - u_1$$

Ikusten den bezala, aurreko metodoan bezala, ordenatuek ematen dizkigute magnitude molar partzialen aldaketak (ez balio absolutuak).

14.5.- Itxurazko propietate molarrak eta hauen erabilpena

Itxurazko propietate molarrek ez dute inongo esanahi termodinamikorik baina, ondoren ikusiko dugun bezala, magnitude molar partzialekin erlaziona daitezke eta hauek

lortzeko erabili. Bedi V nahastearen bolumena (magnitude estentsiboa) 1 osagaiaren n_1 mol eta 2 osagaiaren n_2 mol nahastu ditugunean. v_1 1 osagaiaren bolumen molarra bada 2 osagaiaren itxurazko bolumen molarra espresio honen bidez definituko dugu:

$$V = n_1 v_1 + n_2 \phi_v \tag{14.64}$$

ϕ_v 2 osagaiaren itxurazko bolumen molarra delarik.

Bestalde (14.6) ekuazioa ere kontutan hartuz:

$$\phi_v = \frac{n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2 - n_1 v_1}{n_2} \tag{14.65}$$

Nola erabil daitekeen definizo hau magnitude molar partzialak lortzeko, deriba dezagun (14.64) ekuazioa n_2-arekiko:

$$\bar{v}_2 = n_2 \left(\frac{\partial \phi_v}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1} + \phi_v \tag{14.66}$$

Itxurazko bolumen molarra esperimentalki lortuz gero, batek erraz lor dezake (14.66) ekuazioaren bidez osagai horri dagokion bolumen molar partziala. Beste osagaiaren bolumen molar partziala, berriz, (14.64) ekuazioa n_1-arekiko deribatuz lor daiteke:

$$\bar{v}_1 = v_1 + n_2 \left(\frac{\partial \phi_v}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_2} \tag{14.67}$$

Eta hemendik 1 osagaiaren bolumen molar partziala lortu ahal izango dugu. Itxurazko bolumen molarra zuzen-zuzen lor daiteke V-aren neurrietatik.

15. POTENTZIAL KIMIKOAREN ZENBAIT DEFINIZIO

15.1.- Potentzial kimikoaren zenbait definizio

Potentzial kimikoa magnitude molar partziala denez, eman dugu jadanik bere definizioa:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} \qquad (15.1)$$

Orain beste zenbait modu baliokide ikusiko ditugu gauza bera definitzeko, kontutan hartu behar baita, aurrerako ikusiko dugun bezala, potentzial kimikoa termodinamika kimikoaren magnituderik inportanteenetariko bat dela.

Barne-nergiarekiko definizioa lortzeko gogora dezagun lehenbizi lehenengo printzipioa eta bigarren printzipioa prozesu itzulgarrietan:

$$dU = T\,dS - P\,dV \qquad (15.2)$$

Hau da sistema baten barne-energia, edo entropia aldatuz edo bolumena aldatuz, edo biak batera aldatuz alda daiteke. Beste modu bastera esanda: $U = U(S,V)$. Gure helburua potentzial kimikoaren beste zenbait definizio lortzea denez gero, barne-energia mol-kopuruaren funtzioan ere jar daiteke:

$$U = U\,(S,V,n_1,n_2....) \qquad (15.3)$$

Diferentziatuz:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} dn_i \qquad (15.4)$$

Hau da:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} dn_i \qquad (15.5)$$

(15.2) ekuaziotik atera daitekeen bezala.

Bestalde, Gibbs-en energia askearen definiziotik, presio eta tenperatura konstantean:

$$dG_{P,T} = dU + P\,dV - T\,dS \qquad (15.6)$$

Ordezkatuz (15.5) ekuazioa:

$$dG_{P,T} = \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} dn_i \qquad (15.7)$$

Baina (14.14) ekuazioa kontutan hartuz gero:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} \qquad (15.8)$$

Modu antzerako batez entalpiarekin egin daiteke, bi ekuazio hauek kontutan izanik:

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j\neq i}} dn_i \qquad (15.9)$$

$$dG = dH - T\,dS - S\,dT \qquad (15.10)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j\neq i}} \tag{15.11}$$

Eta Helmholtz-en energia askearekiko:

$$dA = -Pdv - SdT + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{v,T,n_{j\neq i}} dn_i \tag{15.12}$$

$$dG = dA + P\,dV + V\,dP \tag{15.13}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{P,V,n_{j\neq i}} \tag{15.14}$$

Beraz, eta amaitzeko, honelaxe geratuko da Lehen Printzipioa:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn \tag{15.15}$$

Bigarren atalaren azkenengo osagaia lan kimikoa da, mol-kopuruaren aldaketa dagoelako sartua.

15.2.- Potentzial kimikoaren aldaketa tenperaturarekin eta presioarekin: Gibbs-Helmholtz-en ekuazioa

Aurrerago ikusiko dugun bezala esperientzia askotan errazen neur daitekeen magnitude termodinamikoa Gibbs-en energia askea da edo, zehatzako esanda, magnitude horren aldaketa prozesu batetan edo orekazko bi egoeraren artean. Gainera, kasu horietan prozesuan gertatzen den entalpia-aldaketa ez da oso erraza neurtzen eta, zergatik ez, bolumen-aldaketak neurtzea ere zail samarra da. Galdera honen helburua, alegia, horixe da: Nola lor zail neur daitezkeen magnitudeen balioak (ΔH, ΔS eta ΔV, adibidez) Gibbs--en energia askearen neurrietatik.

Horretarako, har dezagun espresio hau:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} dn_i \qquad (15.16)$$

Hona hemen bertatik atera daitezkeen bi ondorio:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}} \quad \text{eta} \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} \qquad (15.17)$$

Nola bigarren deribatu gurutzatuak berdinak diren, lehenengoa tenperaturarekiko deribatuz eta bigarrena mol-kopuruarekiko:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_{j\neq i}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,n_{j\neq i}} \qquad (15.18)$$

Bigarren atala entropia molar partzialaren definizioa denez:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_{j\neq i}} = -\bar{s}_i \qquad (15.19)$$

Potentzial kimikoa neur badezakegu, bada, esperimentalki zenbait tenperaturatan, μ_i *vs.* T irudikapenaren maldatik i osagaiaren entropia molar partziala lortuko dugu.

Era berean, (15.16) ekuaziotik hauek atera daitezke:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,n_{j\neq i}} \quad \text{eta} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} \qquad (15.20)$$

Hauetatik, berriz, lehenengoa presioarekiko deribatuz eta bigarrena mol-kopuruarekiko, nola bigarren deribatu gurutzatuak berdinak diren:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right) \qquad (15.21)$$

Bigarren atala i osagaiaren bolumen molar partziala denez gero:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right) = \bar{v}_i \tag{15.22}$$

Potentzial kimikoak neurtuz presioaren funtzioan maldak i osagaiaren bolumen molar patziala emango digu.

Bukatzeko, i osagaiaren entalpia molar partziala lortzeko modua urratuko dugu. Horretarako (15.19) ekuazioa erabiliko dugu eta espresio hau:

$$\mu_i = \bar{h}_i - T\bar{s}_i \tag{15.23}$$

Ordezkatu besterik ez dugu:

$$\bar{h}_i = \mu_i - T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right) \tag{15.24}$$

Hau Gibbs-Helmholtz-en ekuazioaren forma bat da, ezezagunena. Beste forma bat lortzeko T^2 biderkatu besterik ez dugu eta espresio hau betetzen dela ohar:

$$\frac{T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right) - \mu_i}{T} = \frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T} \tag{15.25}$$

Beraz:

$$-\frac{\bar{h}_i}{T^2} = \left[\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right] \tag{15.26}$$

Hauxe da, alegia, Gibbs-Helmholtz-en ekuazioaren formarik ezagunena. μ_i/T irudikatuz gero T-aren aurrean, malda T^2 delkoaz biderkatu besterik ez dugu i osagaiaren entalpia molar partziala lortzeko.

Gibbs-Helmholtz-en ekuazioaren beste forma bat, bukatzeko hauxe da:

$$\bar{h}_i = \frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} \tag{15.27}$$

16. FASE-TRANTSIZIOAK. *CLAPEYRON*-EN EKUAZIOA.

16.1.- Osagai bakarreko faseen arteko oreka

Orain arte emandako eztabaidak teoria termodinamikoaren zenbait oinarri finkatzeko erabili dira; une egokia da hau emaitzen zenbait aplikazio kontutan hartzeko. Ikasgai honetan osagai bakarrez, baina bi fasetan edo gehiagotan banatuta, osatutako sistemen orekaz arituko gara. Hau da, adibidez, ur likidoa/lurrina oreka, izotza/lurrina oreka, etab. Azterketa osoan sistema itxitzat joko dugu, hots, ez da masa-transferentziarik izango sistematik kanpora edo barrura. Dena dela, azpisistemak (faseak, alegia) irekiak izango dira; masa-tranferentzia izan daiteke fase batetik bestera. Lan kimiko totala zero bada ere, fase bakoitzean egiten den lan kimikoak ez du zero izan beharrik.

Kasu konkretoei ekin aurretik, faseen artean oreka izan dadin bete behar diren baldintzak aterako ditugu. Badakigu tenperatura berdinean daudenean faseak, bero-transferentzia galerazten dela; presioa berdina denean, berriz, lan mekanikoa dago galerazita. Zein magnitude izango da, horretaz, masa-transferentzia kontrolatzen duena? Galdera honi erantzuna ematen saiatuko gara.

Edozein prozesutan gertatzen den Gibbs-en energia askearen aldaketa honelaxe adieraz daiteke:

$$dG = -SdT + vdP + \sum_{\alpha}\sum_{i}\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \qquad (16.1)$$

Sistema α fasez eta i osagaiz eratuta dagoenean.

Ari garen kasuan osagai bat baino ez dagoela onartuz eta bi fase (α eta β) honelaxe geratuko zaigu (16.1) espresioa:

$$dG = -SdT + vdP + \mu^{\alpha} dn^{\alpha} + \mu^{\beta} dn^{\beta} \qquad (16.2)$$

Orekara iritsitakoan, eta horixe da, hain zuzen ere, aztertu nahi duguna, Gibbs-en energia askearen aldaketa zero izanik eta tenperatura eta presioa mantendu egiten ditugula suposatuz:

$$dG = 0 = \mu^{\alpha} dn^{\alpha} + \mu^{\beta} dn^{\beta} \qquad (16.3)$$

Faseen artean masa transferentzia gerta badaiteke ere, sistema osoa itxia dela jo dezakegu. Kasu horretan:

$$dn^{\alpha} = -dn^{\beta} \qquad (16.4)$$

Ordezkatuz eta ordenatuz:

$$\left(\mu^{\alpha} - \mu^{\beta}\right) dn^{\alpha} = 0 \qquad (16.5)$$

Nola $dn^{\alpha} \neq 0$ den:

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} \qquad (16.6)$$

Sistema eratzen duen osagaiaren potentzial kimikoak bi faseetan berdina izan behar oreka egongo bada. Tenperatura eta presio konstantean potentzial kimikoa egiten zaigu orekaren kontrolatzaile.

Masaren transferentzia zein aldetara gertatuko den aztertzeko Gibbs-en energia askearen aldaketak negatiboa izan behar duela badakigu. Presio eta tenperatuta konstantean:

$$dG = \mu^{\alpha} dn^{\alpha} - \mu^{p} dn^{\alpha} < 0 \qquad (16.7)$$

Edo:

$$dn^{\alpha}\left(\mu^{\alpha} - \mu^{\beta}\right) < 0 \qquad (16.8)$$

Masa β fasetik α fasera pasatzen denean, $dn^{\alpha} > 0$ izango da; $\mu^{\alpha} - \mu^{p} < 0$ izango da eta ondorioz $\mu^{\alpha} < \mu^{\beta}$. Beraz, masa potentzial kimiko altuagoa duen fasetik bestera pasatuko da.

16.2.- Clapeyron-en ekuazioa

Osagai bakarreko eta bi fasetan banandutako sistemetan egoera asko daude, presioaren eta tenperaturaren arabera, bi aldagai aski ezagunak aipatzearren, orekazkoak direnak. Clapeyron-en ekuazioak orekazko egoera horiek ematen dizkigu aipatutako presio eta tenperaturaren funtzioan.

Orekazko edozein egoeratan $(\mu_{\alpha})_1 = (\mu_{\beta})_1$ betetzen da, 1 azpiindizeak lehenengo egoera esan nahi duelarik. Edozein prozesu gertatu ondoren, berriz, hauxe beteko da $(\mu_{\alpha})_2 = (\mu_{\beta})_2$. Osagaiak α fasean jasan duen aldaketa eta β fasean jasan duena berdinak izango dira:

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta} \tag{16.9}$$

Honelaxe idatz daitezke potentzial kimikoen aldaketak:

$$d\mu_{\alpha} = v_{\alpha}\, dP_{\alpha} - s_{\alpha}\, dT_{\alpha} \tag{16.10a}$$

$$d\mu_{\beta} = v_{\beta}\, dP_{\beta} - s_{\beta}\, dT_{\beta} \tag{16.10b}$$

Bai α faseak, bai β faseak jasan duten tenperaturaren eta presioaren aldaketak berdinak direnez:

$$v_{\alpha}\, dP - s_{\alpha}\, dT = v_{\beta}\, dP - s_{\beta}\, dT \tag{16.11}$$

Eta hortik Clapeyron-en ekuazioa:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_{\beta} - s_{\alpha}}{v_{\beta} - v_{\alpha}} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \tag{16.12}$$

Ekuazio honek nola aldatzen den trantsizio-presioa tenperaturarekin, edo alderantziz, ematen digu, prozesuan (fase-aldaketan) gertatzen den entropia- eta bolumen--aldaketarekin.

Fusio-tenperatura, adibidea ipintziarren, fusio-entropiarekin eta fusio--bolumenarekin ezberdin aldatzen da presioaren funtzioan.

Dena den, gehinetan egokiagoa izaten da ekuazio horretan entropia-aldaketa jarri beharrean entalpia jartzea, horretarako espresio hau kontutan hartuz:

$$\mu^{\alpha} = h^{\alpha} - Ts^{\alpha} = \mu^{\beta} = h^{\beta} - Ts^{\beta} \qquad (16.13)$$

Ordezkatuz, Clapeyron-en ekuazioaren beste forma bat agertzen zaigu:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \qquad (16.14)$$

Esanahia aurreko ekuazioaren berdin-berdina da. Kasu honetan Δh eta Δv parametro enpiriko ezagunagoak izan ohi dira Δs baino. Δh delakoa trantsizioan gertatzen den entalpia-aldaketa baita, hots, bero-trukaketa presio-konstantean.

16.3.- Clapeyron-en ekuazioaren zenbait erabilpen: Clausius--Clapeyron-en ekuazioa.

Edozein fase-trantsiziorentzat baliagarria bada ere Clapeyron-en ekuzioa, guk hemen solido/likido, solido/gas eta likido/gas trantsizioei aplikatuko diegu bakarrik.

a) Solido/likido trantsizioa

Solido bat likido egoerara pasatzen denean fusioa izan dela esaten dugu eta trantsizio hori presio jakin batetan gertatzen den tenperaturari fusio-tenperatura (T_m). Tenperatura hau, jakina, presioarekin alda daiteke Clapeyron-en ekuazioak, ondoren ikusiko dugunez, esaten digun bezala.

Fusioari aplikatuz: $\Delta v = v_L - v_S$ izango da eta Δh fusio-entalpia, Δh_m adieraziko duguna. L eta S azpiindizeek likido eta solido esan nahi dute. (16.14) ekuazioan ordezkatuz:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_m}{T(v_L - v_S)} \qquad (16.15)$$

Edo, nahi bada:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_L - v_S)}{\Delta h_m} \qquad (16.16)$$

Nola v_L eta v_S egoera likidoan eta egoera solidoan substantziak dituen bolumen molarrak diren, nahikoa da dentsitateak ezagutzea bi egoeratan bi balio horiek lortzeko:

$$v_L = \frac{M}{\rho_L} \quad \text{eta} \quad v_S = \frac{M}{\rho_S}$$

M substantziaren pisu molekularra delarik.

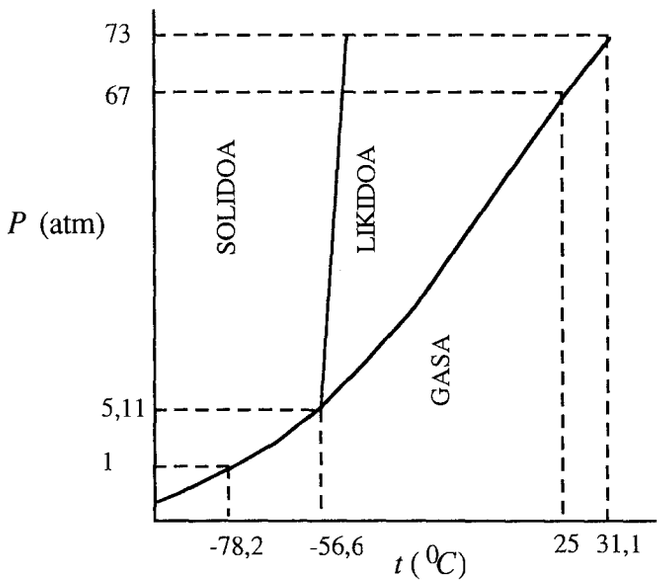
(16.16) ekuazioak nola aldatzen den fusio-tenperatura presioaren eraginez esaten du. Edozein kasutan, nola v_L eta v_S-aren arteko aldea handia ez den eta Δh_m delakoak balio handi samarra duen, fusio-tenperaturaren aldaketa presioaren eraginez ez da inoiz oso handia izaten. Orain arte esandakoak dT/dP delakoaren balio absolutuaz balio du.

Bere zeinuaz hitz egiterakoan, hau da, fusio-tenperatura handiagoa ala txikiagoa egingo den presioaren eraginpean, bi kasu ageri zaizkigu: Edo $v_L > v_S$, edo $v_L < v_S$.

$v_L > v_S$ denean, hau da, likidoaren dentsitatea txikiagoa denean solidoarena baino (kasurik arruntena dela esango genuke), $v_L - v_S > 0$ izango da eta nola $\Delta h_m > 0$ den beti:

$$\frac{dT}{dP} > 0 \qquad (16.17)$$

Hau da, fusio-tenperatura handiagoa egiten da presioa handiagoa egiterakoan. Zailago funditzen dira substantzia horiek presio altuetan. Presio/tenperatura fase-diagrametan solido/likido marraren malda positiboa izango da. Ikus 16.1 irudia.



16.1 irudia P/T diagrama CO_2 arentzat. Honentzat $v_L > v_S$

$v_L < v_S$ denean likidoaren dentsitatea handiagoa da solidoarena baino. Ez dago horrelako kasu asko, baina bai garrantzia handia duen bat: Ura. Nola $\Delta h_m > 0$ den beti:

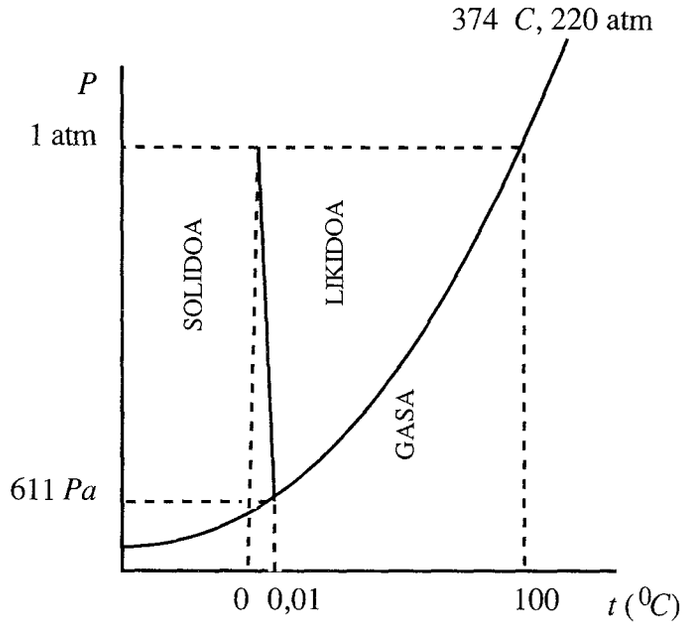
$$\frac{dT}{dP} < 0 \qquad (16.18)$$

Fusio-tenperatura, kasu honetan, txikiagoa egiten da presioa zenbat eta handiagoa izan; beraz, 1000 atm-ko presiopean uraren fusio-tenperatura 0^oC baino baxuagoa izango da. P/T fase-diagraman ageri den solido/likido oreka-marraren malda negatiboa izango da, 16.2 irudian ageri den bezala.

Bada esperientzia adierazgarri bat, uraren kasurako, fusio-tenperaturaren beherakada ondo asko ikustarazten duena. Ohar gaitezen 16.3 irudiaz.

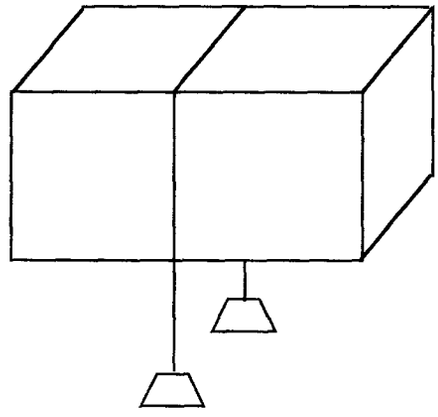
Bertan - 3^oC-tan termostatizatutako izotz-puxketa batetatik zintzilik, hari gogor eta mehe baten bidez, bi pisu handi daude. Pisuaren eraginez, presioa oso handia baita (hainbat handiagoa zenbat eta haria finagoa izan), fusio-puntua jaitsi egiten da (- 7^oC-taraino, agian) eta, ondorioz, hariaren azpian tokatzen den izotza funditu egiten da. Hariak orduan zeharkatu egingo du fase likidoa eta hurrengo geruza solidora iritxi. Bitartean hariaren gainean geratu den likidoa, orain presioa lehengo baliora etorri baita, izoztu

egingo da. Prozesua errepikatu egingo da izotzaren bigarren geruzarekin, eta horrela hariak izotz-puxketa osoa zeharkatu arte. Hariak izotza pasatuko du arrastorik utzi gabe.



16.2 irudia P/T fase-diagrama H_2O-arentzat. Substantzia honentzat $v_L < v_S$ da.

Ideiaren bat izan dezagun, generalean, fusio-tenperaturaren aldaketaren gainean presioak duen eraginaz, 40 atm-ko presioak grado bateko aldaketa dakarrela ondorio esango dugu.



16.3 irudia Izotzaren fusio-tenperaturaren beherakada, presioaren eraginez, ikusteko esperientzia sinplea.

b) Likido/bapore eta solido/vapore trantsizioak

Trantsizioan parte hartzen duten bi faseetatik bata lurrina denean, Clapeyron-en ekuazioak forma berezia hartzen du, konkretoki lurrinaren konportamendua ideala dela

jotzen bada; orduan Clausius-Clapeyron-en ekuazioa deritzona lortzen da. Hala bada, bi trantsizio horientzat honelaxe idatzi ahal izango dugu, lehen hurrats batean, (16.14) ekuazioa:

likido / lurrin trantsizioan: $$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_V - v_L)}{\Delta h_v} \qquad (16.19a)$$

solido / lurrin trantsizioan: $$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_V - v_S)}{\Delta h_S} \qquad (16.19b)$$

v_V lurrinaren bolumen molarra da eta Δh_v eta Δh_S lurrintze- eta sublimatze-entalpia molarrak. Kasu bietan lurrinaren bolumen molarra askoz ere handiagoa da likidoaren edo solidoaren bolumen molarra baino. Beraz:

$$v_V - v_L \approx v_V \qquad (16.20a)$$

$$v_V - v_S \approx v_V \qquad (16.20b)$$

(16.19) ekuazioetan ordezkatuz:

$$\frac{dT}{dP} \approx \frac{Tv_V}{\Delta h_v} \qquad (16.21a)$$

$$\frac{dT}{dP} \approx \frac{Tv_V}{\Delta h_S} \qquad (16.21b)$$

Lurrina ideala dela jotzen badugu: $v_V = RT/P$ beteko da eta ordezkatuz:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{RT^2}{P\Delta h_v} \qquad (16.22a)$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{RT^2}{P\Delta h_S} \qquad (16.22b)$$

Bi ekuazio hauek batean idatziko ditugu, azpiindizeak kenduz. Hona hemen Clausius- Clapeyron-en ekuazioa:

$$\frac{dP}{P} = d(\ln P) = \frac{\Delta h}{RT^2} dT \qquad (16.23)$$

Baina Calusius-Clapeyron-en ekuazioak beste bi forma ere har ditzake, goiko horretatik ateraak:

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2} \qquad (16.24)$$

Eta kontutan hartuz gero: $d(1/T) = -(1/T^2)dT$

$$\frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta h}{R} \qquad (16.25)$$

Ekuazio hauek likidoarekin edo solidoarekin orekan dagoen lurrinaren presioa (lurrin-presioa deritzona) nola aldatzen den tenperaturarekin ematen dute. Beste modu batetara esanda, likioden edo solidoen lurrin-presioen aldaketa tenperaturarekin ematen dute, Δh lurrintze- edo sublimatze-entalpiaek hartzen duten balioaren arabera. Nola Δh positiboa den beti, (16.24) ekuaziori jarraikiz, lurrin-presioa tenperaturarekin batera handiagoa edo txikiagoa egiten da.

(16.23) ekuazioa erraz integra daiteke, Δh delakoa konstantetzat jotzen badugu. Hurbilketa hau, bestalde, ez da txarra tenperatura-tartea oso handia ez denean. Horrela bada:

$$\int_{P_1}^{P_2} d(\ln P) = \frac{\Delta h}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \qquad (16.26)$$

Eta integratuz:

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta h}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (16.27)$$

Eta hau Clausius-Clapeyron-en ekuazioaren era integratua da; entalpia-aldaketa konstantea dela onartuz gero eta lurrin-presioa (P_1) ezaguna bada tenperatura batean (T_1), erraz lor daiteke lurrin-presioa (P_2) beste edozein tenperaturatan (T_2).

Δh-arentzat zenbait datu ditugunean tenperatura ezberdinetan, puntu esperimentalei honelako makurra doi dakieke:

$$\Delta h = A + BT + CT^2 \tag{16.28}$$

(16.24) ekuazioan ordezkatuz:

$$\int_{P_1}^{P_2} d(\ln P) = \frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C\right)dT \tag{16.29}$$

Integrazioa bapatekoa da, ikusten den bezala.

16.4.- Entalpiaren tenperaturarekiko koefizientea

Zein Clapeyron-en ekuazioaren, zein Clausius-Clapeyron-enaren integrazioak ΔH -aren ezaguera suposatzen du eta bere aldaketa tenperaturarekin eta presioarekin.

8.9 sasilean Kirchoff-en ekuazioa lortu dugunean entalpia-aldaketa nola aldatzen den tenperaturarekin ikusi dugu, asko azpimarkatu ez bada ere, presio ez zela aldatzen suposatuz. Ikus (8.20) ekuazioa. Une horretan ez geunden presioaren eragina ikusteko moduan. Hementxe lotuko gatzaizkio arazo horri. Era berean zer gertatzen den fase-trantsizioetan ikusiko dugu, alegia, gai honi hobeto datorkiona.

Entalpia-aldaketa tenperaturaren eta presioaren funtzioan jarriz:

$$d\Delta H = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_T dP \tag{16.30}$$

Lehenengo deribatu partzialaren deribatuaren balioa lortu dugu jadanik Kirchoff-en ekuazioa lortzerakoan, alegia:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P \tag{16.31}$$

Ezaguna den bezala, bestalde:

$$d(\Delta H) = Td(\Delta S) + (\Delta v)dP \tag{16.32}$$

Beraz:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial P}\right)_T + \Delta v = -T\left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T}\right)_P + \Delta v \tag{16.33}$$

Kontutan izanda bigarren aldaketarako Maxwell-en ekuazioetatik bat. Ordezkatuz:

$$d(\Delta H) = (\Delta C_P)dT + \left[\Delta v - T\frac{\partial(\Delta v)}{\partial T}\right]dP \tag{16.34}$$

Beraz, aldaketa presioarekin hauxe izango da:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P}\right)_T = \Delta v - T\left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T}\right)_P \tag{16.35}$$

Honaino entalpia-aldaketari dagokionez prozesu orokorretan.

Fase-aldaketa gertatzen denean ezinezkoa da tenperatura-aldaketarik gertatzerik presioa aldatu gabe eta alderantziz. Tenperatura eta presioa erlazionatzen dituen espresioa, dakigunez, Clapeyron-en ekuazioa izanik:

$$\frac{d\Delta T}{dT} = \Delta C_P + \left(\Delta v - T\frac{\partial \Delta v}{\partial T}\right)\frac{\Delta H}{T\Delta v} \tag{16.36}$$

Ekuazio hau fase-trantsizioentzat Planck-ek lortu zuen 1927.ean.

Trantsizioan parte hartzen duen fase bat gasa bada, orduan: $\Delta v \approx v_v = \frac{RT}{P}$

Bigarren ataleko azkenengo terminoa hauxe izango da:

$$\Delta H\left(\frac{\partial \ln \Delta v}{\partial T}\right)_P = \Delta H\left[\frac{\partial \ln(RT/P)}{\partial T}\right]_P = \frac{\Delta H}{T} \qquad (16.37)$$

Beraz, likido → lurrin eta solido → lurrin trantsizioentzat:

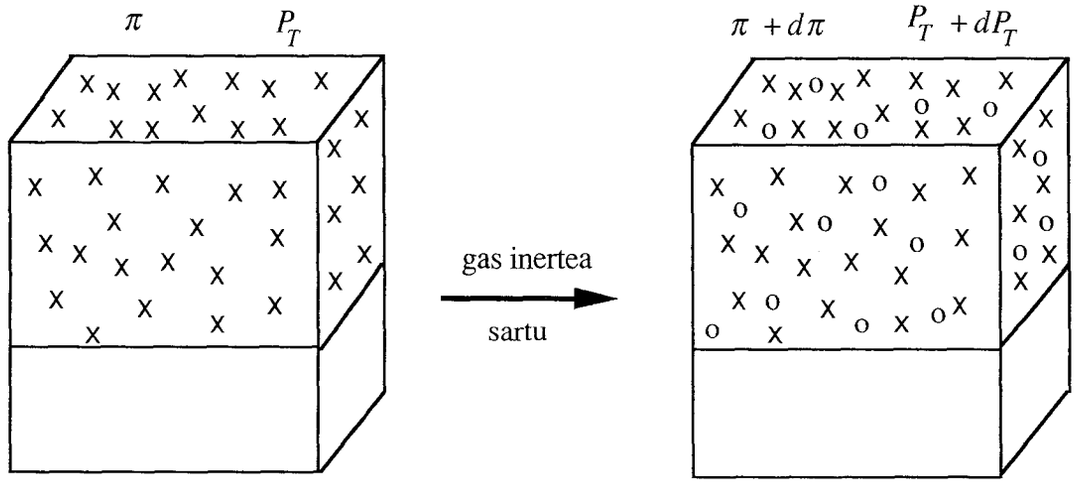
$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_P \qquad (16.38)$$

16.5.- Lurrin-presioaren aldaketa gas inerte baten presioaren eraginez

Normalean likido baten lurrin-presioa tenperaturaren menpe dagoela bakarrik esan ohi da, baina hau horrela da likido puruez aritzen delako. Goazen ikustera orain zer gertatzen zaion lurrin-presioari lurrina purua ez denean (aurrerago ikusiko dugu likidoa purua ez denean zer gertatzen den), hau da, lurrinari gas inerte bat, nitrogenoa adibidez, eransten zaionean.

Eman dezagun horretarako, ikus 16.4 irudia, likidoaren lurrin-presioa π denean eta presioa totala P_T, lurrinetan gas inerte gehiago sartzen dugula. Lurrin-presioak, dP_T presio totalaran aldaketaren eraginez, jasango duen aldaketa $d\pi$ izango da. Nola hasierako eta bukaerako egoerak orekazkoak diren, likidoaren potentzial kimikoak jasaten duen aldaketa ($d\mu_L$) eta lurrinak jasaten duen aldaketa ($d\mu_V$) berdinak izango dira:

$$d\mu_L = d\mu_V \qquad (16.39)$$



16.4 irudia Lurrin-presioaren aldaketa gas inerte baten presioaren eraginez.

Nola tenperatura ez den aldatu, horrelaxe idatzi ahal izango ditugu aldaketa horiek:

$$d\mu_L = v_L \, dP_T \qquad (16.40_a)$$

$$d\mu_V = v_V \, d\pi \qquad (16.40_b)$$

(16.26) ekuazioan ordezkatuz eta ordenatuz:

$$\frac{d\pi}{dP_T} = \frac{v_L}{v_V} \qquad (16.41)$$

Hona hemen, bada, likido baten (solido batentzat berdin-berdina izango litzateke) lurrin-presioaren aldaketa presio totalaren eraginez ($P_T = \pi + P_{\text{nitrogenoa}}$).

Nola bolumen molar biak beti positiboak diren, lurrin-presioa handiagoa ala txikiagoa egingo da presioa aldatzen den zentzuan. Honek kontraesana badirudi ere, azalpena zinetikoki egin daiteke. Horretarako likidoaren eta lurrinaren arteko oreka oreka dinamikoa dela onartuko dugu, alegia, molekulak sartzen eta irteten ari direla likidotik eta sartzen den molekula-kopurua irteten ari den molekula-kopuruaren berdina dela. Gas inertea sartutakoan, honen molekulak oztopo besterik ez dira izango lurrinetan dauden molekulak likidotan sar daitezen, elkarrekin txoke egiten dutelako. Honen ondorioz lurrin-molekula gehiago geratuko dira likidotan sartzeke, hots, lurrin-presioa handiagoa egingo

da. Antzerako arrazonamendua egingo dugu aurrerago disoluzioen lurrin-presioak aztertzerakoan.

Esan dezagun bukatzeko lurrin-presioaren aldaketa hau aski txikia dela, lurrinaren bolumen molarra askoz handiagoa baita likidoarena baino.

16.6.- Fase-aldaketen moetak

Orain arte zenbait fase-trantsizio ikusi ditugu, denak bastante normalak: Fusioa, lurrintzea, sublimatzea eta, ikusi ez baditugu ere, oso ezagunak diren solidifikatzea eta likidatzea. Trantsizio hauei *Lehen ordenako trantsizio* deritze eta izen horren arrazoiak ikusten egingo ditugu ahaleginak orain.

Horretarako bi magnitude aski ezagunetan ipiniko dugu geure arreta: Bolumen molarra (v) eta entropia molarra (s). Biak Gibbs-en energia askearen lehen deribatuak dira, bata presioarekiko eta bestea tenperaturarekiko:

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T \qquad s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P \tag{16.42}$$

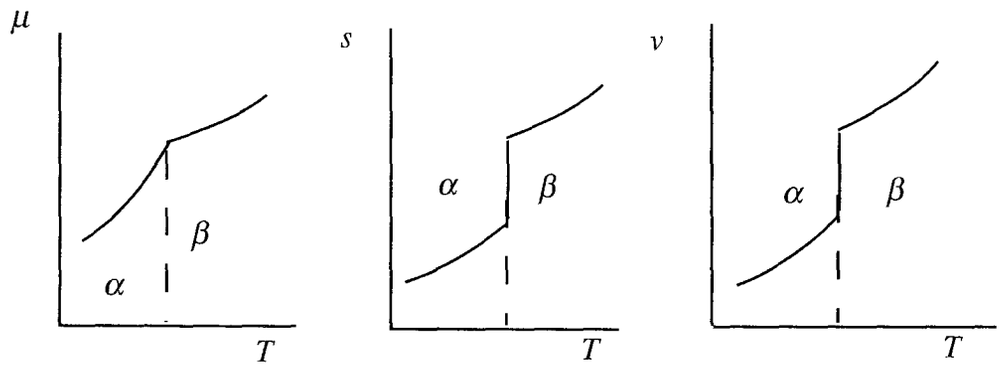
Lehen ordenako transtsizio batentzat potentzial kimikoaren, bolumenaren eta entropiaren neurriak egiten baditugu trantsizioan zehar, 16.5 irudiko bezalako kurbak lortzen dira.

Logikoa den bezala, potentzial kimikoaren kasuan ez da ez-jarraitasunik ikusten trantsizioan, puntu horretan fase biak orekan daude eta, eta potentzial kimikoek berdinak izan behar dute: $\mu_\alpha = \mu_\beta$. Entropiaren eta bolumenaren kasuan berriz, ez-jarraitasuna ikusten da, hots, Gibbs-en energia askearen *lehen deribatuek* ez-jarraitasuna ageri dute eta horregatik, hain zuzen, deritze *lehen ordenako trantsizio* trantsizio hauei. Lehen deribatutik goragoko deribatuek ere, zabalkuntza-koefiziente termikoak (α), konprimagarritasun-koefizienteak (κ), bero espezifikoak presio konstantean (c_P), ez-jarraitasuna ageriko dute noski. Hauek Gibbs-en funtzioaren bigarren deribatuak dira:

$$\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{v}\,\frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T} \tag{16.43}$$

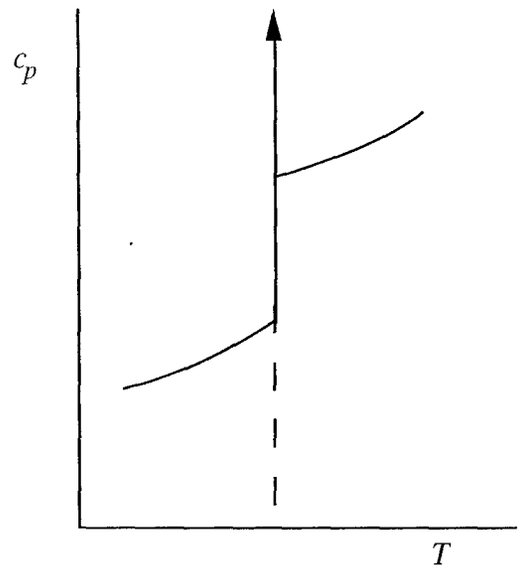
$$\kappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{v}\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \tag{16.44}$$

$$c_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -T\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \tag{16.45}$$



16.5 irudia Potentzial kimikoaren, entropiaren eta bolumenaren neurriak lehen ordenako trantsizio batetan.

Duen garrantzi teorikoarengatik goazen aztertzera bigarren deribatu hauek trantsizioan hartzen dituzten balioak. Ikusi dugun moduan, trantsizioan ez-jarraitasuna dagoelako bolumen eta entropiarekiko, Δv eta Δs direlakoek balio finkoak dituzte (handiak ala txikiak, positiboak ala negatiboak) ΔT eta ΔP zero diren bitartean. (16.43), (16.44) eta (16.45) ekuazioetatik beraz, $\alpha \to \infty$ (edo $\alpha \to -\infty$), $\beta \to \infty$ eta $c_P \to \infty$ direla froga daiteke. 16.6 irudian bero espezifikoarentzat espero zitekeen kurba ematen da.



16.6 irudia Bero espezifikoaren aldaketa lehen ordenako trantsizioetan.

Badaude, ordea, ez bolumenean ez entropian ez-jarraitasuna ageri ez duten trantsizioak eta bolumena, adibidez, berdina da fase bietan: $v_\alpha = v_\beta$.

Ez-jarraitasuna espantsio-koefizientean, konprimagarritasun-koefizientean eta bero espezifikoan *hasten bada azaltzen*, hots, Gibbs-en *bigarren deribatuetan*, trantsizio horiei *bigarren ordenako trantsizio deritze*.

Ez-jarraitasuna *hirugarren deribatuetan* hasten bada, trantsizio horiei *hirugarren ordenako trantsizio* deritze. Eta horrela aurrera.

Haiserako ikerketetan bigarren trantsizio asko egon zitekeela uste izan bazen ere, neurri esperimentalek guztiz aurkako emaitzak eman zituzten, gaur egun bakarra dagoela uste delarik: Eroale-supereroale trantsizioa.

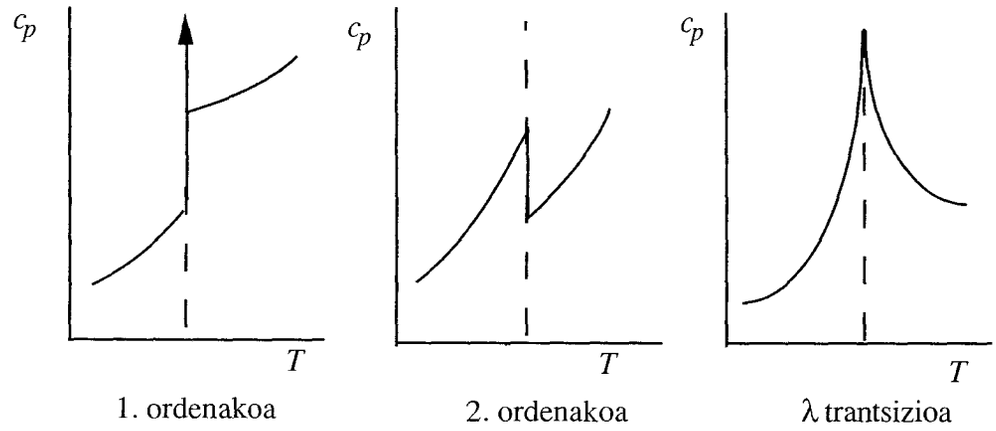
Badaude, dena den, beste trantsizio batzuk, *lambda* (λ) trantsizioak alegia. Hona hemen honelako trantsizioen berezitasunak:

1.- T, P eta μ konstanteak dira trantsizioan zehar.

2.- Entropiak eta bolumenak ere berdinak dira trantsizioan. Lehen deribatuek, hain zuzen ere, ez dute ez-jarraitasunik jasaten.

3.- Bero espezifikoak, konprimagarritasun-koefizienteak eta zabalkuntza-koefizienteak balio infinitoa hartzen dute trantsizioan, baina hauen aldaketa ez da lehen ordenako trantsizioetan bezala gertatzen.

Ikus diferentzia 16.7 irudian.



16.7 irudia c_P-aren aldaketa trantsizioa-ren arabera.

16.7.- Osagai bat baino gehiagoko sistemen oreka

Osagai bat bi fasetan edo gehiagotan egon daitekeenean eta faseen artean oreka dagoenean, oreka-baldintza Gibbs-en energia aske molarra (potentzial kimikoa) fase guztietan berdina izatea da:

$$\mu_\alpha = \mu_\beta = \mu_\gamma = \mu_\delta = ... \qquad (16.46)$$

Baldintza hau, gogora dezagun, beste oreka-baldintza honetatik sortua zen:

$$\mu_\alpha dn_\alpha + \mu_\beta dn_\beta + \mu_\gamma dn_\gamma + ... = 0 \qquad (16.47)$$

Laburtuz:

$$\sum_\alpha \mu_\alpha dn_\alpha = 0 \qquad (16.48)$$

i osagai ditugunean orekan, berriz, hauxe edukiko dugu:

$$\sum_{\alpha}\sum_{i}\mu_i^{\alpha}dn_i^{\alpha}=0 \qquad (16.49)$$

Desarroilatuz hauxe izango da:

$$\mu_1^{\alpha}dn_1^{\alpha}+\mu_2^{\alpha}dn_2^{\alpha}+...\mu_1^{\beta}dn_1^{\beta}+\mu_1^{\beta}dn_1^{\beta}+.....=0 \qquad (16.50)$$

Nola sistema osoa itxia den:

$$\sum_{\alpha}n_1^{\alpha}=ktea$$
$$\sum_{\alpha}n_2^{\alpha}=ktea$$
$$\sum_{\alpha}n_3^{\alpha}=ktea$$
$$..... \qquad (16.51)$$

Diferentziatuz gero:

$$\sum_{\alpha}dn_1^{\alpha}=0$$
$$\sum_{\alpha}dn_2^{\alpha}=0$$
$$\sum_{\alpha}dn_3^{\alpha}=0$$
$$..... \qquad (16.52)$$

λ_1, λ_2, λ_3 ..... direlakoez biderkatuz:

$$\sum_{\alpha}\lambda_1 dn_1^{\alpha}=0$$
$$\sum_{\alpha}\lambda_2 dn_2^{\alpha}=0$$
$$\sum_{\alpha}\lambda_3 dn_3^{\alpha}=0$$
$$..... \qquad (16.53)$$

Ordenatuz espresio hauek geure iritzira eta (16.49) espresio desarroilatuaren ondoan jarriz:

$$\begin{aligned}
&\mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \ldots \mu_1^\beta dn_1^\beta + \mu_2^\beta dn_2^\beta + \ldots \mu_1^\gamma dn_1^\gamma + \mu_2^\gamma dn_2^\gamma + \ldots = 0 \\
&\lambda_1 dn_1^\alpha \qquad + \lambda_1 dn_1^\beta \qquad + \lambda_1 dn_1^\gamma \ \ldots\ldots\ldots = 0 \\
&\qquad \lambda_2^\alpha dn_2^\alpha \qquad + \lambda_2 dn_2^\beta + \qquad \lambda_2 dn_2^\gamma = 0 \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned} \tag{16.54}$$

Batuketa eginez gero:

$$\left(\mu_1^\alpha + \lambda_1\right)dn_1^\alpha + \left(\mu_2^\alpha + \lambda_2\right)dn_2^\alpha + \ldots \left(\mu_1^\beta + \lambda_1\right)dn_1^\beta + \left(\mu_2^\beta + \lambda_2\right)dn_2^\beta + \ldots = 0 \tag{16.55}$$

Espresio hau λ_1, λ_2, λ_3 ..... direlakoen edozein baliorentzat bete dadin batugai guztiek zero izan behar dute. Beraz:

$$\begin{aligned}
&\left(\mu_1^\alpha + \lambda_1\right)dn_1^\alpha = 0 \qquad \left(\mu_1^\beta + \lambda_1\right)dn_1^\beta = 0 \ \ldots\ldots \\
&\left(\mu_2^\alpha + \lambda_2\right)dn_2^\alpha = 0 \qquad \left(\mu_2^\beta + \lambda_2\right)dn_2^\beta = 0 \ \ldots\ldots \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned} \tag{16.56}$$

Ondorioz:

$$\begin{aligned}
&\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \ldots\ldots\ldots \\
&\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \ldots\ldots\ldots \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned} \tag{16.57}$$

λ_1, λ_2, λ_3 .... direlakoek espresioa zero egitearen baldintza matematikoa betetzen dute, baina balio guztiek ez dute baldintza termodinamikoa betetzen, bestela $\mu_1{}^\alpha$ delakoak, adibidez, balio ezberdinak edukiko lituzke λ_1-ari ematen zaion balioaren arabera eta hori ez da horrela.

Osagai asko, fase ezberdinetan banatuta, orekan egon daitezen osagai bakoitzaren potentzial kimikoak berdina izan behar du fase guztietan.

16.8.- Gibbs-en faseen araua

Zenbait osagaiz (C osagai, alegia), baina fase bakarrez eratutako sistema deskribatzeko, dakigun bezala, presioa (P), tenperatura (T) eta osagai guztien potentzial kimikoak behar dira (μ_1, μ_2, μ_3, μ_4 ...). Bestalde Gibbs-Duhem-en ekuazioaren bidez dakigunez aldagai horiek erlazionatuta daude. Horrek esan nahi du behar diren aldagaiak $C + 2 - 1$ izango direla.

Eman dezagun orain fase bakarra eduki beharrean, φ fase ditugula. Gorago bezala beharko ditugun aldagaiak $C + 2$ izango dira, baina nola fase bakoitzarentzat Gibbs-Duhem-en ekuazio bat daukagun, fase bakoitzarentzat aldagai bat gutxiago beharko dugu. Denetara, beraz, $C + 2 - \varphi$ aldagai beharko ditugu sistema osoa deskribatzeko. Aldagai-kopuru honi askatasun-maila deritzo. Honi esaten zaio, alegia, Gibbs-en faseen araua.

17. IHESKORTASUNA: DEFINIZIOA ETA LORPENA

17.1.- Iheskortasunaren definizioa

Hamahirugarren ikasgaian (13.55) ekuazioaren bidez gas ideal batek, presioa 1 atm-tik P presioraino aldatzerakoan, jasaten duen potentzial kimikoaren aldaketa eman dugu. Potentzial kimiko honen aldaketa erreala den frogatzeko, bertatik atera daitezkeen magnitude termodinamikoen balioak esperimentalki neurtutakoarekin konparatu baino ez dago. Potentzial kimikoaren balioetatik, (13.55) ekuazioaren bidez lortuak, batek $(h_1)_P$ - $(h_1)_{1\ at}$ lor dezake (15.27) ekuazioaren bidez eta $(v_1)_P$ - $(v_1)_{1\ \mathrm{atm}}$ (15.22) ekuazioaren bidez. Bi magnitude hauek, ostera, esperimentalki ere neur daitezke bero--trukaketa eta bolumen-aldaketa neurtu besterik ez baitago. Konparaketa eginez (13.55) ekuazioaren baliogarritasuna frogatuko da.

Gas errealetan eta presioa altu samarra denean ez-adostasuna handia dela ikusi da. Beraz (13.55) ekuazioa aldatu beharra dago.

Lewis izan zen 1901.ean aldaketa hori lehenengo egin zuena iheskortasuna, f, definituz. Hau esperimentalki neurtu eta presioaren ordez jarrita magnitude termodinamiko egokiak ematen dituen parametroa da. Horrela (13.54) ekuazioaren ordez hauxe jarri zuen:

$$d\mu = \frac{RT}{f} df = RT \ d(\ln f) \qquad (17.1)$$

Integratuz:

$$\mu_2 - \mu_1 = RT \ \ln \frac{f_2}{f_1} \qquad (17.2)$$

Espresio honek gasaren potentzial kimikoa (μ_2) ematen du f_2 iheskortasuna dugunean, potentzial kimikoa (μ_1) ezaguna denean gasaren iheskortasuna f_1 delarik. Beste modu batetara esanda gasaren bi egoeren arteko diferentzia ematen du.

Esperimetalki frogatu denez presio baxuetan ($P \to 0$) ez dago iheskortasuna lortu beharrik, gasa ideala baita eta iheskortasuna presioa da. Hots:

$$\lim_{P \to 0} \frac{f}{P} = 1 \qquad (17.3)$$

Hori dela eta gas batek jasaten duen potentzial kimikoaren aldaketa egoera konkreto batekiko kalkulatzen da beti, eta kasu honetan erreferentzia presio baxu bat (P^*) hartzen da eta bertan $f^* = P^*$ eta $\mu = \mu^*$. Beraz:

$$\mu - \mu^* = RT \ln \frac{f}{f^*} \qquad (17.4)$$

17.2.- Iheskortasunaren aldaketa presioarekin eta tenperaturarekin

Tenperaturaren eragina ateratzeko (17.4) ekuazioa deriba daiteke, behin tenperaturarekiko zatikatu ondoren:

$$\frac{\partial\left(\frac{\mu - \mu^*}{T}\right)}{\partial T} = R\frac{\partial(\ln f)}{\partial T} - R\frac{\partial(\ln f*)}{\partial T} \qquad (17.5)$$

Nola f^*-aren balorea standarda den ez da tenperaturaren funtzioa. Gibbs--Helmholtz-en ekuazioa erabiliz:

$$\left[\frac{\partial(\ln f)}{\partial T}\right]_P = \frac{h^* - h}{RT^2} \qquad (17.6)$$

Presioaren eragina ikusteko (17.1) ekuazioa kontutan izanda:

$$RT\, d\,(\ln f) = v\, dP \qquad (17.7)$$

Presioarekiko deribatuz:

$$\left[\frac{\partial(\ln f)}{\partial P}\right]_T = \frac{v}{RT} \qquad (17.8)$$

17.3.- Iheskortasuna lortzeko metodo grafikoak

Iheskortasuna esperimentalki neurtu beharreko parametroa da. Ondoren aukera zehatza emango digu, gorago esan bezala, nahi ditugun magnitude termodinamikoak lortzeko, ezinezkoak, bestalde, iheskortasuna jakin gabe, presioak ez baitigu aukera hori ematen.

Iheskortasuna, orohar, ez da presioaren berdina eta elkarretik urrunago daude gasa idealtasunetik zenbat eta gehiago urrundu, presio baxuetatik urrunago egon, alegia. Presioa zero denean edo zerotik gertu dagoenean iheskortasuna presioarekin identifika daiteke.

Iheskortasuna neurtzeko presio baxuetan presioa bera neurtuko dugu. Presio altuetan, ostera, beste metodoren bat erabili beharko dugu.

a) Lehenengo metodoa grafikoa

(17.7) ekuazioa, $\alpha = RT/P - v$ definituz, honelaxe geratuko da:

$$RTd(\ln f) = RTd(\ln P) - \alpha dP \qquad (17.9)$$

Edo, nahi bada:

$$d(\ln f) = d(\ln P) - \frac{\alpha}{RT} dP \qquad (17.10)$$

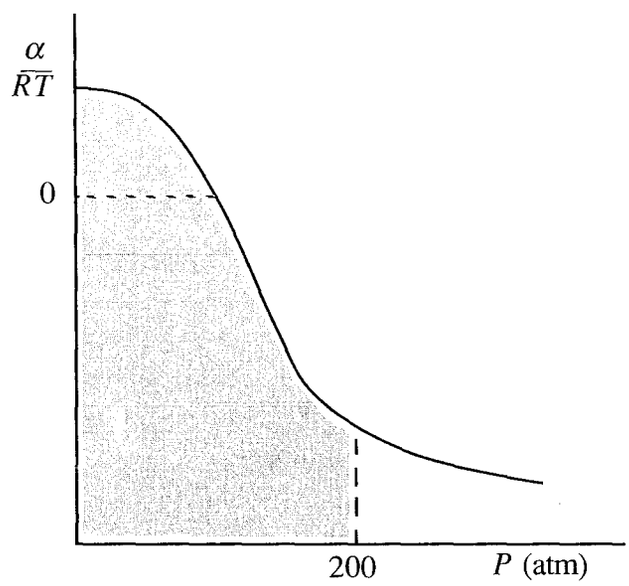
Integratuz $P = 0$ eta P presioen artean:

$$\int_{\frac{f}{P}=1}^{\frac{f}{P}} d\left(\ln\frac{f}{P}\right) = -\frac{1}{RT}\int_{P=0}^{P} \alpha dP \qquad (17.11)$$

$P = 0$ denean $f/P = 1$ baita. Integrazioa burutuz:

$$\ln f = \ln P - \frac{1}{RT}\int_{0}^{P} \alpha dP \qquad (17.12)$$

Ikus dezagun orain espresio honen erabilpena. Gure helburua $0^{o}C$-tan eta 200 atm-tan iheskortasunak duen balioa kalkulatzea bada, gasak duen bolumena neurtu besterik ez dugu tenperatura horretan eta zenbait presiotan, ia-ia hutsetik hasi eta 200 atm-tatik gora. Presio bakoitzarentzat bolumen bat edukiko dugu eta α-ren balio bat: $\alpha = RT/P - v$. Orain 17.1 irudian ikus daitekeen makurraren antzerako bat egin daiteke, α/RT irudikatuz P-aren aurrean. P=0 / P=200 atm tartean, makurraren azpian dagoen area (17.12) ekuazioko integrala izango da. Ordezkatu besterik ez dago f lortzeko, kontutan izanda $P = 200$ dela.



17.1 irudia. Irudi grafiko esperimentala nitrogenoarentzat 231,16 K-etan iheskortasunaren baliora iristeko.

b) Bigarren metodo grafikoa. Metodoa ikusi aurretik zenbait aldaketa sartuko ditugu (17.12) ekuazioan. Gogora horretarako:

$$\alpha = \frac{RT}{P} - v = \frac{RT}{P}\left(1 - \frac{Pv}{RT}\right) \qquad (17.13)$$

$Pv/RT = Z$ konprimagarritasun-faktorea delarik, ordezkatuz (17.12) ekuazioan:

$$\ln f = \ln P + \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP \qquad (17.14)$$

Presio erreduzituaren definizioa kontutan hartuz gero ($P = P_C\ \pi$) eta diferentziatuz: $dP = P_C\ d\pi$. Honelaxe geratuko zaigu (17.14) espresioa:

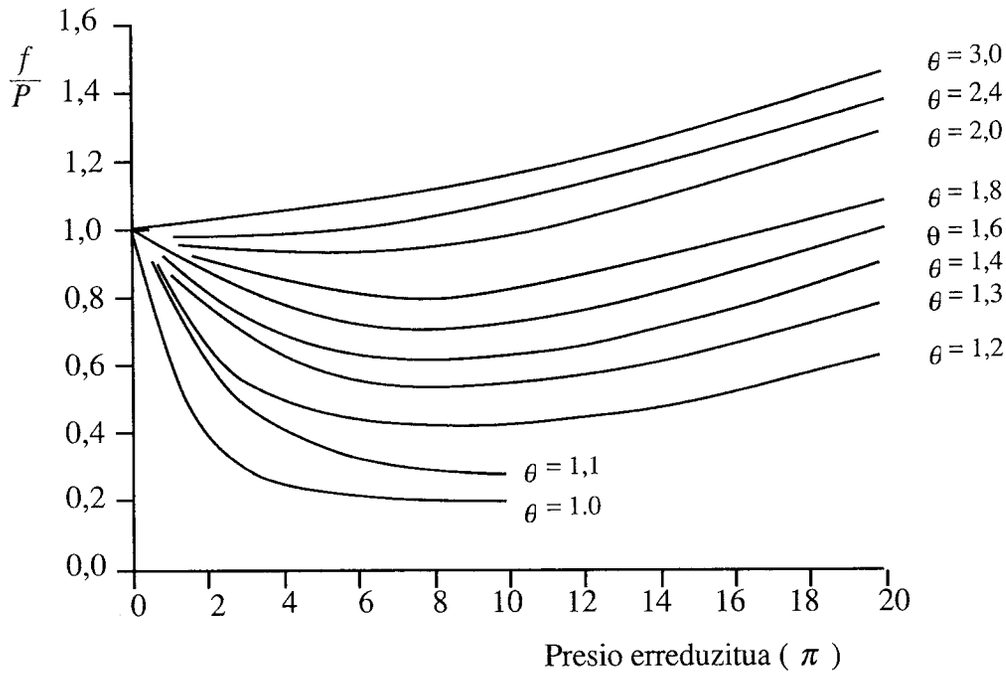
$$\ln f = \ln P + \int_0^\pi \frac{Z-1}{\pi} d\pi \qquad (17.15)$$

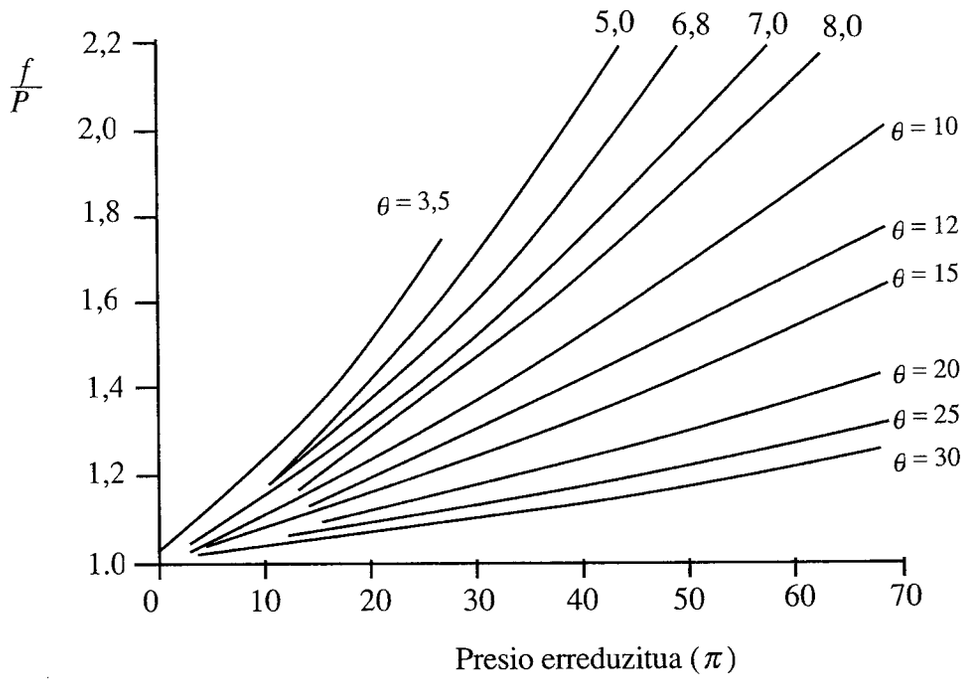
Kontutan izanda P_c gasaren presio kritikoa dela. Bestalde badakigu, gorago ikusi dugulako, presio eta tenperatura erreduzitu berdinak dituzten bi gasek konprimagarritasun-faktore berdina dutela. Hori dela eta (17.15) espresioa generala izango da gas guztientzat. f/P irudika dezakegu presio erreduzituaren aurrean, integrala konprimagarritasun-makur generalizatuen bidez lortu ondoren. 17.2 eta 17.3 irudietan modu horrekin lortutako f/P-aren balioak irudikatu dira π-aren aurrean. Makur hauekin erraz lor daiteke iheskortasuna urrats hauek segituz:

1.- P eta P_C direlakoekin π kalkula.

2.- Makurretan f/P irakurri, π balioentzat eta θ balioentzat.

3.- f/P balioekin f kalkulatu, P ezaguna baita.





17.2 eta 17.3 irudiak *f/P* presio erreduzituaren funtzioan.

17.4.- Iheskortasuna lortzeko metodo analitikoak

Bi metodo analitiko ikusiko ditugu hemen: Batak egoera-ekuazio bat, van der Waals-ena adibidez, hartuko du oinarri; besteak hurbilketa bat erabiliko du, alegia, α ez dela ia-ia aldatzen presioarekin.

Gasaren egoera-ekuazioa ezagutzen denean ekuazio hori erabil daiteke iheskortasuna lortzeko. Eman dezagun van der Waals-en ekuazioa dugula eta berau aski ona dela aztertzen ari garen gasarentzat. Iheskortasunaren definizio hau kontutan hartuz:

$$\ln\frac{f}{f^*} = \frac{1}{RT}\int_{P^*}^{P} v\ dP \qquad (17.16)$$

Hasteko, integrazioa parteka egin daiteke:

$$\int_{P^*}^{P} v\ dP = Pv\Big]_{v^*,P^*}^{v,P} - \int_{v^*}^{v} Pdv = Pv - P^*v^* - \int_{v^*}^{v} Pdv \qquad (17.17)$$

P^* oso presio baxua delarik, gasa idealki konportatuko da presio horretan eta $P^*v^* = RT$ izango da. Ordezkatuz:

$$\ln\frac{f}{f^*} = \frac{1}{RT}\left\{Pv - RT - \int_{v^*}^{v} Pdv\right\} \qquad (17.18)$$

Hurrats honetan hartuko dugu egoera-ekuazioa:

$$\int_{v^*}^{v}\left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right)dv = RT\ln\frac{v-b}{v^*-b} + \frac{a}{v} - \frac{a}{v^*} \qquad (17.19)$$

Nola v^* oso handia den (P^* oso txikia baita): $v^* - b \approx v^*$ izango da eta $a/v^* \approx 0$. Beraz:

$$\int_{v^*}^{v} Pdv = RT\ln\frac{v-b}{v^*} + \frac{a}{v} = RT\ln\frac{v-b}{RT} + RT\ln P^* + \frac{a}{v} \qquad (17.20)$$

Hau betetzen dela onartuz: $v^* = RT/P^*$.

Nola van der Waals-en ekuazioa horrela ere idatz daitekeen:

$$Pv - RT = \frac{RTb}{v-b} - \frac{a}{v} \qquad (17.21)$$

(17.21) ekuazioa begibistatik kentzeke, (17.18) ekuazioan ordezkatuz:

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v-b} + \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{RTv} \qquad (17.22)$$

Gas baten iheskortasuna lortu nahi bada metodo honen bidez, gasaren a eta b konstanteak eduki behar dira lehenbizi. Iheskortasuna 200 atm-tan eta 20°C-tan lortu nahi bada, van der Waals-en ekuazioaren bidez v kalkulatuko dugu hasteko. (17.22) ekuazioan ordezkatuz iheskortasuna lortuko dugu.

Zehaztasun handirik behar ez denean iheskortasunaren balioan, orduan hurbilketa sinple batez kalkula daiteke. Sarri α aski konstantea izan ohi da, eta horrek erraztu egiten du (17.12) ekuazioaren integrazioa:

$$\ln f = \ln P - \frac{\alpha P}{RT} \qquad (17.23)$$

Edo, nahi bada:

$$\ln \frac{f}{P} = -\frac{\alpha P}{RT} \qquad (17.24)$$

Presio baxu samarretan $f/P \approx 1$ izango da eta $\ln (f/P) \approx f/P - 1$. Goiko espresioa honelaxe geratuko zaigu:

$$f = \frac{P^2 v}{RT} \qquad (17.25)$$

Presio bati dagokion iheskortasuna kalkulatzeko bolumena esperimentalki neurtu baino ez dago eta (17.25) ekuazioan ordezkatu.

18. DISOLUZIO IDEALAK: DEFINIZIOA, NAHASTE-MAGNITUDE TERMO-DINAMIKOAK ETA DISTILAZIOA

18.1.- Disoluzio-moetak

Disoluzioa maila molekularrean dispertsatutako espezie kimikoen *nahaste homogenoa* da. Horretaz bada, disoluzioa *fase bakarrez* osatuta egongo da. Disoluzioak gaseosoak, likidoak eta solidoak izan daitezke. Disoluzio *binarioak* edo *bitarrak* bi osagaiz osatuta daude, *hirutarrak* edo *ternarioak* hiru osagaiz, etab. Kantitate handien dagoen osagaiari normalean *disolbatzaile* deritzo, beste osagai guztiei *solutu* deritzen bitartean. Disolbatzailearen eta solutuaren arteko diferentzia, dena den, hitzarmen hutsa da. Noizpait kantitate txikienean dagoen osagaia disolbatzaile har daiteke. Ez dago, beraz, oinarrizko gauzarik biak bereizten dituena. 18.1 taulan zenbait disoluzio-moeta ikus daitezke.

18.1 TAULA

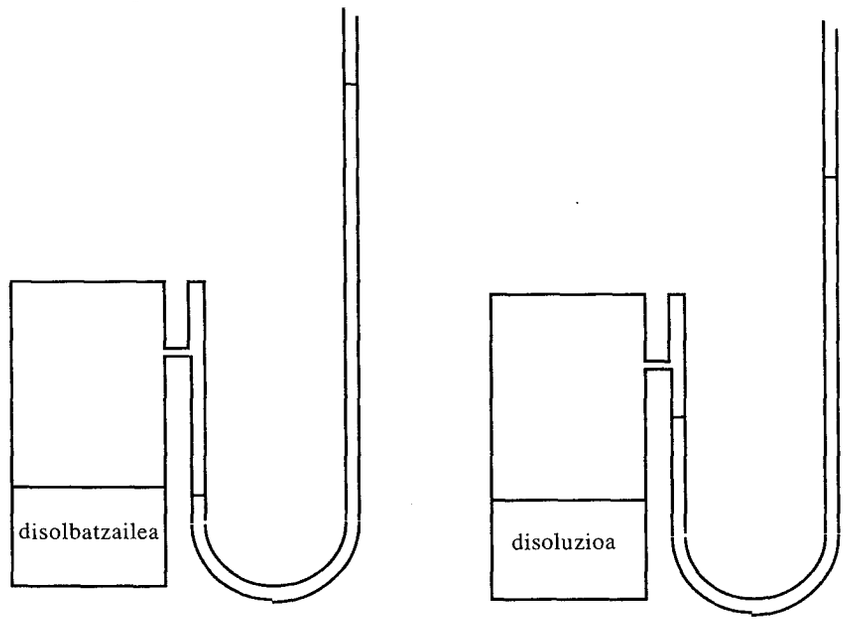
Disoluzio gaseosoak	Gas edo lurrin-nahasteak Adib: Airea, airea/ura
Disoluzio likidoak	Solidoak, likidoak edo gasak likidotan disolbatuta. Adib: Amoniakoa/ura, HCl/ura, gatza/ura, alkohola/ura.
Disoluzio solidoak	Solidoak, likidoak edo gasak solidotan disolbatuta. Adib: Cu/Au, Hg/Au (amalgama) Hidrogenoa/Paladioa.

Disoluzio gaseosoak aztertu ditugu ja eta ikasgai honetan eta ondorengoetan disoluzio likidoak aztertuko ditugu batipat.

18.2.- Disoluzio idealak: Definizioa

Gas idealaren legea, dakigunez, muga-legea besterik ez da, hau da, gas errealen konportamolde zehatza da presioa oso baxua denean eta gas guztiek betetzen dute lege hau; alegia: $Pv = RT$, presio aski baxuetan. Gas ideala, estrapolazioz, ekuazio hori presio-tarte osoan betetzen duena da.

Antzerakoren bat gertatzen da disoluzioekin: Disoluzio idealek disoluzio errealen konportamoldea deskribatzen dute baldintza berezietan. Baldintza horiek dira orain esperimentalki ikusten ahaleginak egingo ditugunak. Gauzak errazteko, disolbatzaile hegaskor batez (likidoa) eta zenbait solutu ez-hegaskorrez osatutako disoluzioa aztertuko dugu; zehatzago esanda, disoluzioaren eta honek sortutako lurrinaren arteko oreka ikertuko dugu. Nahi bada, disoluzioaren lurrin-presioa neurtuko dugu eta konpara disolbatzaile puruaren lurrin-presioarekin. Horretarako 18.1 irudian ikus daitekeen bezalako aparatua erabil daiteke.

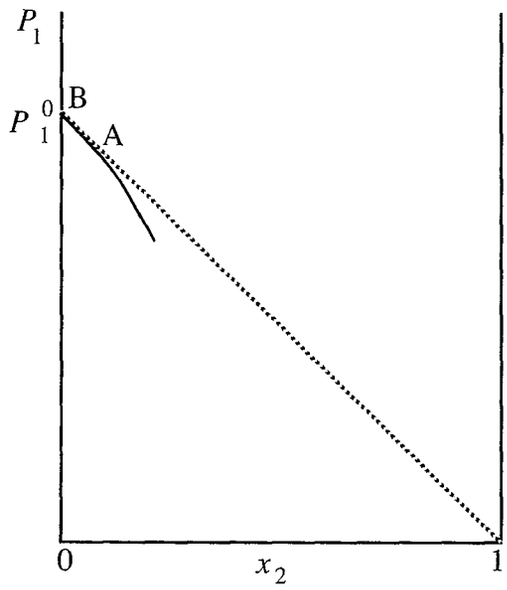


18.1 irudia Disolbatzailearen (a) eta disoluzioaren (b) lurrin-presioak neurtzeko aparatua.

(a) irudian disolbatzaile purua jarri dugu aurretik hutsunea egin den ontzian. Disolbatzailea lurrindu egiten da neurri batetan lurrinaren eta likidoaren artean oreka izan arte. Une horretan lurrinak egiten duen presioari (P_1^0 delakoaz adierazten da) likido puruaren (disolbatzaile puruarena, alegia) lurrin-presioa esaten zaio.

(b) irudian, ontzian hutsunea egin eta gero disoluzioa jarri dugu, lehengo disolbatzaile bera eta zenbait solutu solido (ez-hegaskorrak). Disolbatzailea, lehen bezala, lurrindu egingo da lurrin-presioa (P_1) lehen baino (P_1^0) txikiagoa dela, eta hainbat eta txikiagoa zenbat eta solutu ez-hegaskor gehiago disolbatu. Arrazoia erraz uler daiteke zinetikoki: Solutu molekulak oztopo dira disolbatzaile molekulak lurrin-egoerara irten daitezen.

Solutu bakarra disolbatu dela ematen badugu eta honen zatiki molarrari x_2 esaten badiogu, lurrin-presioaren (P_1) irudikapen grafikoa egin daiteke solutuaren zatiki molarraren aurrean. 18.2 irudian ikus daiteke esperimentalki lortu ohi dena.



18.2 irudia Disoluzioaren lurrin-presioa solutuaren zatiki molarraren aurrean. Makur jarraia esperimentala da. Ez-jarraia Raoult-en legearekin lortu da.

$x_2 = 0$ denean $P_1 = P_1^0$ dugu. Zatiki molarra (x_2) handiagoa egin ahalean P_1 txikiagoa egiten da, baina gertakizunik inportanteena zera da: Hasiera batetan, A

punturaino adibidez, puntu esperimentalek zuzena ematen dute, $x_2 = 1$ $P_1 = 0$ puntutik pasatuko litzatekeen zuzena, alegia. Zuzen horren ekuazio analitikoa hauxe da:

$$P_1 = P_1^0 - P_1^0 x_2 \qquad (18.1)$$

Lege hau esperimentala da eta esperimentalki betetzen da x_2 -aren balore txikientzat (*A* eta *B* tartean, 18.2 irudirako).

x_2 solutuaren zatiki molarra bada eta x_1 disolbatzailearena $x_2 = 1 - x_1$ izango da. (18.1) ekuazioan ordezkatuz:

$$P_1 = x_1 P_1^0 \qquad (18.2)$$

Honi Raoult-en legea esaten zaio eta disoluzioaren lurrin-presioa ematen du disolbatzailearen zatiki molarraren funtzioan. Ikusten den bazala, lege hau muga-legea da eta disoluzio errealek hobeto betetzen dute lege hau solutuaren kontzentrazioa zenbat eta txikiagoa izan. Disoluzio ideala, bada, ikusita ikusi ondoren, Raoult-en legea kontzentrazio-tarte osoan eta osagai guztientzat betetzen duen disoluzioa izango da. 18.2 irudian zuzen ez-jarraiak disoluzio ideal baten konportamoldea ematen du.

(18.1) ekuaziotik lurrin-presioaren beherakada lor daiteke:

$$P_1^0 - P_1 = x_2 P_1^0 \qquad (18.3)$$

Lurrin-presioaren beherakada, beraz, solutuaren zatiki molarraren zuzenki proportzionala da. Zein nahi den solutua ekuazioak balio du. Solutu bakarra egon beharrean zenbait solutu ez-hegaskor egonda, (18.3) ekuazioa honelaxe idatziko da:

$$P_1^0 - P_1 = (x_2 + x_3 + x_4 + ...) P_1^0 \qquad (18.4)$$

x_2 , x_3 , x_4 ....solutuen zatiki molarrak direlarik.

18.3.- Potentzial kimikoa disoluzio idealetan

Galdera honen helburua disolbatzailearen potentzial kimikoa lortzea da, oinarri moduan disoluzioaren idealtasuna eta lurrinaren eta disoluzioaren arteko oreka hartuz. Oreka dagoela onartuz disoluzioaren eta lurrinaren artean, disolbatzailearen potentzial kimikoa berdina da fase bietan:

$$\mu_1^L = \mu_1^V \tag{18.5}$$

lurrinarentzat (gasarentzat), ideala dela joz, lortu dugu (13.55) ekuazioa potentzial kimikoa adierazteko:

$$\mu_1^V = \mu_1^* + RT \ln P_1 \tag{18.6}$$

P_1 disolbatzaileak disoluziotan duen lurrin-presioa izanik. Disoluzioa idealki konportatzen dela onartuz, (18.2) ekuazioaren bidez eta (18.5) delakoa kontutan hartuz:

$$\mu_1^L = \mu_1^* + RT \ln P_1^0 + RT \ln x_1 \tag{18.7}$$

Disolbatzailea bakarrik dagoela suposatuz, $x_1 = 1$ izango da eta $\mu_1{}^L = \mu_1{}^0$, $\mu_1{}^0$ disolbatzaile puru likidoaren potentzial kimikoa izanik.Beraz:

$$\mu_1^0 = \mu_1^* + RT \ln P_1^0 \tag{18.8}$$

(18.7) ekuazioan ordezkatuz:

$$\mu_1^L = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \tag{18.9}$$

Eta hauxe da, hain zuzen ere, disolbatzailearen potentzial kimikoa disoluziotan, disolbatzaile likido puruaren funtzioan eta bere zatiki molarraren funtzioan. Ekuazio hau disoluzio ideala dela suposatuz lortu da; beraz, disoluzio idealen beste definio ekibalente bat da. $\mu_1{}^0$ tenperaturaren eta presioaren funtzioa da (18.8) ekuaziotik erraz atera daitekeen bezala. Nahiz eta nomenklatura berdina erabili dugun (14.50) ekuazioan esanahia diferentea da.

18.4.- Solutuaren potentzial kimikoa disoluzio ideal bitarretan

(18.9) ekuazioan emana dugu ja disolbatzailearen potentzial kimikoa disoluzioa idealki portatzen dela joz. Orain solutuaren potentzial kimikoa lortuko dugu disoluzioa ideala izanez gain binarioa ere badenean. Horretarako gogora dezagun Gibbs-Duhem-en ekauzioa, (14.31) ekuazioa, alegia:

$$n_1\, d\mu_1 + n_2\, d\mu_2 = 0 \qquad (18.10)$$

Ekuazio hau tenperatura konstantean emana dator. Diferentzia dezagun,bada, (18.9) ekuazioa tenperatura konstantean:

$$d\mu_1 = RT\frac{dx_1}{x_1} \qquad (18.11)$$

nola $n_2/n_1 = x_2/x_1$ den, (18.11) ekuazioa kontutan hartuz, (18.10) ekuazioa honelaxe geratuko zaigu:

$$d\mu_2 = -RT\frac{dx_1}{x_2} \qquad (18.12)$$

Nola $x_1 + x_2 = 1$ den, $dx_1 = -\,dx_2$ izango da. Ordezkatuz:

$$d\mu_2 = RT\frac{dx_2}{x_2} \qquad (18.13)$$

Integratuz:

$$\mu_2 = RT\, ln\, x_2 + C \qquad (18.14)$$

C integrazio-konstantea delarik, lan egiten den presioaren eta tenperaturaren funtzioa. Konstantearen balioa jakiteko, solutu purua dugunean ($x_2 = 1$) $\mu_2 = \mu_2^0$ izango da eta:

$$\mu_2^0 = C$$

Ordezkatuz (18.14) ekuazioan, solutuaren potentzial kimikoa izango dugu solutu puru likidoaren potentzial kimikoaren funtzioan:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2 \qquad (18.15)$$

Ikusten den bezala, disolbatzailearentzat genuen antzerako espresioa dugu solutuarentzat ere. Gainera, nola termino guztien esanahia ere berdin-berdina den, solutuarentzat ere Raoult-en legea beteko da:

$$P_2 = x_2 P_2^0 \qquad (18.16)$$

Solutua ez-hegaskorra denean lurrin-presioa ia-ia zero da eta ekuazioaren baliogarritasuna ezingo da inondik inora frogatu eta interes akademiko hutsa edukiko du.

18.5.- Disoluzio idealen nahaste-magnitude termodinamikoak

Gorago emandako zenbait idealtasun-definiziotatik, (18.2), (18.9), (18.15) eta (18.16) ekuazioetatik adibidez, ondorio inportanteak atera daitezke disoluzio idealen magnitude termodinamikoei buruz. Dena dela, hemen lau magnituderi lotuko gatzaizkie: Nahaste-energia askeari, nahaste-entalpiari, nahaste-bolumenari eta nahaste-entropiari. Magnitude hauek, osagai puruetatik abiatuz disoluzio ideala eratzerakoan gertatzen diren magnitude horien aldaketak dira. Hau da, prozesu honetan:

$$n_1 + n_2 + n_3 + \ldots\ldots \rightarrow \text{nahaste ideala}$$

gertatzen diren aldaketak.

Nahastu aurretik osagaiak puruak dira eta egoera likidoan daude; beraz, potentzial kimikoak $\mu_1{}^0$, $\mu_2{}^0$, $\mu_3{}^0$ ....izango dira. Mol-kopurua bakoitzarentzat n_1 , n_2 , n_3 .... izanik. Sistemaren Gibbs-en energia askea nahastea gertatu aurretik hauxe izango da:

$$G_1 = n_1\mu_1^0 + n_2\mu_2^0 + n_3\mu_3^0 + \ldots = \sum_i n_i\mu_i^0 \qquad (18.17)$$

Nahastu ondoren osagaiak ez daude egoera puruan eta beren potentzial kimikoak μ_1, μ_2, μ_3 .... izango dira. Nola mol-kopuruak ez diren aldatu, Gibbs-en energia askea nahastea eratu ondoren hauxe izango da:

$$G_2 = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + n_3\mu_3 + ... = \sum_i n_i\mu_i \qquad (18.18)$$

Nahaste-prozesuari dagokion aldaketa eta, normalean, nahaste-energia askea esaten zaiona hauxe izango da:

$$\Delta G_M = G_2 - G_1 = \sum_i n_i\mu_i - \sum_i n_i\mu_i^0 \qquad (18.19)$$

Orain arte idealtasunik sartu ez badugu ere, oraintxe da unea (18.9) ekuazioa kontutan hartzeko. (18.19) ekuazioa honelaxe geratuko zaigu:

$$\Delta G_M = RT\sum_i n_i \ln x_i \qquad (18.20)$$

ΔG_M nahaste-energia askea da eta kcal-tan emana dator. Normalean mol bat nahaste eratzerakoan gertatzen diren energia askeak eman ohi dira. Horri era matematikoa emateko asmoz, zatikatu dezagun (18.20) ekuazioa mol-kopuru totalaz:

$$\Delta g_M = \frac{\Delta G_M}{n_1 + n_2 + n_3 + ...} = RT\sum_i x_i \ln x_i \qquad (18.21)$$

Δg_M mol bat nahaste eratzerakoan gertatzen den Gibbs-en energia askearen aldaketa da kJ/mol-etan emana.

Nahaste-energia askeari buruz disoluzio idealetan, bere balioa beti *negatiboa* dela esan daiteke, $x_i < 1$ baita eta $\ln x_i < 0$. Hau da, disoluzio idealak beti eratuko dira.

Nahaste-entropiari dagokionez oso erraz lor daiteke berau (18.20) eta (18.21) ekuazioetatik, Termodinamikaren oinarri-oinarrizkoa den espresio hau kontutan izanik:

$$\Delta S_M = \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial T}\right)_P$$

Beraz:

$$\Delta S_M = -R\sum_i n_i \ln x_i \qquad (18.22a)$$

$$\Delta s_M = -R\sum_i x_i \ln x_i \qquad (18.22b)$$

Tenperaturarekiko deribatzerakoan, n_i eta x_i ez baitira tenperaturaren funtzio. Nahaste- entropiaren balioaz: Beti *positiboa* da nahaste ideala eratzen denean, $\ln x_i < 0$ baitira. Nahaste- entropiaren unitateak J/K-etan eman ohi dira eta nahaste-entropia molarrarenak J/mol.K-etan.

Nahaste-entalpia eta nahaste-entalpia molarra Gibbs-Helmholtz-en ekuazioa, (13.39) ekuazioa, kontutan hartuta lor daitezke. Nola $\Delta G_M/T$ ez den teneperaturaren funtzioa, bere deribatua zero izango da eta ondorioz:

$$\Delta H_M = 0 \qquad (18.23a)$$

$$\Delta h_M = 0 \qquad (18.23b)$$

Beraz nahaste-entalpia zero da disoluzio idealetan.

Nahaste-bolumena, era berean aski ezaguna den (15.22) ekuaziotik atera daiteke. Nola ΔG_M ez den presioaren funtzioa, bere deribatua zero izango da eta:

$$\Delta V_M = 0 \qquad (18.24a)$$

$$\Delta v_M = 0 \qquad (18.24b)$$

Nahaste-bolumenak zero dira, hots, disoluzio ideala eratzen denean bolumenak batukorrak dira.

Nahaste-magnitudeei buruz laburtuz hauxe esan daiteke: Nahaste-energia askea beti *negatiboa* den bitartean eta entropia beti *positiboa*, bero-trukaketarik ez dago (prozesua *atermikoa* da) eta bolumena *batukorra* da.

18.6.- Lurrin-presioa/konposizio diagrama idealak

Sistema binarioak eta osagai biak hegaskorrak direnean, idealki konportatzerakoan, ematen dituzten lurrin-presioak aztertuko ditugu hemen. Era berean, osagai biak ezberdinak direnez, lurrin-presioari dagokionez, lurrinaren konposizioa eta lurrin hori sortu duen disoluzioaren konposizioa ezberdinak dira; galdera honen beste helburu bat, alegia, hori lortzea da, disoluzio bati dagokion lurrinaren konposizioa edo, beste modu batetara esanda, lurrinaren eta disoluzioaren konposizioak orekan daudenean. Azterketa osoa tenperatura konstantean burutuko da.

Disoluzioaren lurrin-presioak, bi osagai hegaskorrez osatuta dagoelako, bi konponente izango ditu, bata 1 osagaiari dagokiona eta bestea 2 osagaiari dagokiona, hots:

$$P = P_1 + P_2 \tag{18.25}$$

Edo Raoult-en legea betetzen dela onartuz:

$$P = x_1 P_1^0 + x_2 P_2^0 = P_2^0 + \left(P_1^0 - P_2^0\right) x_1 \tag{18.26}$$

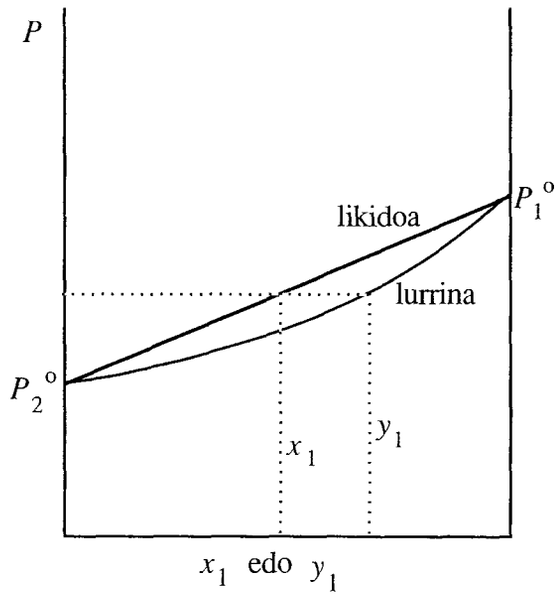
Espresio honekin bete dugu ja helburu bat: Disoluzioaren lurrin-presioa (lurrin--presio totala) eman disoluzioaren konposizioaren (x_1) aurrean; $P_1{}^0$ eta $P_2{}^0$ osagai puruen lurrin-presioak izanik lan-tenperaturan. P irudikatzen badugu x_1-aren aurrean zuzena lortzen da 18.3 irudian ikusten den bezalakoa.

Beraz, disoluzioaren zatiki molarra x_1 denean lurrin-presioa P da; baina zein da eratutako lurrinaren konposizioa (y_1)? Erantzuna emateko galdera honi, lurrina ere ideala dela emango dugu eta Dalton-en legea betetzen dela onartu:

$$y_1 = \frac{P_1}{P} \tag{18.27}$$

Raoult-en legea eta (18.26) ekuazioa kontutan izanda:

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^0}{P_2^0 + \left(P_1^0 - P_2^0\right)x_1} \qquad (18.28)$$



18.3 irudia Disoluzioaren lurrin-presioa (P) disoluzioaren (x_1) eta lurrinaren (y_1) konposizioaren funtzioan, tenperatura batetan.

Espresio honetatik x_1 atera daiteke:

$$x_1 = \frac{y_1 P_2^0}{P_1^0 + \left(P_2^0 - P_1^0\right)y_1} \qquad (18.29)$$

(18.26) ekuazioan ordezkatuz:

$$P = \frac{P_1^0 P_2^0}{P_1^0 + \left(P_2^0 - P_1^0\right)y_1} \qquad (18.30)$$

Espresio honek lurrinaren presio totala ematen du lurrinaren konposizioaren funtzioan. Ikusten den bezala, P irudikatzen badugu y_1-aren aurrean parabola edukiko dugu (ikus 18.3 irudia). Irudia osatu ondoren P presioa duen sistemarentzat, bai lurrinaren bai likidoaren konposizio molarrak irakur daitezke, irudian adierazten den

bezala. Konposizio horiek oreka- konposizioak dira. Iruditik atera daitekeen bezala, bi osagaietatik 1 osagaia da hegaskorrena, $P_1{}^0$ handiagoa baita $P_2{}^0$ baino. Eta beti, lurrinaren konposizioa 1 osagaian (y_1) handiagoa da likidoarena (x_1) baino. Eta alderantziz, noski, $y_2 < x_2$. Lurrina, beste modu batetara esanda, aberastu egin da osagairik hegaskorrenean.

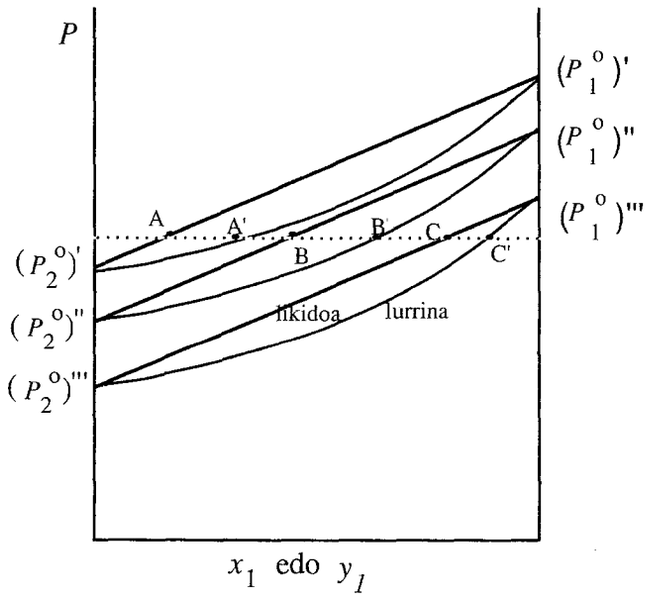
Bukatzeko: Lurrin-makurraren eta likido-makurraren arteko alderdian bi fase ditugu orekan: Likidoa eta lurrina.

18.7.- Tenperatura/konposizio diagramak

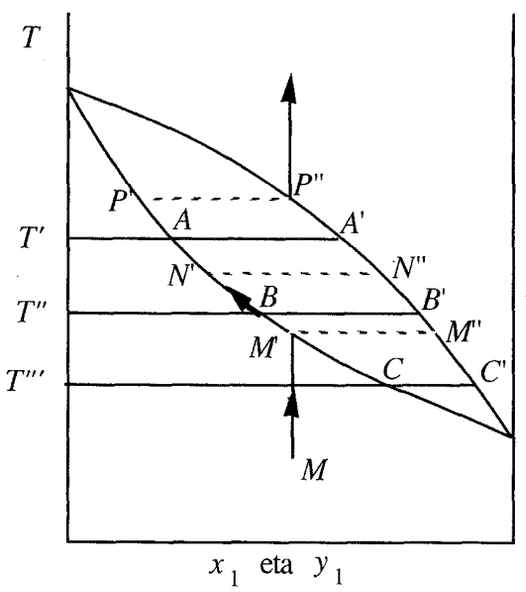
Aurreko galderan emandako diagramak tenperatura konstantean (isotermikoki) egin dira eta presio totala (P) likidoaren eta lurrinaren konposizioan jarri dugu. Era berean, $P_1{}^0$ eta $P_2{}^0$ tenperaturaren funtzio dira eta orain presio totala bada konstante mantentzen dena, nola $P_1{}^0 = P_1{}^0\ (T)$ eta $P_2{}^0 = P_2{}^0\ (T)$, tenperatura lor daiteke konposizioaren funtzioan. Dena dela, espresioak ez dira presioarenak bezain errazak eta teorikoki Clausius-Clapeyron-en ekuazioaren bidez lor badaitezke ere, normalean esperimentalki lortu ohi dira, zenbait disoluzioaren irakite-tenperaturak neurtuz eta lortzen diren lurrinen konposizioak ikertuz.

18.4 irudian nola lor daitezkeen tenperatura/konposizioa digramak adierazten da, tenperatura ezberdinetan egindako presioa/konposizioa diagrametatik. Bertan presio totala irudikatu da x_1 eta y_1-aren funtzioan hiru tenperatura diferentetan. $(P_1{}^0)'$, $(P_1{}^0)''$ eta $(P_1{}^0)'''$ 1 osagaiaren lurrin-presioak dira hiru tenperatura ezberdinetan. Beste horrenbeste esan daiteke 2 osagaiari dagokionez.

Nola gure helburua Tenperatura/konposizioa diagrama egitea den P konstantean, presio bat aukeratu besterik ez dago diagraman eta dagozkion tenperaturak eta konposizioak irakurri . 18.5 irudian lortutako emaitzak ikus daitezke.



18.4 irudia Disoluzio baten lurrin--presioa (P) disoluzioaren (x_1) eta lurrinaren (y_1) funtzioan hiru tenpe--ratura diferentetan (T', T'' eta T''')



18.5 irudia Tenperatura/konposizio diagrama presio konstantean.

Diagrama honek ikusteko aukera ematen digu zer gertatzen zaion disoluzio bati, berotu egiten dugunean presio konstantean. Horretarako ikus dezagun 18.5 irudia eta eman dezagun M disoluzioa berotu behar dugula. Hasiera batetan, geziak adierazten digun bezala, disoluzioa berotu besterik ez da egiten M' punturaino; momentu horretan M'' konposizioa duen lurrina eratzen da. Bapatekoa da, M'' delakoaren konposizioa M' delakoaren berdina ez delako, lurrinaren lehenengo kantitatea formatu ahala likidoaren

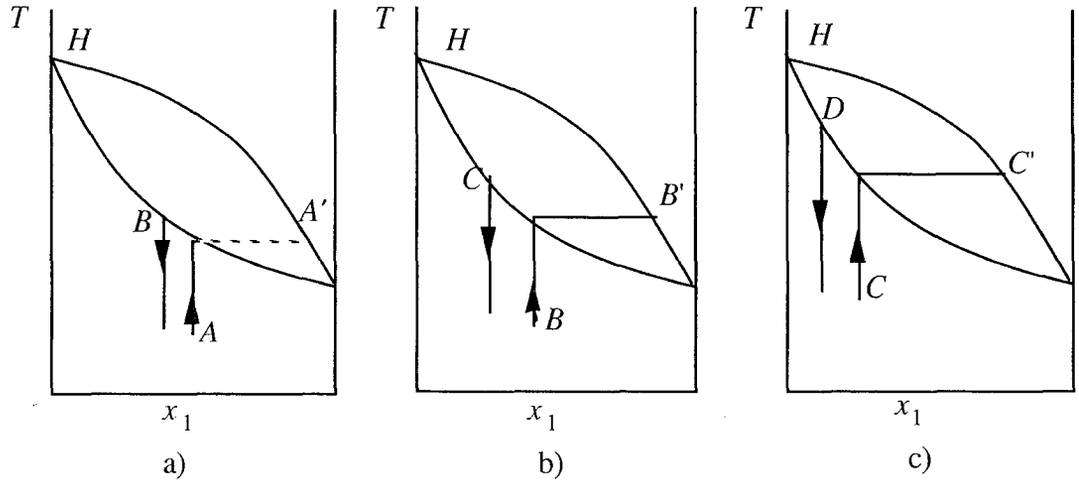
konposizioa aldatu egiten da, geziak adierazten dituen konposizioaren aldera (*N'* aldera). Honek sortzen duen lurrina, berriz, ez da *M"* izango *N"* baizik. Geroago eta lurrin gehiago edukiko dugu eta ja *P"* puntuan likidoa desagertu egingo zaigu, sisteman lurrina besterik ez dugula. Gehiago berotuz gero lurrina berotu besterik ez dugu egingo.

18.8.- Distilazio zatikatua

Distilazio zatikatuaren oinarria eta etapak ikusi ditugu jadanik aurreko galderan. Diferentzia bakarra dago: Aurreko sailean disoluzio baten berotze-prozesuan ditugun likidoaren eta lurrinaren konposizioak ikusi ditugu, ontzia beti itxita mantenduz eta ez lurrina ez likidoa atera gabe. Distilazioan, ostera, lurrina (edo likidoa) atera egiten da eta berotze-prozesua geratzen zaigunarekin segi.

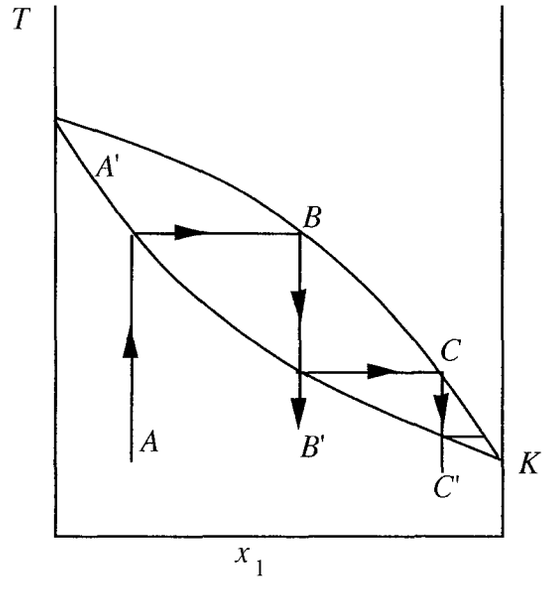
18.6 irudian lurrina kentzen denean sortzen diren hiru etapa ikus daitezke. *A* disoluzioa berotutakoan *A'* lurrina eratuko da. Lurrin hau, konposizioari begiratuz ikus daitekeen bezala, aberatsagoa da likidoa baino 1 osagaian. Honek likidoaren konposizioa ez dela hasierakoa esan nahi du, *B* puntuari dagokiona baizik. Likido hau hoztu egingo dugu eta lurrina (*A'*) kendu. Bigarren etapan *B* likidoa dugu. Berotutakoan *B'* lurrina formatuko da eta likidoa *C* konposizioan geratu. Hirugarren etapan *D* likidora iritsiko gara. Garbi dago, prozesuak aurrera segitzen badu *H* puntura iritsiko gara, hau da, 2 osagai purura.

Ikus dezagun orain zer gertatzen den lurrina kendu beharrean, jaso egiten dugunean eta berarekin prozesuari ekin, likidoa alde batetara utziz. Horretarako 18.7 irudia erabiliko dugu.



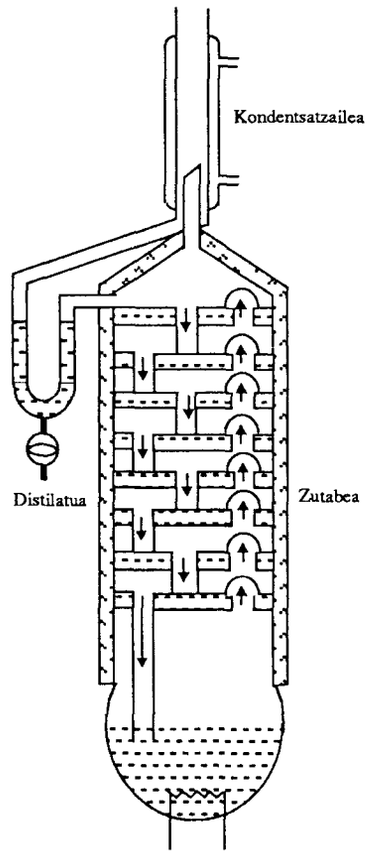
18.6 irudia Disoluzio ideal baten distilazioa lurrina formatu ahala kentzen denean.

A disoluzioa hartu eta berotuz gero *B* konposizioko lurrina eratuko zaigu. Geratzen zaigun likidoa ez da *A* konposiziokoa izango *A*' konposiziokoa baizik, baina honekin ez dugu segituko aurreko alderdian ikusi dugulako. *B* lurrina hozten badugu, *B*'-ra iritsiko gara eta berriz berotuz gero *C* lurrina lortu. Horrela aurrera segi daiteke *K* puntura iritsi arte, hau da, 1 osagai purua lortu arte. Kasu honetan disoluzioaren osagaietan hegaskorrena lortu dugu.



18.7 irudia Disoluzio ideal baten distilazioa fase likidoa kenduz gero.

Prozesu biak batzea lortuko bagenu, biak batera egingo bagenitu, disoluzioaren bi osagaiak bananduko genituzke. Hau distilazio zatikatuan lortzen da, zatikatze-zutabean esaten zaion tresnan. (Ikus 18.8 irudia).



18.8 irudia Distilazio-zutabea

Zutabearen beheko partean disoluzioa jarri ondoren berotzen hasten da disoluzio barruan dagoen erresistentzia elektriko baten bitartez. Formatzen den lurrina lehen platerera doa, behekoan likidoa geratzen den bitartean. Nola berotzeari ez zaion uzten, bigarren platereko disoluzioak (lurrin likidatuak), irakiten hasi eta gero hirugarren platerera joango den lurrina emango du. Lurrin hau bigarren platereko lurrina baino aberatsagoa da osagai hegaskorrenean eta hemengoa aberatsagoa lehengokoarena baino. Horretaz bada, zenbat eta gorago egon platera, hainbat aberatsagoa izango da osagai hegaskorrenean eta, alderantziz, zenbat eta baxuago egon platera txiroagoa izango da osagai horretan. Platerak poliki-poliki likidoz betetzen dira eta berriz ziklatu ahal izateko plateretan zuloak daude, bertatik gainezka egiten duena behera joan dadin. Plater-kopurua nahikoa bada, goi-goian likido puru bat, hegaskorrena, edukiko dugu. Behe-behean aldiz, beste osagaia.

Nahaste bakoitzak plater-kopuru jakina behar du bananketa oso-osorik egiteko. Edozein kasutan, distilazio-zutabea plater kopuru teorikoa esaten zaion parametroak deskribatzen du. Plater teoriko asko duenak hobeto bananduko ditu disoluzioaren osagaiak eta alderantziz. Zutabe osoaren luzera H bada eta plater teorikoaren kopurua N, $H/N = h$ plater teoriko baten altuera izango da. Plater teorikoen kopurua ez dator bat plateren kopuruarekin, zenbait zutabek platerik ere ez baitute erabiltzen. Plater teorikoen kopurua esperimentalki neurtu ohi den parametroa da.

Irakite-tenperatura oso ezberdinak dituzten nahasteak oso plater teoriko gutxi behar dute bananketa lortzeko.

18.9.- Solidoen disolbagarritasun ideala

Disoluzio bitarra osatzen duten bi osagaietatik bata solidoa denean, hau da, beste modu batetara esanda, ez-hegaskorra denean, sistema bi modutara, oso antzekoak, azter daiteke. Sistema hozterakoan, solutu purua banan daiteke solido egoeran edo disolbatzailea banan daiteke solido moduan. Lehenengoa gertatzen denean solutuaren disolbagarritasuna asetasunera iritsi dela esango dugu. Bigarrena gertatzen denean, berriz, izoztea edo solidatzea gertatu dela esango dugu. Bigarrena propietate koligatiboak deritzenak ikusitakoan aztertuko dugu. Goazen, bada, lehenengoa ikustera.

Likido/solido sistema hozterakoan solutu solidoa eratzen bada (hauspeatua esaten zaio solido horri), orduan oreka izango dugu egoera likidoan dagoen solutuaren eta egoera solidoan dagoen solutuaren artean. Hau da, potentzial kimikoak berdinak izango dira:

$$\mu_2^S = \mu_2^L \qquad (18.31)$$

Nola disoluzioa ideala dela onartzen ari garen:

$$\mu_2^L = \mu_2^0 + RT \ln x_2$$

(18.31) ekuazioa kontuan hartuz gero:

$$\mu_2^S = \mu_2^0 + RT \ln x_2 \qquad (18.32)$$

Gogora $\mu_2{}^0$ 2 osagai puru likidoaren potentzial kimikoa dela eta $\mu_2{}^S$ 2 osagai puru solidoaren potentzial kimikoa. (18.32) ekuazioa ordenatuz:

$$\mu_2^0 - \mu_2^S = -RT \ln x_2 \qquad (18.33)$$

$\mu_2{}^0$ - $\mu_2{}^S$ solidoa → likidoa prozesuan 2 osagaiak jasaten duen potentzial kimikoaren aldaketa da, hots, fusio-prozesuan jasaten duen aldaketa. $\mu_2{}^0$ - $\mu_2{}^S = \Delta g_m$ eginik:

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta g_m}{RT} \qquad (18.34)$$

Espresio honek x_2 ematen du, hots, 2 osagaia disolba daitekeena (zatiki molarretan emana) T tenperaturan. Disolbagarriatsuna kalkulatzeko 2 osagaiaren fusio-energia askea jakin besterik ez dago. Magnitude honek ez du zer ikusirik 1 osagaiarekin (kontura bedi irakurlea kontraesanaz) eta aski ezaguna da disolbagarritasuna bi osagaien menpe egon ohi dela.

Nola disolbagarritasuna tenperaturaren menpekoa den (18.34) ekuazioa deribatuz menpekotasun hori lortuko dugu:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{R}\frac{\partial(\Delta g_m / T)}{\partial T} \qquad (18.35)$$

Gibbs-Helmholtz-en ekuazioa kontutan hartuz gero, beste espresio honetara iritsiko gara:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta h_m}{RT^2} \qquad (18.36)$$

Berriz ere, disolbagarritasunaren aldaketa tenperaturarekiko solutuaren fusio--entalpiaren funtzioa da bakarrik eta gainera nola $\Delta h_m > 0$ den, $d \ln x_2/dT > 0$ izango da.

Disolbagarritasuna handiagoa egiten da beti tenperatura igo ahala eta *vice versa*. Hau ez da egia praktikan, ez eta gutxiagorik ere, eta arrazoia disoluzioa idela jo dugula aurkitu behar da.

(18.36) ekuazioa integratu egin daiteke Δh_m konstantea dela onartuz, hau guztiz egia ez bada ere:

$$\int_{x_2=1}^{x_2} d\ln x_2 = \int_{T_m}^{T} \frac{\Delta h_m}{RT^2} dT \qquad (18.37)$$

Integrazioa burutuz:

$$\ln x_2 = \frac{\Delta h_m}{R}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right) \qquad (18.38)$$

Disolbagarritasuna, honen arabera, erraz kalkula daiteke solutuaren fusio-entalpia eta fusio-tenperatura jakinez gero, besterik gabe.

(18.34) ekuazioa tenperaturarekiko deribatu beharrean presioarekiko deribatuz gero:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \Delta g_m}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta v_m}{RT} \qquad (18.39)$$

Δv_m solutuak funditzerakoan jasaten duen bolumen-aldaketa da. Aldaketa hau positiboa bada disolbagarritasuna txikiagoa egiten da presioa igotzerakoan eta alderantziz. Fusio-bolumena negatiboa bada, berriz, alderantziz gertatuko da.

18.10.- Nahaste azeotropikoak

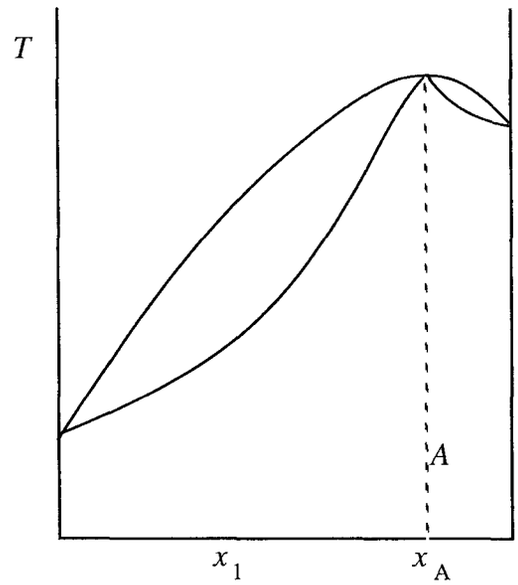
Goragoko galderan ikusi dugun distilazioaren bidez disoluzio idealak edo idealtasunetik gutxi urruntzen diren disoluzioak banan daitezke. Baina desbideraketa horiek handiak direnean, askotan lurrin-presioa/konposizioa diagrametan maximoa edo minimoa egeri ohi dira eta, ondorioz, tenperatura/konposizioa kurbetan ere beste horrenbeste gertatuko da. Ikus 18.10 eta 18.11 irudiak. Nahaste hauek ezin dira

elkarrengandik banandu distilazio zatikatuaren bidez. Normalean disoluzioaren konposizioa eta lurrinarena ezberdinak dira konposizio guztientzat. Ikusten ari garen disoluzioetan bada, ordea, puntu bat, azeotropoa deritzona, bertan disoluzioaren eta lurrinaren konposizioak berdinak direna (*A* disoluzioa 18.10 eta 18.11 irudietan)

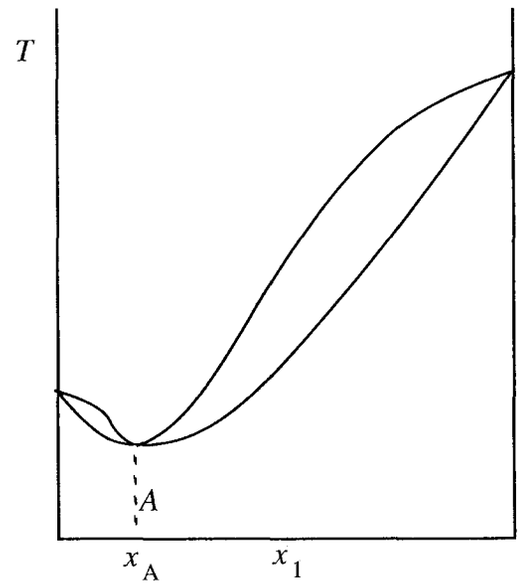
A disoluzioa berotzen badugu, eratuko den lurrinak konposizo berdina edukiko du. *A* disoluzioa likido puru baten antzera konportatu dela esan daiteke. Horrek zera esan nahi du: *A* disoluzioa distilatzen badugu, bai zutabearen goiko aldean bai beheko aldean disoluzio bera lortuko da.

$x_1 = 0$ eta $x_1 = x_A$ tarteko kontzentrazioa duen disoluzioa distilatzerakoan, berriz, goiko aldean, 18.10 irudiari jarraikiz, 2 osagai purua lortuko da eta beheko aldean, irudi berean, azeotropoa. 18.11 irudiari jarraikiz, ostera, hau da, disoluzioak azeotropo minimoa duenean, zutabearen beheko aldean azeotropoa lortuko da eta goiko partean 2 osagai purua.

Beste kontzentrazio-tarteetan zer gertatzen den irakurleak azter beza.



18.10 irudia Azeotropo maximoa edo irakite-tenperatura maximoa duen disoluzioa



18.11 irudia Azeotropo minimoa edo irakite-tenperatura minimoa duen disoluzioa.

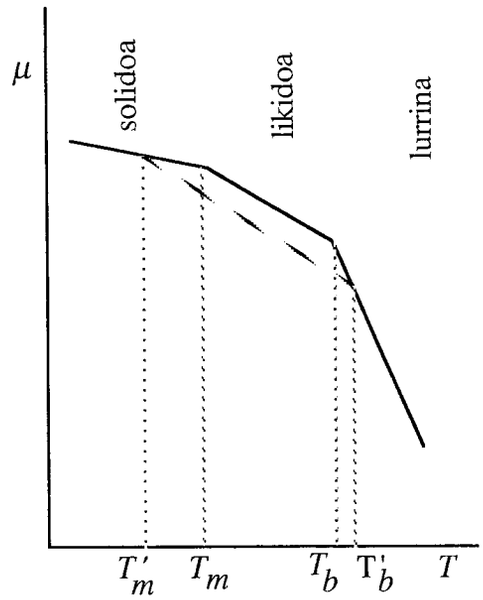
19. PROPIETATE KOLIGATIBOAK DISOLUZIO IDEALETAN

19.1.- Propietate koligatiboak disoluzio idealetan

Disoluzio idealentzat eman dugu jadanik osagaien potentzial kimikoarentzat formula, (18.9) ekuazioa alegia. Bertan ikusten den bezala, osagai puruaren potentzial kimikoa handiagoa da osagaiak disoluziotan duen potentzial kimikoa baino, eta hori $ln\ x_i$ negatiboa delako beti. Disolbatze-prozesuan, beraz, osagaien potentzial kimikoek behekada jasaten dute beti. Beherakada honekin daude erlazionatuta, bada, disoluzioen zenbait propietateren aldaketak: (1) lurrin-presioaren aldaketak, (2) solidatze- edo izozte--tenperaturaren beherakada, (3) irakite-tenperaturaren gorakada eta (4) presio osmotikoa. Propietate hauei propietate koligatibo deritze eta ezaugarri amankomuna dute: Ez dute zer ikusirik solutuaren izaerarekin eta bai, bakarrik, disolbatutako solutuaren molekula--kopuruarekin.

19.1 irudian disolbatzaile puru baten potentzial kimikoa ikus daiteke tenperaturaren funtzioan (marra jarraia). Bertan bi egoera-aldaketa ageri dira: T_m eta T_b fusio eta irakite- tenperaturak dira.

Ari garen osagaiak solutu ez-hegaskorra badu disolbatuta, bere potentzial kimikoa, aurreratu dugunez, txikiagoa izango da: Irudian marra ez-jarraia. Marra hau solidoaren marrarekin elkartzen den puntuak disoluzioaren fusio-puntua emango du (T_m'), baxuagoa disolbatzailearen fusio-puntua baino. Era berean, lurrinaren marrarekin elkartzen den puntuak irakite-puntua emango du (T_b'), altuagoa puruarena baino.



19.1 irudia Potentzial kimikoaren aldaketa substantzia puru baten bi trantsiziotan zehar: Fusioa eta irakitea. Marra ez-jarraia susbtantzia beraren potentzial kimikoa da disoluziotan.

19.2.- Fusio-tenperaturaren beherakada

Aztertu behar dugun lehenengo propietate koligatiboa da. Honen azterketa egiteko, disoluzioa hozterakoan disolbatzailea izango da, onartuko dugu, solido egoerara pasatuko dena. Hori gertatzen denean oreka dugu eta disolbatzailearen potentzial kimikoa berdina izango da fase bietan:

$$\mu_1{}^S = \mu_1{}^L$$

Disoluzioa ideala dela joz:

$$\mu_1^S = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \qquad (19.1)$$

Nola $\mu_1{}^S$ disolbatzaile solido puruaren potentzial kimikoa den eta $\mu_1{}^0$ disolbatzaile likido puruarena, $\mu_1{}^0 - \mu_1{}^S = \Delta g_m$ izango da, hots, disolbatzailearen fusioan gertatzen den energia askearen aldaketa, fusio-energia askea deritzona. (19.1) ekuazioan ordezkatuz:

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta g_m}{RT} \qquad (19.2)$$

Tenperaturarekiko deribatuz eta Gibbs-Helmholtz-en ekuazioa kontutan hartuz gero:

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{R}\frac{\partial\left(\frac{\Delta g_m}{T}\right)}{\partial T} = \frac{\Delta h_m}{RT^2} \qquad (19.3)$$

Δh_m disolbatzailearen fusio-entalpia da. Ekuazio honen lorpenean disoluzioa disolbatzailearekiko idealtzat jo da, baina, aurrerago ikusiko dugun bezala, ez da hurbilketa txarra (ikus 20.1 eta 22.2a sailak). Espresio hau, beraz, oso baliagarria da. Integratuz, fusio-entalpia tenperatura-tartean konstantea dela onartuz:

$$\ln x_1 = \frac{\Delta h_m}{R}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta h_m}{R}\frac{T - T_m}{T_m T} \qquad (19.4)$$

Fusio-entalpiaren konstante izatearen hurbilketa ez da bat ere txarra, normalean T eta T_m direlakoen arteko aldea oso txikia delako. Hurbilketa hau, bestalde, hainbat hobea da zenbat eta disoluzioa diluituagoa izan. Disoluzio oso diluituetan: $T \approx T_m$ eta $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$. Azkenengo hau Taylor-en desarroilo baten ondorioz.

Ordezkatuz eta ordenatuz:

$$T_m - T = \Delta T_m = \frac{RT_m^2}{\Delta h_m} x_2 \qquad (19.5)$$

Zatiki molarra molalitatearen funtzioan ere jar daiteke:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{\text{g disolbatzaile} / M_1} = \frac{n_2}{1000\frac{\text{g disolbatzaile}}{1000}} M_1 = \frac{m}{1000} M_1$$

m molalitatea delarik eta M_1 disolbatzailearen pisu molekularra. (19.5) ekuazioan ordezkatuz:

$$\Delta T_m = \frac{RT_m^2 M_1}{\Delta h_m 1000} m = k_c m \qquad (19.6)$$

k_c disolbatzailearen konstante bereizgarria da, konstante krisokopikoa deritzona. Ohar bere espresioan disolbatzailearen karakteristikak besterik ez direla sartzen. Uraren kasuan bere balioa k_c = 1,860 kg.K.mol^{-1}.

(19.6) ekuazioa solutuen pisu molekularrak lortzeko erabili ohi da, batipat. Horretarako molalitate ez-ezaguneko (baina oso diluitua) disoluzio baten fusio--tenperaturaren beherakada neurtzen da. Ekuazioaren bidez m lortu eta hortik M_2 ekuazio honen bidez:

$$m = \frac{\dfrac{\text{g(solutu)}}{M_2}}{\dfrac{\text{g(disolbatzaile)}}{1000}} = \frac{1000\text{g(solutu)}}{M_2 \ g\text{(disolbatzaile)}} \qquad (19.7)$$

solutuaren eta disolbatzailearen gramoak ezagunak baitira.

19.3.- Irakite-tenperaturaren gorakada

Fusio-tenperatura bezala, irakite-tenperatura ere ezberdina da disoluzioarentzat. Disoluzio hau berak sortzen duen lurrinarekin orekan dagoenean, hauxe beteko da disolbatzailearentzat:

$$\mu_1^v = \mu_1^L \qquad (19.8)$$

Eta, ezaguna den bezala, disoluzio idealentzat:

$$\mu_1^L = \mu_1^0 + RT \ln x_1 \qquad (19.9)$$

(19.8) ekuazioan ordezkatuz eta kontuan izanda $\mu_1{}^V$ - $\mu_1{}^L$ likido → lurrin trantsizioan gertatutako energia askearen aldaketa dela, hots, lurrintze-energia askea (Δg_V), orduan:

$$\ln x_1 = \frac{\Delta g_v}{RT} \qquad (19.10)$$

Tenperaturarekiko deribatuz:

$$\frac{d\ln x_1}{dT} = -\frac{\Delta h_v}{RT^2} \qquad (19.11)$$

Gibbs-Helmholtz-en ekuazioa erabili da transformakuntza egiteko, Δh_V lurrintze--entalpia delarik. Orain arte disoluzioa idealtzat jo dugu edo, berdin dena, aurrerago ikusiko dugun bezala, oso diluitutzat. Bideari jarraikiz (19.11) ekuazioaren integrazioa bat batekoa da:

$$\int_{x_1=1}^{x_1} \ln x_1 = -\int_{T_b}^{T} \frac{\Delta h_v}{RT^2} dT \qquad (19.12)$$

Hauxe lortzen delarik:

$$\ln x_1 = \frac{\Delta h_v}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b}\right) \qquad (19.13)$$

Disoluzio diluituetan ari garenean $T \approx T_b$ eta $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$

Ordezkatuz eta $T - T_b = \Delta T_b$ eginez gero:

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^2}{\Delta h_V} x_2 \qquad (19.14)$$

Gorago bezala, zatiki molarra molalitatearen funtzioan jarriz:

$$\Delta T_b = K_b\, m \qquad (19.15)$$

K_b konstante ebuiloskopikoa delarik, disolbatzailearen bereizgarri, honelaxe definituta:

$$K_b = \frac{RT_b^2 M_1}{1000\ \Delta h_V} \qquad (19.16)$$

Espresio hau ere, goragokoa bezala, pisu molekularrak neurtzeko erabil daiteke. Presioak irakite-tenperaturan duen eraginarengatik, dena dela, honen erabilpena oso murriztuta geratzen da.

19.4.- Presio osmotikoa

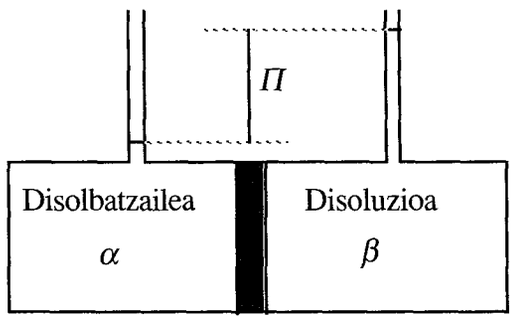
Eman dezagun ur-disoluzio diluitua daukagula eta berarengandik mintz erdi--iragazkor batez separatuta disolbatzaile purua dagoela. Mintza erdi-iragazkorra denez, disolbatzailearen molekulak pasa daitezke batetik bestera, baina ez solutuaren molekulak. Sistema orekan egon dadin disolbatzailearen potentzial kimikoak berdina izan behar du mintzaren alde bietan:

$$\mu_1(\text{disoluziotan}) = \mu_1^0 \qquad (19.17)$$

Baina nola, soposatuz disoluzioa idela dela:

$$\mu_1(\text{disoluziotan}) = \mu_1^0 + RT \ \ln x_1 \qquad (19.18)$$

Ordezkatu besterik ez dago $x_1 = 0$ dela frogatzeko. Hau da, horren arabera oreka izan dadin ezin da disoluziorik egon mintzaren beste aldean. Zehaztasun bat eman beharra badago, ordea: Disolbatzaile puruaren potentzial kimikoa tenperaturaren eta presioaren menpe dago. Tenperatura berdina da mintzaren alde bietan, baina ez presioa (ikus 19.2 irudia)



19.2 irudia Presio osmotikoa adierazteko erabili ohi den tresna.

Zehaztasun hori kontutan hartuz, hona hemen potentzial kimikoen arteko berdintza:

$$\mu_1^{\alpha}(T,P_{\alpha}) = \mu_1^{\beta}(T,P_{\beta}) \qquad (19.19)$$

α eta β gainindizeek mintzaren alde bietan dauden faseak adierazten dituzte. α fasea disolbatzaile puruari dagokionez, (19.19) ekuazioaren lehen atala disolbatzaile puruaren potentzial kimikoa izango da eta beste atala disolbatzailearen potentzial kimikoa disoluziotan. Ohar gaitezen potentzial kimikoak presio ezberdinetan eman direla eta tenperatura berdinean.

Gainera:

$$\mu_1^{\beta}(T,P_{\beta}) = \mu_1^{0}(T,P_{\beta}) + RT\ln x_1 \qquad (19.20)$$

Eta:

$$\mu_1^{\alpha}(T,P_{\alpha}) = \mu_1^{0}(T,P_{\alpha}) \qquad (19.21)$$

Honaino disoluzioa idealtzat jo dugu, edo oso diluitutzat. Potentzial kimikoaren aldaketa presioaren eraginez, dakigunez, espresio honen bidez adieraz daiteke:

$$\mu_1^{0}(T,P_{\alpha}) - \mu_1^{0}(T,P_{\beta}) = \int_{P_{\beta}}^{P_{\alpha}} v_1 dP = v_1(P_{\alpha} - P_{\beta}) \qquad (19.22)$$

Integrazioan disolbatzailearen bolumen molarra (v_1) konstantetzat jo da. Hau ez da hurbilketa txarra presioak eragin txikia duelako bolumenean. Ordezkatuz:

$$RT\ln x_1 = -\Pi v_1 \qquad (19.23)$$

$\Pi = P_{\beta} - P_{\alpha}$ presio osmotikoa deritzona delarik. Ekuazioari van't Hoof-en ekuazioa deritzo eta disoluzio idealentzat balio du edo disoluzio diluitu idealentzat. Ondoren datozen hurbilketa hauek kontutan hartuz gero:

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 \tag{19.24}$$

$$x_2 \approx \frac{n_2}{n_1} \tag{19.25}$$

Eta:

$$V \approx n_1 v_1 + n_2 v_2 \approx n_1 v_1 \tag{19.26}$$

Honelaxe geratuko zaigu van t'Hoff-en ekuazioa:

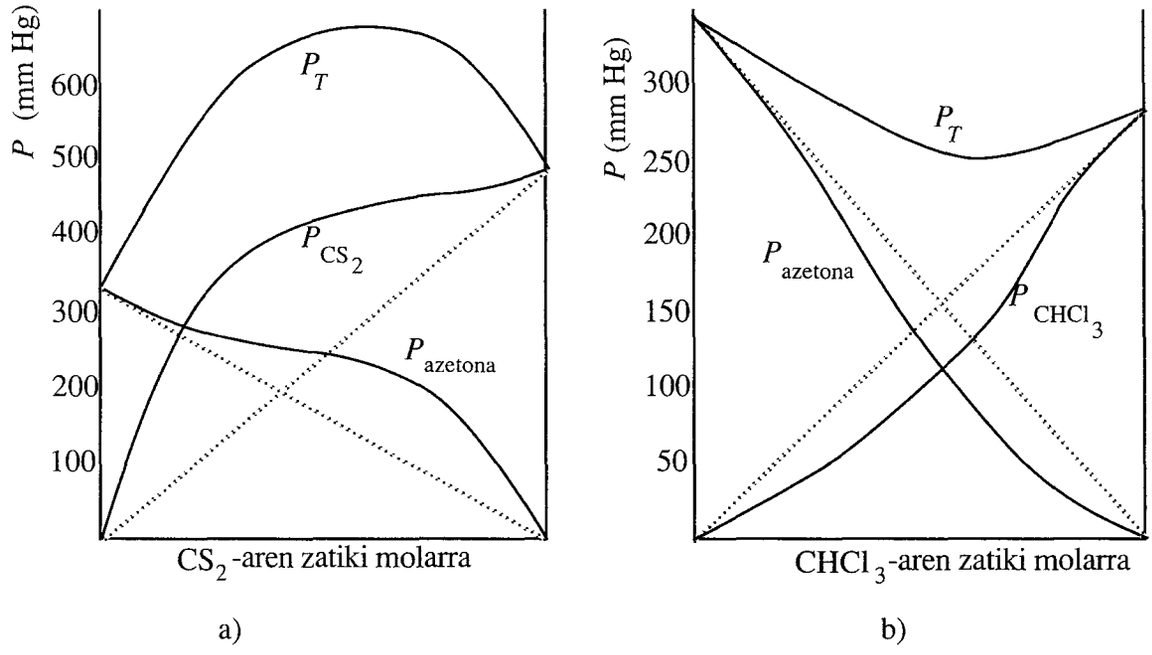
$$\Pi V = n_2 RT \tag{19.27}$$

Espresio honek ere pisu molekularrak neurtzeko balio du, n_2 = g(solutu)/M_2 baita.

20.- DISOLUZIO DILUITUAK

20.1.- Disoluzio diluitu idealak

Gorago ikusi dugun bezala oso sistema gutxi daude, kontzentrazio tarte osoan idealki konportatzen direnak, hau da, Raoult-en legea betetzen dutenak disoluzioaren osagai guztientzat: Etilen bromuro/propilen bromuro sistema, bentzeno/toluenoa, bentzeno/etilen kloruroa, etab. Raoult-en legeari konposizio tarte osoan segitzen dioten sistemak gehiago dira eszepzio araua baino, nahiz noizpait disoluzioko osagaiek antzerako egitura izan ohi duten. Lurrin-presioen kurbak gehienetan 20.1 irudian ageri diren antzerakoak dira.



20.1 irudia. a) irudian Raoult-en legearekiko desbideraketa positiboak ditugu, azetona/karbono sulfuro sistemarentzat 35.2°*C*-tan.
b)irudian, berriz, desbideraketa negatiboak, azetona/kloroformo sistemarentzat 35,2 °*C*-tan. Kontura zaitezte azeotropoez.

Sistemok Raoult-en legea betetzen ez badute ere, presio partzialen kurbak Raoult--en legeak ematen dituen zuzenekin asintotikoak direla ikusten da $x_i \rightarrow 1$ denean. Hau da:

20.1.a irudian $P_{S_2C} = P^0_{S_2C} x_{S_2C}$ $\quad x_{S_2C} \rightarrow 1$ denean

$P_{\text{azetona}} = P^0_{\text{azetona}} x_{\text{azetona}}$ $\quad x_{\text{azetona}} \rightarrow 1$ denean

20.1.b irudian $P_{Cl_3CH} = P^0_{Cl_3CH} x_{Cl_3CH}$ $\quad x_{Cl_3CH} \rightarrow 1$ denean

$P_{\text{azetona}} = P^0_{\text{azetona}} x_{\text{azetona}}$ $\quad x_{\text{azetona}} \rightarrow 1$ denean

Beraz osagai baten zatiki molarra bat baliotik gertu dagoenean, osagai horrentzat, ez bestearentzat, beteko da Raoult-en legea disoluzio horretan. Baina zer gertatzen da beste osagaiarekin? galdetzen dugunean, irudian erraz igarri daitekeen bezala, beste zuzen batek erreproduzitzen ditu datu esperimentalak. Alegia:

$$P_i = K_i x_i \tag{20.1}$$

K_i konstantea izanik, konposizioarekiko independientea. Irudiari begiratuz:

20.1.a irudian $P_{\text{azetona}} = K_{\text{azetona}} x_{\text{azetona}}$ $\quad x_{\text{azetona}} \rightarrow 0$ denean

$P_{S_2C} = K_{S_2C} x_{S_2C}$ $\quad x_{S_2C} \rightarrow 0$ denean

20.1.b irudian $P_{Cl_3CH} = K_{Cl_3CH} x_{Cl_3CH}$ $\quad x_{Cl_3CH} \rightarrow 0$ denean

$P_{\text{azetona}} = K_{\text{azetona}} x_{\text{azetona}}$ $\quad x_{\text{azetona}} \rightarrow 0$ denean

Laburtuz honelaxe idatz daitezke espresio horiek orokorki:

$x_i \rightarrow 0$ denean $\quad P_i = K_i x_i$ Henry – ren legea (20.2)

$x_i \rightarrow 1$ denean $\quad P_i = P_i^0 x_i$ Raoult – en legea (20.3)

Disoluzio idealen kasuan $K_i = P_i^0$ edukiko dugu eta lege biek bat egiten dute.

20.2.- Henry-ren legearen lorpena. Duhem-Margules-en ekuazioa

Eman dezagun bi osagaiz eratutako disoluzioa dugula eta bere kontzentrazioa $x_1 \rightarrow 1$, hau da, disoluzioa oso diluitua da 2 osagaiarekiko. Raoult-en legetik abiatuz, goazen Henry-ren legea lortzera. Horretarako Gibbs-Duhem-en ekuazioa hartuz, (14.31) ekuazioa, alegia, lehen urrats batetan, mol-kopuru totalaz zatikatuko dugu:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \qquad (20.4)$$

μ_1 eta μ_2 disoluzioa osatzen duten osagaien potentzial kimikoak izanik. Disoluzioa, bestalde, orekan badago bere lurrinarekin hauxe edukiko dugu:

$$\mu_1 = \mu_1^V = \mu_1^*(T) + RT \ln P_1 \qquad (20.5)$$

$$\mu_2 = \mu_2^V = \mu_2^*(T) + RT \ln P_2 \qquad (20.6)$$

Disoluzioko bi osagaien potentzial kimikoak, generalean, presioaren, tenperaturaren eta konposizioaren funtzioak dira:

$$\mu_1 = \mu_1 \ (P,T,x_1) \qquad (20.7)$$

$$\mu_2 = \mu_2 \ (P,T,x_2) \qquad (20.8)$$

Nola presio eta tenperatura konstantean ari garen, diferentziatuz:

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{P,T} dx_1 \qquad (20.9)$$

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2}\right)_{P,T} dx_2 \qquad (20.10)$$

(20.5) eta (20.6) ekuazioak kontutan hartuz gero eta (20.4) ekuazioan ordezkatuz:

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1}\right)_{P,T} dx_1 + x_2 \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2}\right)_{P,T} dx_2 = 0 \qquad (20.11)$$

Nola $x_1 + x_2 = 1$ den, $dx_1 = - dx_2$. Honelaxe geratuko zaigu (20.11) ekuazioa:

$$x_1\left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1}\right)_{P,T} = x_2\left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2}\right)_{P,T} \qquad (20.12)$$

Honi Duhem-Margules-en ekuazioa esaten zaio. Espresio honi jarraikiz, osagai baten lurrin-presioak desbideraketa positiboak jasaten baditu, beste horrenbeste gertatzen da beste osagaiarekin. Eta antzera desbideraketa negatiboekin.

1 osagaiarentzat Raoult-en legea betetzen dela kontutan hartuz gero:

$$x_1\left(\frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1}\right)_{P,T} = x_1\left[\frac{\partial \ln\left(P_1^0 x_1\right)}{\partial x_1}\right]_{P,T} = x_1\frac{\partial \ln x_1}{\partial x_1} = x_1\frac{1}{x_1} = 1$$

(20.12) ekuazioan ordezkatuz:

$$x_2\left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2}\right)_{P,T} = 1 \qquad (20.13)$$

Integratuz disoluzioarentzat onartu dugun kontzentrazio-inguruan:

$$\int_{(P_2)_{x_2\to 0}}^{P_2} d\ln P_2 = \int_{x_2\to 0}^{x_2} \frac{dx_2}{x_2} \qquad (20.14)$$

Integrazioa burutuz eta ordenatuz:

$$\ln\frac{P_2}{x_2} = \ln\frac{(P_2)_{x_2\to 0}}{x_2 \to 0} \qquad (20.15)$$

Hau da, 2 osagaiaren presioaren eta zatiki molarraren arteko zatidura konstantea da ikertzen ari garen kontzentrazio-tartean:

$$\frac{P_2}{x_2} = \lim_{x_2\to 0}\frac{P_2}{x_2} = K \qquad (20.16)$$

Konstante hau Henry-ren konstantea da eta $P_2 = K\ x_2$ ekuazioa Henry-ren ekuazioa. Henry-ren konstantearen esanahiaz: Zuzenak $x_1 \rightarrow 1$ puntuan duen malda da eta, era berean, zuzenak $x_2 \rightarrow 1$ puntuan ardatz bertikala mozten duen balioa. Ikus 20.2 irudia.

Henry-ren ekuazioa (20.6) ekuazioan ordezkatuz gero solutuaren potentzial kimikoa lortuko dugu disoluzio diluituentzat:

$$\mu_2 = \mu_2^*(T) + RT \ln K + RT \ln x_2 \qquad (20.17)$$

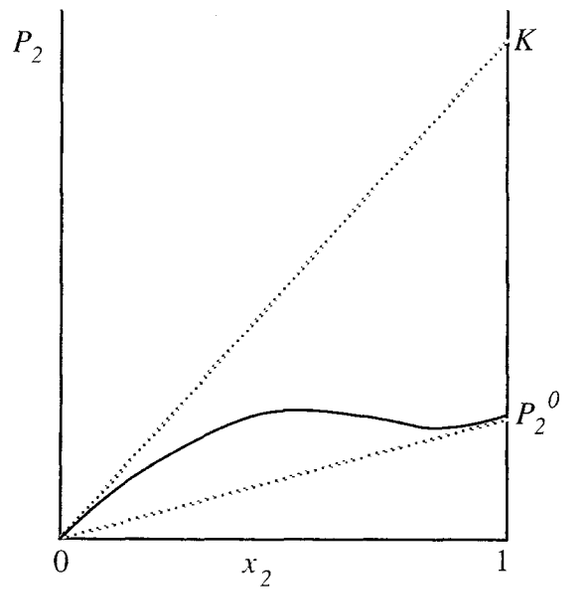
Eta:

$$\mu_2 = \mu_2^\phi(T) + RT \ln x_2 \qquad (20.18)$$

Hemen:

$$\mu_2^\phi = \mu_2^*(T) + RT \ln K \quad \text{izanik.}$$

Termino honen esanahia: Solutu puruaren potentzial kimikoa izango da infinitoki diluitutako disoluzioetan.



20.2 Irudia Henry-ren konstantearen esanahi grafikoa.

20.3.- Gasen disolbagarritasuna likidotan

Bi modutara trata daiteke gai hau Termodinamikaren ikuspuntutik. Batetik disoluzio diluitu ideala dela ematen bada, Henry-ren legea beteko da solutuarentzat: Ikus (20.16) ekuazioa. Beraz disolbatuta dagoen gasaren zatiki molarra hauxe izango da:

$$x_2 = \frac{P_2}{K} \qquad (20.19)$$

Tenperatura konstantean disolbagarritasuna handiagoa izango da zenbat eta handiagoa izan gasaren presio partziala lurrinetan. Presio partziala konstante mantenduz, ostera, tenperatura altuetan K ere handiagoa izango da eta, ondorioz, x_2 txikiagoa.

Bigarrenez, gasen disolbagarritasuna potentzial kimikoaren espresiotik ere atera daiteke. Disoluzioa eta lurrina orekan badaude, gasarentzat, gure kasuan 2 osagaia, hauxe edukiko dugu:

$$\mu_2^L = \mu_2^V \qquad (20.20)$$

Baina, hauexek ere baditugu:

$$\mu_2^L = \mu_2^{O,L} + RT \ln x_2 \qquad (20.21)$$

$$\mu_2^V = \mu_2^{O,V} + RT \ln y_2 \qquad (20.22)$$

x_2 eta y_2 disoluzio likidoaren eta lurrinaren konposizioak direlarik. Berdinduz:

$$\mu_2^{O,V} - \mu_2^{O,L} = RT \ln \frac{x_2}{y_2} \qquad (20.23)$$

Lehen atala 2 osagaia lurrintzean gertatzen den potentzial kimikoaren aldaketa da; eta lurrin-fasean, hurbilketa batez, 2 osagaia dagoela bakarrik onartuz (hau guztiz egia izango da 1 osagaia ez-hegaskorra denean) $y_2 = 1$ izango da eta orduan:

$$\ln x_2 = \frac{\Delta g_v}{RT} \qquad (20.24)$$

Tenperaturarekiko deribatuz disolbarritasunaren aldaketa lortuko dugu:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta h_v}{RT^2} \qquad (20.25)$$

Nola lurrintze-entalpia positiboa den, gasaren disolbarritasuna txikiagoa egiten da tenperatura altuetan. Ekuazioaren integrazioak hauxe emango du:

$$\ln x_2 = \frac{\Delta h_v}{R}\frac{T_b - T}{T\ T_b} \qquad (20.26)$$

T_b gasaren irakite-tenperatura izanik.

Tenperaturarekiko deribatu beharrean presioarekiko deribatzen badugu:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta V_v}{RT} \qquad (20.27)$$

Δv_v zero baino handiagoa denez gero, disolbagarritasuna handigoa egiten da presioarekin.

20.4.- Banatze-koefizientea

Bi likido, elkarrekin nahaskoarrak ez direnak, baditugu eta bietan disolbagarri den konposatua eransten badugu, azken hau beste bien artean banatuko da haiekiko duen disolbagarritasunaren arabera. Banatze-fenomenoa gertatu dela esango dugu eta solutu horren potentzial kimikoa berdina izango da fase bietan orekara iritsitakoan:

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \qquad (20.28)$$

faseak kasu honetan likido ez-nahaskorrak dira. Disoluzioak diluituak badira, honelaxe idatzi ahal izango dugu ekuazio hori:

$$\mu_2^{\phi,\alpha} + RT\ln x_2^\alpha = \mu_2^{\phi,\beta} + RT\ln x_2^\beta \qquad (20.29)$$

$x_2{}^{\alpha}$ eta $x_2{}^{\beta}$ solutuarem zatiki molarrak dira fase bietan. Hortik:

$$\ln \frac{x_2^{\alpha}}{x_2^{\beta}} = \frac{\mu_2^{\phi,\beta} - \mu_2^{\phi,\alpha}}{RT} \tag{20.30}$$

Ekuazioaren bigarren atala konstantea denez tenperatura eta presio konstantean, honelaxe ere idatzi ahal izango da:

$$\frac{x_2^{\alpha}}{x_2^{\beta}} = K \tag{20.31}$$

K delakoa banatze-konstantea izanik.

21. DISOLUZIO LIKIDOAK ETA SOLIDOAK

Ikasgai honekin hasi baino lehen, sarrera gisa, laburpena egin dezagun zer ikusi dugun orain arte disoluzioei buruz. Solido/likido, solido/gas eta likido/gas sistemak aztertu ditugu, batez ere, orain arte; hau da fase ezberdinen arteko oreka, baina faseak agregazio-egoera ezberdinetan. Horien azterketatik propietate koligatiboak ikusi ditugu, solidoen eta gasen disolbagarritasuna eta hauen aldaketa tenperatura, presio eta konposizioarekin. Faseen arteko oreka kontrolatzen duen magnitudea potentzial kimikoa da eta Clapeyron-en ekuazioa da fase- aldaketetan oinarri-oinarrizkoa den espresioa, bere baliogarritasuna, bestalde, guztiz orokorra delarik.

Ikasgai honetan oreka fase kondentsatuetan ikusiko dugu eta konkretoki likido/likido orekari lotuko gatzaizkio. Disoluziooi buruz orain arte ikusi duguna, osagaiek likido egoeran fase bakarra osatzen dutela onartuz ikusi da. Hemen egoera likidoan bi fase (edo gehiago) izan ditzakegu.

21.1.- Likido/likido oreka: Lurrin-presio/konposizio diagramak partzialki nahaskorrak diren nahaste likidoetan.

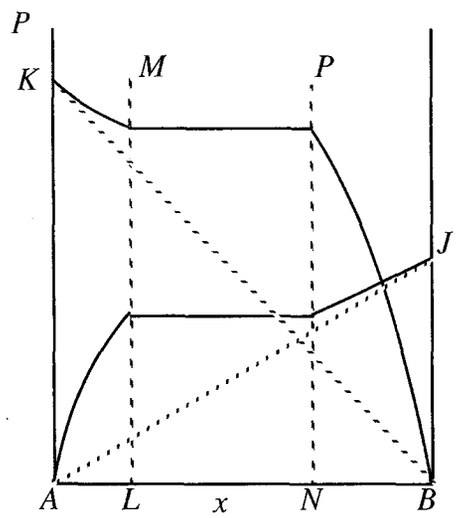
Honen antzerakoa, eta antzerakoa bakarrik, ikusia dago jadanik 18.6 sailean honelako diagramak ikusi ditugunean disoluzio idealentzat. Hemen disoluzio errealak eta ez-nahaskorrak ikusiko ditugu.

Eman dezagun 1 eta 2 substantzien nahastea. Ikuspegi mikroskopikotik begiratuz gero 1 eta 2 direlakoen arteko elkarrekintzak txikiagoak direnean 1 moetako direlakoen eta 2 moetako direlakoen artean daudenak baino, Raoult-en legearekiko desbideraketa positiboak egongo dira. 1 substantziaren disoluzio diluituetan 2 substantziatan, adibidez; 2-2 elkarrekintza handiagoa bada, 1-2 elkarrekintza baino 1 substantziaren *ihes egiteko*

joera areagotu egingo da eta disoluzioaren lurrin-presioak Raoult-en legearekiko desbideraketa positiboak jasango ditu.

Raoult-en legearekiko desbideraketak aski handiak direnean, hau da, 1-1 eta 2-2 elkarrekintzak handiak direnean 1-2 elkarrekintzen aldean, sistema bi geruzatan banan daiteke; batean 1 substantziaren exzesoa edukiko dugu eta bestean 2 substantziaren exzesoa. Bi fasetetan dauden substantzien potentzial kimikoak berdinak izango dira; baita beren presio partzialak ere. Adibidez: Ur/bentzeno nahastea 25°C-tan bi fasez eratuta dago; batean %0,07 ur dago eta bestean %99,9 ur. Bi faseetan uraren presio partzialak berdinak dira; baita bentzenoarenak ere.

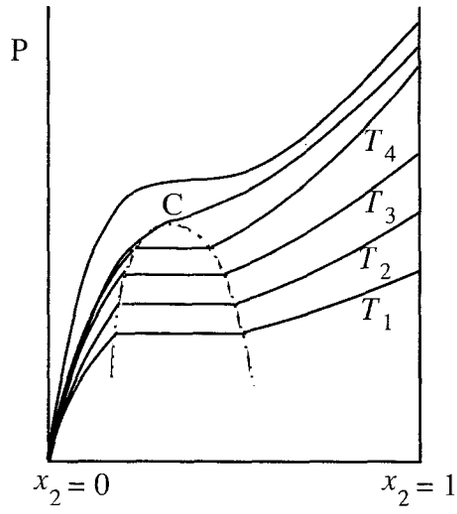
Moeta honetako sistemen lurrin-presio/konposizio diagrama 21.1 irudian ikus daiteke. AJ eta BK zuzenak Raoult-en legearen bidez lortu dira. LM eta NP direlakoen arteko edozein konposizio bi fasetan bananduko da; bata L konposizoa edukiko duena eta bestea N konposiziokoa. Ikus tarte horretan osagaien lurrin-presioak mantendu egiten direla.



21.1 irudia. Partzialki nahaskorrak diren likidoen lurrin-presio/konposizio diagramak.

Tenperatura igotzerakoan nahaskortasuna handiagoa egingo da, jeneralean, guztiz nahaskorra egiteraino. 21.2 irudian 2 osagaiaren presio partzialak ematen dituen makur--multzoa ikus daiteke tenperatura diferenteetan. Intuitiboki ikus daiteke nahaskortasuna C puntutik hasten dela. C puntuaren baldintza matematikoak hauexek dira:

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial x_2}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 p_2}{\partial x_2^2}\right)_T = 0$$



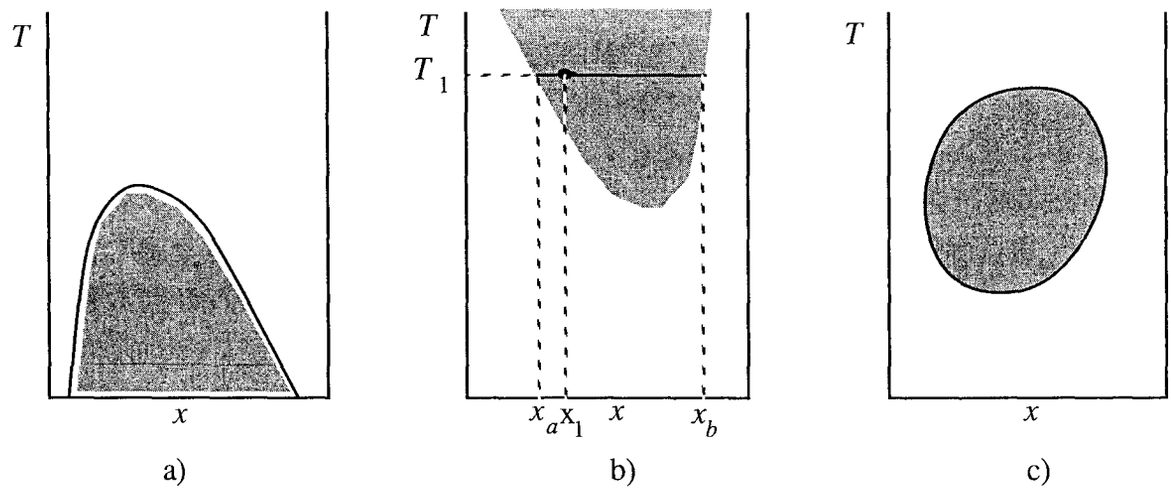
21.2 irudia 2 osagaiaren presioak tenperatura kritikotik behera eta gora.

Osagai batentzat betetzen badira baldintza horiek, beste horrenbeste gertatuko da beste osagaiarentzat, Gibbs-Duhem-en ekuazioaren bidez erraz froga daitekeen bezala.

21.2.- Tenperatura/konposizo diagramak partzialki nahaskorrak diren nahaste likidoetan.

Jadanik ikusita dugun bezela tenperaturak ere badu bere eragina fase-bananketan (ikus 21.2 irudia). Bi fasez eratutako fenol/ur sistemaren tenperatura igo egiten bada sistema nahaskorra egingo da eta fase bakarra edukiko dugu.

Bi faktore hauen eragina tenperatura/konposizio diagrametan adierazi ohi da; 21.3 irudian hiru diagrama-moeta ezberdin ematen dira.



21.3 irudia
Tenperatura/konposizio diagrama ezberdinak
sistemaren nahaskortasunaren arabera.

Ilunduta ageri diren alderdiak bi fasetako alderdiak dira. Zera esan nahi du honek: 21.3.b irudian T_1 tenperaturan x_1 konposizioko nahastea prestatu nahi badugu, ezinezkoa izango da, sistema bi fasetan, x_a eta x_b konposiziokoak, bananduko da eta sistema bifasikoa dugula esango dugu. Beste horrenbeste gertatuko da alderdi ilunduan dagoen beste edozein punturentzat.

21.3.a irudiak tenperatura baxuetan ez-nahaskorrak diren sistemen irudikapena ematen du. Tenperatura altuetan ez-nahaskorrak diren sistemen diagramak 21.3.b irudikoak bezalakoak dira. 21.3.c diagramak, berriz, alderdi ez-nahaskorra tartean daukagu; tenperatura altuetan eta baxuetan sistema nahaskorra da. Lehenengo irudiko sistemak kosoluzio- tenperatura maximoa duela esaten da, bigarrenak, berriz, kosoluzio--tenperatura minimoa eta hirugarrenak biak, tenperaturak kurben maximoari eta minimoari dagozkiela. Hemen hiru fase-diagrama ikusi baditugu ere era askotako diagramak daude Naturan.

Diagramok esperimentalki egiten direnez (badude dena dela zenbait eredu teoriko fase- diagramak egiteko) ona izango da ideiaren bat ematea hauek egiteko moduari buruz. Edozein konposiziotako nahate batetatik hasten da, beti giro-tenperaturan. 21.3.a irudiko bezalako fase- diagrama baldin badu sistemak, esandako baldintzetan sistema fasetan

bananduta egongo da eta orduan tenperatura igoko dugu era kontrolatu batez, fase bakarra lortu arte. Lortua dugu era horretan fase-diagramako puntu bat. Nahi den beste konposiziorekin egiten da prozesu berdina, beste hainbeste puntu esperimental lortuz. Puntu hauek elkartuz fase-bananketaren kurba lortuko dugu eta kurbaren maximoa kosoluzio-tenperatura maximoa izango da (inglesez *UCST* delakoaz adieraziz, Upper Critical Solution Tenperature delakotikoa). Kosoluzio-tenperatura minimoa *LCST*-*z* adierazi ohi da, inglesezko Lower Critical Solution Temperature delakotik eratorria.

Honelako fase-diagramei dagokienez eta konkretoki fase-bananketari dagokionez garrantzi handikoa izan daiteke galdera honi erantzuna ematea: Sistema bat fasetan banantzen denean, zein kantitate lortuko dugu fase bakoitzetik? Kontu hartu, faseen konposizioa tenperatura jakinean ezaguna dela fase-diagramatik eta berdina beti tenperatura horretan zein nahi den abiapuntuko kontzentrazioa.

Eman dezagun n molez osatutako eta x_1 konposizioa duen sistema binarioa ez--nahaskorra dugula. Sistema α eta β faseetan banantzen denean n^α mol edukiko dugu α fasean eta n^β mol β fasean. Fase bakoitzean edukiko ditugun mol-kopuruak ezberdinak izango dira segun zein den haiserako disoluzioa, baina konposizio berdina izango da beti:

x_1^α α fasearentzat eta x_1^β β fasearentzat

Banantze-prozesuan masa-galerarik ez dagoenez, bi berdintza hauek beteko dira 1 osagaiarentzat:

$$nx_1 = n^\alpha x_1^\alpha + n^\beta x_1^\beta \tag{21.1}$$

$$n = n^\alpha + n^\beta \tag{21.2}$$

Ordezkatuz lehenengoa bigarrenean eta ordenatuz:

$$\frac{n^\alpha}{n^\beta} = \frac{x_1^\beta - x_1}{x_1 - x_1^\alpha} \tag{21.3}$$

Fase bakoitzean dugun mol-kopuruaren arteko erlazioa da hau, 1 osagaiaren zatiki molarraren funtzioan.

Bai n^{α} bai n^{β} positiboak direnez gero, bigarren atala ere positiboa izango da. Horrela izan dadin baldintza hauek bete behar:

$$x_1^{\beta} > x_1 \qquad (21.4)$$

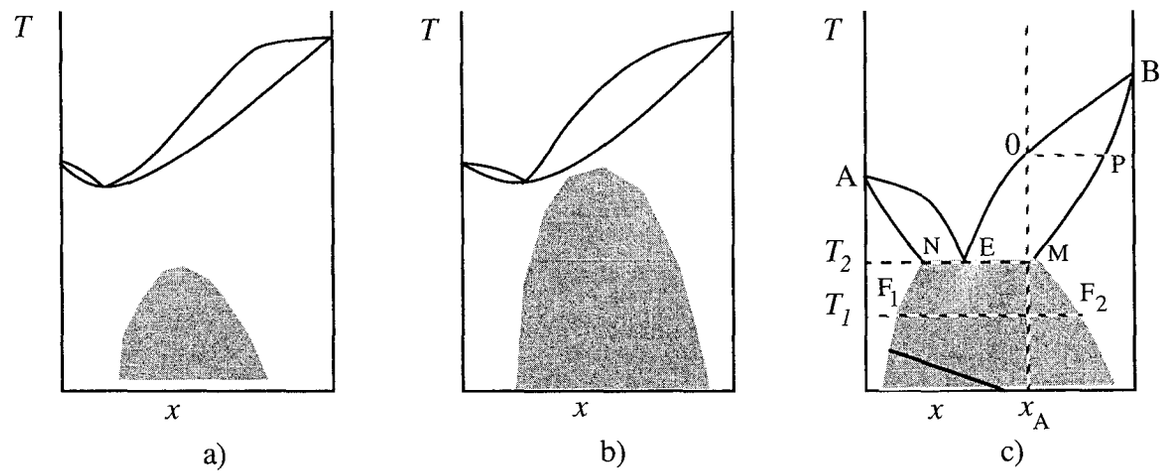
$$x_1^{\alpha} < x_1 \qquad (21.5)$$

Hau da, zatiki molar bat handiagoa da hasierakoa baino eta bestea txikiagoa eta hau lege orokorra da. (21.3) ekuazioari *zatagaren araua* esaten zaio.

21.3.- Partzialki nahaskorrak diren likidoen distilazioa

Aurreko ikasgaian tenperatura-konposizio diagramak ikusi ditugu likido/lurrin oreka aztertzeko, konkretoki nahaste ideal eta azeotropikoen (hau erreala) kasuetan. Ikasgai honetan beste horrenbeste egingo dugu baina likidoak ez-nahaskorrak, partzialki ez-nahaskorrak, direnetan.

21.4 irudian likido ez-nahaskorren tenperatura-konposizio hiru diagrama ezberdin ematen dira. 21.4.a irudia, likidoak ez-nahaskorrak badira ere, aztertua dugu ja azeotropoak aztertzerakoan, sistema behin fase bakarra eratu ondoren hasten baita irakiten. (ikus 18.8 saila).



21.4 irudia Tenperatura/konposizio diagramak likido ez-nahaskorren kasuan.

21.4.b irudia beste bien tartean dago eta ez-nahaskortasunaren alderdia likido/lurrin marraraino iristen da ia-ia. 21.4.c irudian, orain aztertuko duguna, ez-nahaskortasunaren alderdia eta likido/lurrin marra bata bestearen gainean daude.

Lehenengo kasuan distilazio normala egin daiteke disoluzioaren edozein irakite--tenperaturatan sistema likidoak fase bakarra eratzen duelako; honelako distilazioak ikusi ditugu jada.

Beste bi irudiak edo sistema ezbedinen diagramak izan daitezke edo sistema berdinarenak, baina presio ezbedinetan lortuak. Bi kasu hauetan, eta hirugarrenean batez ere, sistema irakiten hasten da sistema oraindik ere nahastu gabe dagoela. Distilazioa ezberdina izango da zalantzarik gabe.

Eman dezagun, gauzak argitzeko, x_A konposizioa duen sistema dugula. Egoera horretan sistemak bi fase (likidoak biak) ditu: F_1 eta F_2. Faseen araua erabiliz:

$$2 + V = 2 + 2 \quad \Rightarrow \quad V = 2$$

Bi aldagai finkatu behar ditugu sistema definitzeko. Nola presioa finkatuta dagoen tenperatura finkatu besterik ez dago eta alderantziz, tenperatura finkatuz gero konposizioa datorkigu finkatuta. Beroa emanez gero sitemari, bero hori tenperatura igotzeko erabiliko da bakar-bakarrik, faseen konposizioak aldatuz joango direlarik, bata F_1N marrari jarraikiz eta bestea F_2M marrari.

T_2 tenperaturara iritsitakoan nola hiru fase ditugun, bi fase likido (M eta N) eta hirugarrena lurrina (E) faseean araua erabiliz askatasun-mailaren kopurua bat izango da:

$$3 + V = 2 + 2 \quad \Rightarrow \quad V = 1$$

Nola presioa finkatuta datorren ez dago aukerarik tenperatura aukeratzeko, sistemak emana etorriko baitzaigu. Beroa emanez gero tenperatura aldatu nahian, E faseari dagokion kantitatea handiagoa egitea besterik ez dugu lortuko; hori bai, beste bi faseen kantitateen kalterako. Nola N fasea aberatsagoa den B osagaian M fasea baino eta E fasea ere osagai berean den aberatsagoa M fasea baino, bero-emate prozesua aurrera badoa, irudia eginda dagoenaren arabera, N faserik gabe geratuko gara. Hortik aurrera fasearen

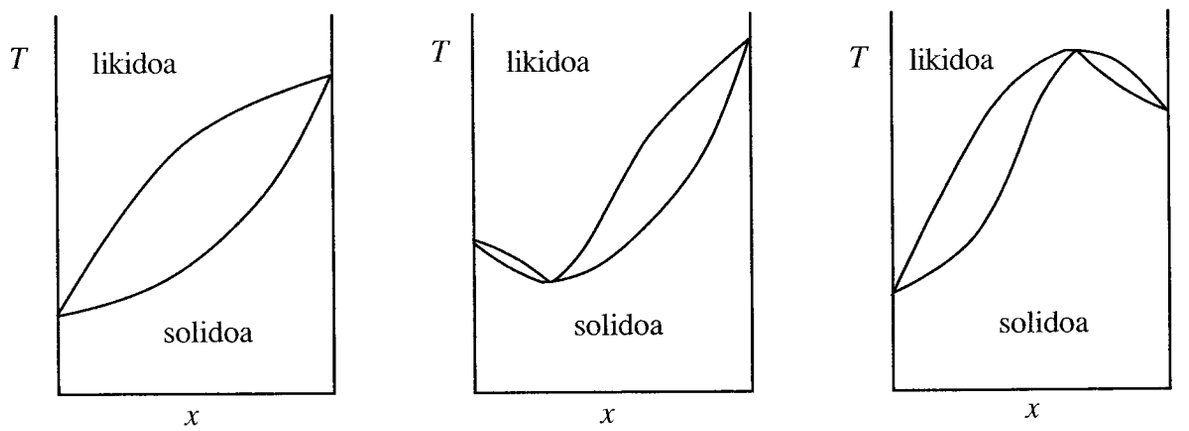
arauari jarraikiz bi aldagai finkatu beharko ditugu: Presioa kenduta, tenperatura daukagu. Beroa emanda tenperatura igo egingo da faseak *EB* eta *MB* marrei jarraikiz *O* eta *P* puntuetaraino iritsi arte. Une horretan *O* konposizioko lurrina edukiko dugu bakarrik. Hortik aurrera, beroa emanez gero, zuzen bertikaletik abiatuko gara.

Hemen azaldu duguna, esan dezagun bukatzeko, ez da distilazioa izan, x_A konposizioko nahastea berotzerakoan gertatzen dena baizik.

21.4.- Solido/likido oreka

Presioaren eragina honelako oreketan oso txikia da eta, hori dela eta, tenperatura/konposizio diagramak izango dira bakarrik honelako oreketan erabiliko direnak.

- Bai solido egoeran, bai likido egoeran sistema guztiz nahaskorra denean, esperimentalki lortzen diren fase-diagramak likido/lurrin orekentzat lortzen ziren antzerakoak dira. Ikus 21.5 irudia.

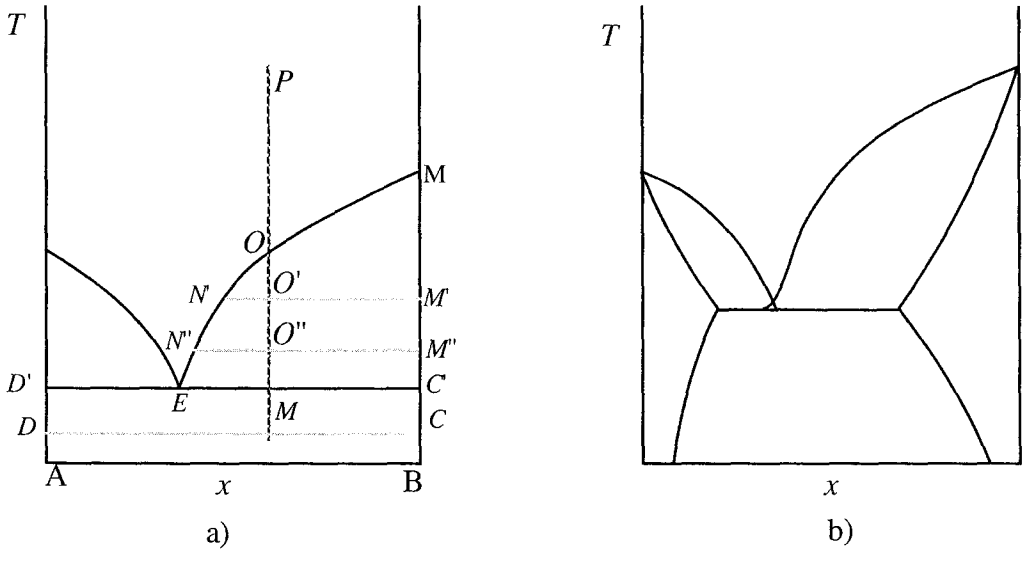


21.5 irudia
Likido/solido hiru fase-diagrama ezberdin.

Likido/lurrin diagramekin duten antza handia da eta, horregatik hain zuzen, solido--nahasteen separatzearekin ere pentsa daiteke, distilazioan likido-nahasteekin egin genuen

bezala; prozesua burutzeko hortxe dugu *fusioa alderdika* deritzon metodoa. Separatu nahi den nahastea zutabe eran jarri eta gero, mutur batetik hasi eta erresistentzia elektriko mugikor baten bidez zutabea funditu joaten da zutabearen beste muturreraino. *Alderdika* egiten dela fusioa esaten da, alderdi bat funditzen denean beste zutabe guztiak funditzea jasaten ez duelako eta, alderantziz, aldez aurretik funditu den alderdia berriz ere solidifikatu egiten delako, erresistentzia elektrikoa ondorengo alderdira pasatzen denean. Prozesua zutabe guztian zehar egindakoan alde batean purifikatu nahi den substantzia lortuko da. Metodo hau oso erabilia da purutasun handiko substantziak lortu nahi direnetan.

- Ikus dezagun orain, 21.6 irudian, zer gertatzen den egoera solidoan nahaskor ez diren nahasteak berotzerakoan. Konkretoki egoera solidoan guztiz ez--nahaskorrak diren sistemen kasua ikusiko dugu. Ilunduta dagoen alderdia bi fasetako alderdia (biak solidoak) da. Eman dezagun *M* puntutik abiatuz, bertan bi fase solido daude bi osagai puruz osatuak, sistema berotu egiten dugula. Fase biak, hau da, *A* eta *B* substantzia puruak berotu egingo dira *DD'* eta *CC'* bideei jarraikiz. *D'C'* tenperaturara iritsitakoan *E* konposizioa duen beste fase bat



21.6 irudia

Egoera solidoan guztiz nahastezinak (a) eta partzialki nahaskorrak (b) diren sistemen solido/likido diagramak.

(likido eta bi osagai solido puruz osatua) formatzen hasiko da. Momentu horretan hiru fase ditugunez eta osagai-kopurua 2 denez, faseen arauari jarraikiz askatasun-mailaren kopurua batekoa izango da. Nola hau finkatuta dagoen presioaren bidez, tenperatura ere finkatuta etorriko zaigu eta beroa emanda ere sistemari, ezingo dugu tenperatura aldatu; *E* faseari dagokion kantitatea handiagoa egitea egingo dugu, *C'* eta *D'* faseei dagozkien kantitateen kalterako. Nola *E* konposizioko fasea eratzeko behar den *A*-ren kantitatea handiagoa den *B*-ren kantitatea baino prozesua aurrera joan ahalean geroago eta *A*-ren kantitatea txikiagoa izango da. Azkenik bi fase geratuko dira, *E* (likidoa, bi osagaiz eratua) eta *C'* (solidoa, *B* osagai puruaz osatua). Hemendik aurrera, faseen arauari jarraikiz, tenperatura gure esku egongo da. Sistema berotuz gero, geratzen diren bi faseak *EM* eta *C"M* marretatik abiatuko dira. Bide horren bi urratsetan fase bakoitzean ditugun kantitateen arteko erlazioak zatagaren arauak emango dizkigu:

O'' puntuari dagokion tenperaturan: $\left(\frac{n_E}{n_{C'}}\right)_{O''} = \frac{M''O''}{N''O''}$

O' puntuari dagokion tenperaturan: $\left(\frac{n_E}{n_{C'}}\right)_{O'} = \frac{M'O'}{N'O'}$

Nola $M'O' = M''O''$ eta $N'O' < N''O''$ diren, hortik:

$$\left(\frac{n_E}{n_{C'}}\right)_{O'} > \left(\frac{n_E}{n_{C'}}\right)_{O''}$$

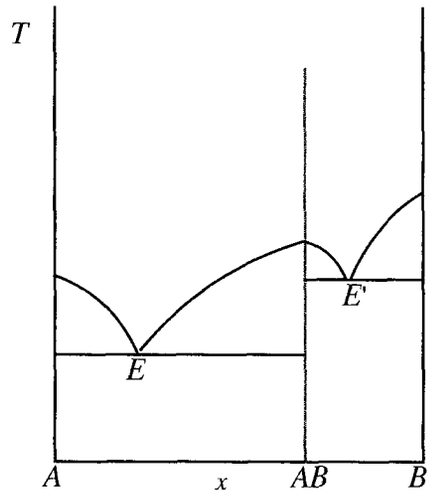
Beste modu batera esanda: *E* faseari dagokion kantitatea geroago eta handiagoa da. *O* puntuari dagokion tenperaturan, berriz:

O' puntuari dagokion tenperaturan: $\left(\frac{n_E}{n_{C'}}\right)_{O} \to \infty$

Hau da, *E* fasea edukiko dugu bakar-bakarrik. Hortik aurrera fase bakarra (likidoa, bi osagaiz eratua) edukiko dugu. Bi askatasun-maila ditugu finkatzeko; bata tenperatura hartuko dugu eta bestea konposizioa da, esperientziaren hasieran hartu duguna. Berotuz gero *OP* bidea segituko dugu.

E konposizioa duen nahasteari eutektikoa esaten zaio eta solido puru moduan konportatzen da fusio-puntu bakarra duelarik: Tenperatura eutektikoa.

Beste edozein nahaste, ohar gaitezen, tenperatura-tarte batetan funditzen da.

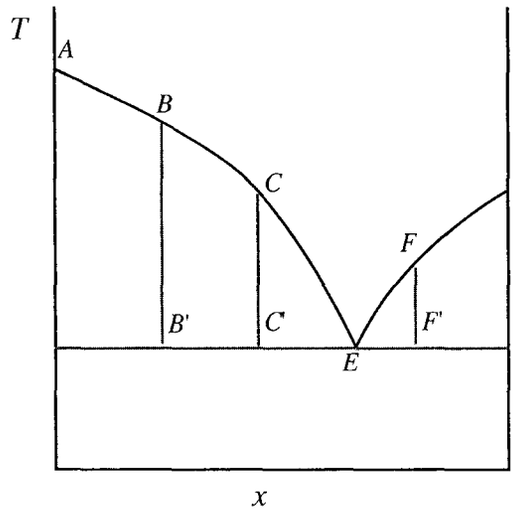


21.7 irudia Nahastea eratzen duten osagaiek erreakzionatu egiten dute AB osagaia emateko.

Ikus dezagun amaitzeko hirugarren kasu bat: Nahastea eratzen duten bi osagaiek erreakzionatzen dutenean hirugarren osagai bat emateko eta elkarrekin denak nahastezinak direnean, 21.7 irudiko bezalako tenperatura/konposizo diagramak edukiko ditugu. Puntu kongruenteko konposatua dagoela esaten da kasu honetan eta bi eutektiko azaltzen dira, bata *A/AB* nahasteari dagokiona eta bestea *B/AB* nahasteari. Diagramaren interpretazioak ez du inongo arazorik sortzen.

21.5.- Analisi termikoa

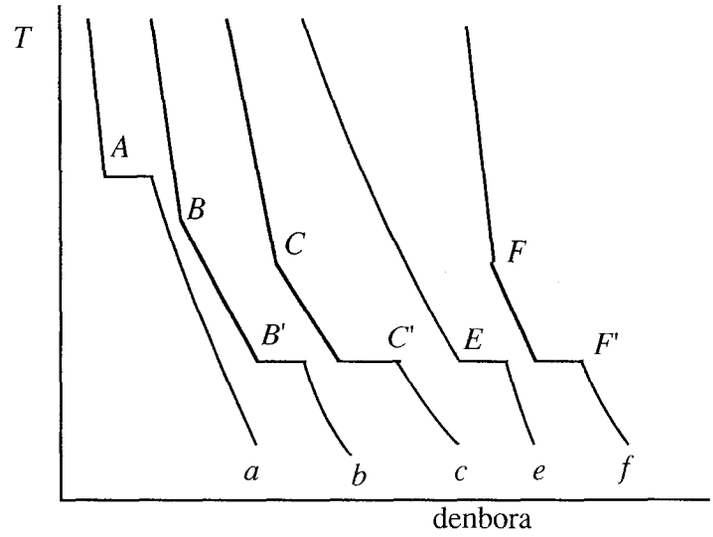
Sail honetan alderdi esperimentalaz arituko gara; hain zuzen ere, nola lortu goragoko sailetan azaldu diren *T/x* diagramak. Era eta tresna-moeta ugari badago ere, guk hemen kalorimetroen gainean hitzegingo dugu. Kalorimetroa deritzon aparatu honen bidez fundituta dagoen lagina hoztu egiten da, laginari bero-kantitate bat (konstantea) kenduz denbora unitateko eta neurtu egiten da laginaren tenperatura denboraren funtzioan.



21.8 irudia Tenperatura/konposizio diagramak esperimentalki nola lortu adierazten duen irudia.

Oinarri moduan 21.8 irudia hartuz: *A* lagin purua badaukagu, analisi termikoaren bidez lortzen den tenperatura/denbora kurba 21.9 irudian (a kurba) ikus daitekeena da. Honelaxe uler daiteke kurba hori: Lehen urratsetan, beroa kendu ahalean laginari, tenperatura uniformeki jaisten da. Fusio-tenperaturara (solidatze-tenperaturara, alegia) iritsitakoan laginari kentzen zaion beroa solidatzeko erabiltzen da eta ez tenperatura jaisteko. Ondorioz, kurban tenperatura konstanteko meseta ikusiko da: *A* substantzia puruaren fusio-tenperatura izango da. Hortik aurrera, behin lagin guztia solidatutakoan, tenperatura berriz ere, uniformeki jaitsiko da. 21.8 irudiko tenperatura/konposizio diagraman *A* puntua marrazteko moduan egongo gara.

Bigarren esperintzia batetan *A* osagaiaren konposizioa haundi samarra duen lagina erabiliko dugu, lehen bezala, lehenengo funditu gero solidatzeko. Kasu honetan lortzen den kurba 21.7 irudian, b makurra, ikus daiteke. Lagina hoztu ahala, tenperatura konkretu batetan hozte-kurban malda-aldaketa ikusten da, bi fase ezberdin (*A* puru solidoa eta *AB* nahaste likidoa) eratzearen ondorioz. Tenperatura baxuagoa batetan, prozesuari jarraikiz, sitema *A* osagai puru solidoaz eta *E* konposizioko fase likidoaz osatuta dagoenean, meseta bat azaltzen hasten da, *E* konposizioko, solidatze-prozesuari dagokiona, eutektikoa alegia. 21.8 irudian *B* eta *B'* puntuak edukiko ditugu. *C* eta *C'* puntuak beste konposizio batetako lagin batekin lortuko ditugu eta horrela nahi ditugun beste. Eutektikoari dagokion nahastearekin, esan dezagun bukatzeko, substantzia puruekin ikus daitekeen gauza bera dugu: Meseta. Eutektikori dagokion fusio-tenperaturan.



21.9 irudia Analisi termikoan lortu ohi diren tenperatura/denbora makurrak.

a. Substantzia puruentzat

b, c eta f bi substantzia nahastezinen nahasteentzat.

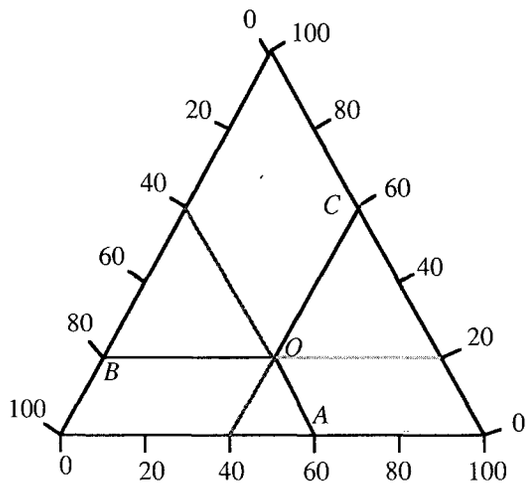
e nahaste eutektikoentzat.

21.6.- Sistema ternarioak

Hona hemen, hasteko, sistema ternarioetan, faseen araua erabiliz, lortzen den sistemaren askatasun-mailaren kopurua:

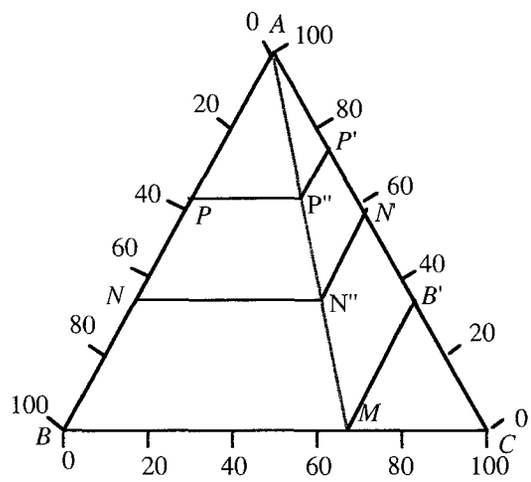
$$V = 3 + 2 - \varphi = 5 - \varphi$$

φ, dakigunez, sistemak duen fase-kopurua delarik. Sistemak, horretaz, fase bakarra badu, lau aldagai beharko dira sistema deskribatzeko: Presioa (gehienetan emana datorkigu), tenperatura eta bi konposizio. Ikus nola deskribatzen diren sistema ternarioak grafikoki. Normalean triangelu ekilateroaren metodoa erabiltzen da (ikus 21.10 irudia), honelako triangeluek dituzten propietate bereziengatik; alegia, triangelu barruan dagoen edozein puntutatik alde guztietara dauden distantzia paraleloen batura beti berdina da eta alde baten neurrikoa. Irudiari jarraikiz: Alde baten luzera 100 unitatekoa bada: $OA + OB + OC = 20 + 40 + 40 = 100$.



21.10 irudia Sistema ternarioetan hiru osagaien konposizioa nola adieraz daitekeen azaltzen duen irudia.

Gainera, zuzen bat eginez gero edozein erpinetatik kontrako aldera, zuzenaren edozein puntutan bi osagairen kantitateen arteko erlazioa beti berdina da. Ikus 21.11 irudia



21.11 irudia Erpinetan bukatzen den zuzenak bi konposizioren arteko erlazioa berdina ematen du.

Esandakoari lotuz, AM bada esan dugun zuzena, M puntuan A osagaiaren kontzentrazioa zero da (sistema binarioa daukagu) eta beste bien arteko erlazioa hauxe da:

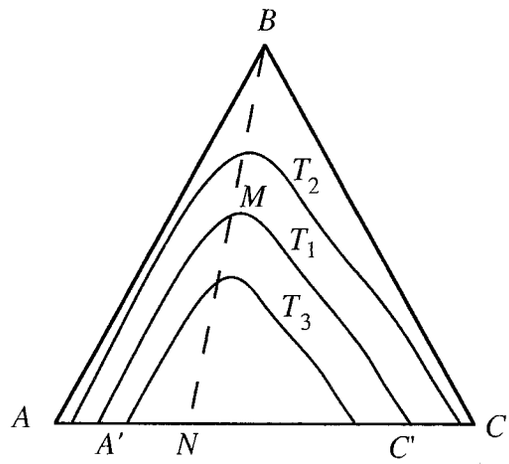
$$\frac{MB}{MB'} = \frac{C \text{ osagaiaren kontzentrazioa}}{B \text{ osagaiaren kontzentrazioa}}$$

Zuzen horren beste bi puntutan, antzera, hauxe dugu:

$$\frac{N''N}{N''N'} = \frac{C \text{ osagaiaren kontzentrazioa}}{B \text{ osagaiaren kontzentrazioa}}$$

B eta *C* osagaien kontzentrazioen arteko erlazioa mantentzeak zera esan nahi du: *M*-tik *A*-ra joaterakoan, *A* osagaia botaz goazela, beste bien kantitateak ezertan ere aldatu gabe.

21.12 irudian fase-diagrama ikus daiteke sistema termario batetan, hiru tenperaturatan (T_1, T_2 eta T_3). Diagramaren arauera.



21.12 irudia Fase-bananketa ageri duen sistema termarioa hiru tenperaturatan.

A/C sistema binarioa partzialki nahaskorra da *A A'* eta *C C'* tarteetan T_1tenperaturan. *A/B* eta *B/C* sistema binarioak, bien aldetik guztiz nahaskorrak dira hiru tenperaturetan. Makurren azpian dagoen alderdia, bi fasetako alderdia, alegia, ezberdina da tenperatura ezberdinetan, normalean handiagoa egiten dela tenperatura jaisterakoan.

Diagrama hauek ere esperimentalki lortu ohi dira. Normalean, tenperatura finkatuz (T_1, adibidez), nahaste binariotik abiatzen da (*A/C* nahastea izan daiteke, *N* puntutik) *B* osagaia botaz modu kontrolatuaz bureta baten bidez. *M* puntua uhertasuna galtzen den uneak emango du. Makurraren beste puntuak sistema horrentzat *A/C* nahastearen beste konposizio batetatik abiatuz lortuko dira.

22. DISOLUZIO ERREALAK: AKTIBITATEA, AKTIBITATE-KOEFIZIENTEA

22.1.- Disoluzio errealak: Aktibitateak eta aktibitate-koefizienteak

Orain arte disoluzio errealei ere gainikuspegi bat eman badiogu ere (18.9 saila eta 20 eta 21. ikasgaiak), oraindik ere ez diogu formulazio termodinamiko orokorrik eman. Ikasgai honetan, bada, horretan egingo ditugu geure ahaleginak. 18.2 sailean eman dugu formulazio egokirik, (18.9) ekuazioaren bidez, disoluzio idealen osagaien potentzial kimikoarentzat. Espresio horretatik abiatuz disoluzio idealen propietateak lortu dira: Presio osmotikoa, beherakada krioskopikoa, gorakada ebuiloskopikoa, disolbagarritasuna, etab. Denetan, ikusi den bezala, kontzentrazioa ageri da, zatiki molar eran. Formula horiek aukera ematen dute esandako magnitudeak lortzeko nahi den kontzentrazioan. Baina zera ikusten da esperimentalki: Horrela lortutako balioek eta esperimentalki lortutakoek ez dutela bat egiten; beste modu batetara esanda, zatiki molarra ez da emaitzarik onenak ematen dituen magnitudea. Horregatik, zatiki molarraren ordeko beste magnitude bat erabiltzen da disoluzio errealetan: *Aktibitatea*. Magnitude hau esperimentalki, aurrerago ikusiko dugun bezala, lortzen da bakarrik eta esandako ekuazioetan ordezkatuz datu esperimentalekin bat egiten duten emaitzak lortzen dira.

Aktibitatea i osagaiarentzat a_i adeirazten bada, aktibitate-koefizientea, γ_i, honelaxe definitu ohi da:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \qquad (22.1)$$

22.2.- Aktibitatearen definizioa. Erreferentziazko sistemak

Aktibitatea, normalean, bi eratara definitzen da aurki ikusteko aukera izango dugun bezala, baina has gaitezen lehenbizi zenbait gogorapen egiten.

Likido purua bere lurrinarekin orekan dagoenean, potentzial kimikoa berdina izango da fase bietan; lurrina gas ideal eran konportatzen dela jotzen badugu, hona hemen potentzial kimikoarentzat idatz daitekeen espresioa:

$$\mu_i^{O,L} = \mu_i^{O,V} = \mu_i^* + RT \ln P_i^0 \qquad (22.2)$$

L eta V gainindizeek likido eta lurrina adierazten dituzte; $\mu_i^{0,L}$ eta $\mu_i^{0,V}$, beraz, i osagai puruaren potentzial kimikoak dira likido eta lurrin egoeretan, eta μ_i^* osagai horren potentzial kimikoa bere presioa unitatea denean, hau da, poteentzial kimiko standarda. P_i^0 susbtantzia horren lurrin-presioa da.

Orain, disoluzioa badaukagu, likido purua eduki beharrean, lurrinarekin orekan, hauxe edukiko dugu potentzial kimikoarentzat i osagaiarentzat:

$$\mu_i^L = \mu_i^V = \mu_i^* + RT \ln P_i \qquad (22.3)$$

Potentzial kimikoak ez dira osagai puruarenak eta P_i ere i osagaiari dagokion presio partziala da, hots, disoluzioko i osagaiaren lurrin-presioa. (22.2) eta (22.3) ekuazioen arteko kenduketa eginez gero:

$$\mu_i^L - \mu_i^{0,L} = RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \qquad (22.4)$$

Normalean L indizea kendu egiten da:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \qquad (22.5)$$

Espresioa disoluzio errealentzat balio du generalean. Egin den errestrikzio bakarra lurrina ideala dela onartzean dago. Hurbilketa hau, bestalde, oso ona da. Hurbilketarik nahi ez balitz, presioaren ordez ihekortasunak jarri behar genituzke.

a) *Erreferentziazko sistema simetrikoa edo Raoult-en legearekiko sistema.*

Disoluzio diluituetan, dakigunez, Raoult-en legea betetzen da kantitate handietan dagoen osagaiarentzat. Beraz:

$$x_i \to 0 \text{ denean: } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \qquad (22.6)$$

(22.5) ekuazioarekin konparatu besterik ez dago $x_i = P_i/P_i^0$ dela ikusteko. Disoluzioa diluitua ez denean, ordea, ez da horrela. Kasu horretan i osagaiaren aktibitatea definitzen da:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} \qquad (22.7)$$

eta (22.5) ekuazioa honelaxe geratuko zaigu:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \qquad (22.8)$$

Ikusten den bezala, (22.6) ekuazioak duen forma bera du, zatiki molarraren ordez aktibitatea jarri dugula, besterik ez.

(22.7) ekuazioaren bidez definitutako aktibitatea *erreferentziazko sistema simetrikoa* edo *Raoult-en legea* erabiliz definitu dugu.

Aktibitate-koefizientea sistema honetan honelaxe geratuko da:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{x_i P_i^0} \qquad (22.9)$$

Erraz atera daitekeen bezala:

$$x_i \to 1 \text{ denean, } a_i \to 1 \quad \text{eta} \quad \gamma_i \to 1$$

Honengatik esaten zaio sistema honi sistema simetrikoa.

b) *Erreferentziazko sistema antisimetrikoa edo Henry-ren legearekiko sistema*

Disoluzio diluituetan kantitate txikitan dagoen osagaiarentzat Henry-ren legea betetzen da eta osagai horren potentzial kimikoa honelaxe idatzi ahal izango da, (20.17) ekuaziotik abiatuz:

$$x_i \rightarrow 0 \text{ denean, } \mu_i = \mu_i^* + RT \ln K + RT \ln x_i \qquad (22.10)$$

(22.3) ekuazioarekin konparatu besterik ez dago $P_i = K\, x_i$ dela ikusteko. Baina hori horrela da $x_i \rightarrow 0$ dugunean. Baldintza hori betetzen ez denean aktibitate antisimetrikoa edo Henry-ren legearekiko aktibitatea definituko dugu:

$$a_i = \frac{P_i}{K} \qquad (22.11)$$

(22.3) ekuazioan ordezkatuz:

$$\mu_i = \mu_i^{\phi} + RT \ln a_i \qquad (22.12)$$

$$\mu_i^{\phi} = \mu_i^* + RT \ln K \text{ izanik.}$$

Kasu honetan aktibitatea Henry-ren legearekiko definitu dugu; aktibitate--koefizientea hauxe izango da:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{x_i K} \qquad (22.13)$$

eta $x_i \rightarrow 0$ denean, $a_i \rightarrow 0$ eta $\gamma_i \rightarrow 1$

22.3.- Erreferentziazko bi sistemaren beharra

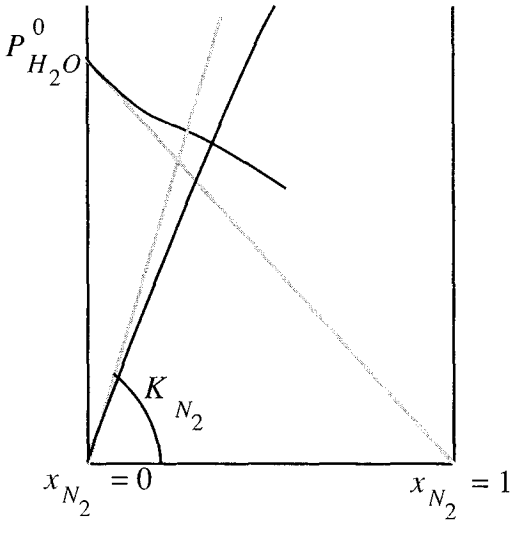
Hauen beharra ikusteko hiru disoluzio likido ezberdin aztertuko ditugu:

A.- Disoluzio binarioa, bi osagai likidoz eratua.

Honelako disoluzioetan sistema kontzentrazio-tarte osoan beti dago egoera berdinean (likidoa) osagaiak likidoak direla. Lurrin -presio/zatiki molar diagramak bere osotasunean, kontzentrazio-tarte osoan esan nahi dugu, buru daitezke esperimentalki. Ikus 20.1 irudiko bi diagramak. Diagrama horietatik bai P_i^0, bai K erraz lor daitezke

osagai bientzat. Era berean, nola P_i esperimentalki lortuta dagoen osagai bientzat, edozein kontzentraziotan, (22.7) eta (22.11) ekuazioak aplikatu besterik ez dago, bi osagaien aktibitateak (simetrikoak eta antisimetrikoak) lortzeko. Kasu honetan ez da arazorik sortzen, baina generalean erreferentziazko sistema simetrikoa erabiltzen da osagai bientzat.

B.- Disoluzio binario likidoa, gas batez eta likido batez osatua.

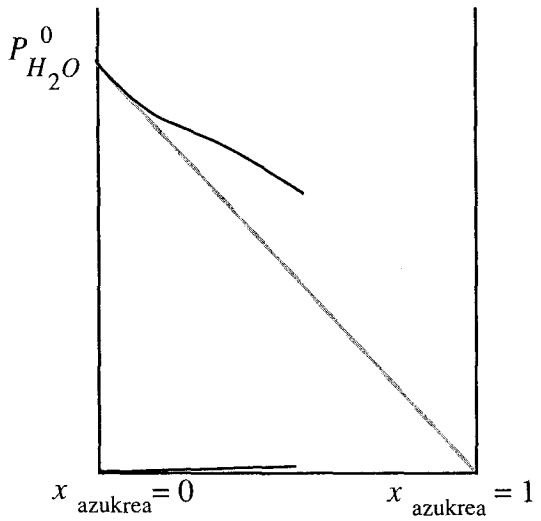


22.1 irudia N_2/H_2O sistemaren lurrin-presio/zatiki molar diagrama.

Adibidea ura/N_2 sistema izan daiteke. Lurrin-presio/konposizio diagramak bukatu gabe geratzen dira, ikus 22.1 irudia, N_2-aren konposizio batetik aurrera disoluzio likidorik ez dagoelako.

Esperimentalki, beraz, erraz lor daitezke $P^0_{H_2O}$ eta K_{N_2} baina ez, ordea, K_{H_2O} eta $P^0_{N_2}$ hauek ezinezko baitira. Ondorioa: Urarentzat aktibitate simetrikoa lortu ahal izango dugu, baina ez antisimetrikoa. N_2-arentzat, ostera, antisimetrikoa lortuko dugu baina ez simetrikoa. Generalean, disolbatzailearentzat erreferentziazko sistema simetrikoa erabiliko dugu eta solutuarentzat antisimetrikoa.

C.- Disolbatzailea likidoa denean eta solutua ez-hegaskorra (azukrea, adibidez). Diagramak 22.2 irudian ageri diren bezalakoak dira. Azukrearen kontzentrazio batetatik aurrera disoluziorik ez dago eta diagrama bukatzeke geratuko da.



22.2 irudia Azukre/ur sistemaren lurrin-presio/konposizo diagrama.

Diagramaren bitartez $P^0_{H_2O}$ lor daiteke eta agian $K_{azukrea}$ ere bai. Baina ez K_{H_2O} ez $P^0_{azukrea}$ ezin dira lortu. Ondorioz, urarentzat aktinbitate simetrikoa lortu ahal izango dugu bakarrik eta azukrearentzat, zerbait lortzekotan, antisimetrikoa. Kasu honetan, berriz ere, disolbatzailearentzat erreferentziazko sistema simetrikoa erabiliko da eta solutuarentzat antisimetrikoa.

22.4.- Molaritate eta molalitatearekiko aktibitate-koefizienteak

Orain arte aktibitateak zatiki molarrak besterik ez dira izan, zuzenduak disoluzioaren ez-idealtasuna kontutan izateko. Baina sarri solutuaren kontzentrazioa zatiki molarretan eman beharrean, molaritatetan edo molalitatetan eman ohi da. Gainera, nola solutuaren aktibitatea definitzeko erreferentziazko sistema antisimetrikoa erabiltzen den, honelaxe idatziko dugu solutuen potentzial kimikoa:

$$\mu_i = \mu_i^{\phi}(m) + RT \ln \gamma_i^{(m)} m_i \qquad (22.14)$$

m_i molalitatea da eta $\gamma_i^{(m)}$ molalitatearekiko aktibitate – koefizientea.

$\gamma_i^{(m)} = 1$ *izango da,* $m_i = 0$ *denean.*

Molalitatea erabili beharrean, molaritatea erabiliz:

$$\mu_i = \mu_i^{\phi}(c) + RT \ln \gamma_i^{(c)} c_i \tag{22.15}$$

Lehen bezala, $\gamma_i^{(c)} = 1$ izango da, $c_i = 0$ denean.

Zatiki molarrarekiko, gorago bezala:

$$\mu_i = \mu_i^{\phi} + RT \ln \gamma_i x_i \tag{22.16}$$

Edozein kasutan:

$$\mu_i^{\phi}(m) \neq \mu_i^{\phi}(c) \neq \mu_i^{\phi} \tag{22.17}$$

Eta era berean:

$$\gamma_i^{(m)} \neq \gamma_i^{(c)} \neq \gamma_i \tag{22.18}$$

Horien arteko erlazioa aurkitzeko berdin ditzagun, adibidez, (22.16) eta (22.14) ekuazioak:

$$RT \ln \frac{\gamma_i^{(m)} m_i}{\gamma_i x_1} = \mu_i^{\phi} - \mu_i^{\phi}(m) \tag{22.19}$$

$x_i = 0$ denean, aktibitate-koefizienteak unitatea dira, eta gainera:

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_i} \approx \frac{n_i}{n_1} = \frac{M_1 n_i}{1000} = \frac{M_1 m_i}{1000} \tag{22.20}$$

Beraz:

$$\mu_i^{\phi} - \mu_i^{\phi}(m) = RT \ln \frac{1000}{M_1} \tag{22.21}$$

Bi potentzial kimikoen arteko erlazioa, alegia. (22.19) ekuazioan ordezkatuz eta ordenatuz:

$$\frac{\gamma_i^{(m)}}{\gamma_i} = \frac{1000x_1}{M_1 m_i} \qquad (22.22)$$

Ikasleen esku lagatzen dugu beste erlazioak lortzea.

22.5.- Aktibitate-koefizienteen aldaketa tenperatura, presio eta konposizioarekin.

Erreferentziazko sistema simetrikoa erabiliz:

$$\frac{\mu_i - \mu_i^0}{T} = R \ \ln \gamma_i x_i \qquad (22.23)$$

Deriba dezagun tenperaturarekiko:

$$\frac{\partial\left(\frac{\mu_i - \mu_i^0}{T}\right)}{\partial T} = R\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right) \qquad (22.24)$$

Eta Gibbs-Helmholtz-en ekuazioa kontutan hartuz:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right) = -\frac{\bar{h}_i - h_i^O}{RT^2} \qquad (22.25)$$

$\bar{h}_i - h_i^O$ i osagaiak jasaten duen entalpia molarraren aldaketa da puru izatetik disoluziotara pasatzeko prozesuan. Diferentzia honelaxe laburtu ohi da:

$$\overline{\Delta h}_i = \bar{h}_i - h_i^O \qquad (22.26)$$

eta i osagaiaren disoluzio-entalpia molar partziala da. Honelaxe erlazionatuta dago nahaste-entalpiarekin:

$$\Delta H_M = \sum_i n_i \overline{\Delta h_i} \tag{22.27}$$

(22.23) ekuazioa presioarekiko deribatuz gero:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\overline{v}_i - v_i^0}{RT} \tag{22.28}$$

Lehen bezala:

$$\Delta V_M = \sum_i n_i \left(\overline{v}_i - v_i^0\right) \tag{22.29}$$

Ohar gaitezen nahaste-entalpia eta bolumena, disoluzio idealetan ez bezala, ez direla zero.

Aktibitate-koefizientea erreferentziazko sistema antisimetrikoa erabiliz definitu bada:

$$\frac{\mu_i - \mu_i^\phi}{T} = R \ln \gamma_i x_i \tag{22.30}$$

$\mu_i - \mu_i^\phi$ prozesu honi dagokion aldaketa izanik:
i osagai purua infinitoki diluitua $(x_i \to 0) \to i$ osagaia disoluziotan.

$\gamma_i \to 1$ izango da $x_i \to 0$ denean

Tenperaturarekiko deribatuz:

$$-\frac{\overline{\Delta h_i^\infty}}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P$$

$\overline{\Delta h_i^\infty}$ disoluzio – entalpia disoluzio infinitotan izanik, prozesu honi dagokiolarik:
i osagaia purua infinitoki diluitua $(x_i \to 0) \to i$ osagaia disoluziotan.

Presiorekiko deribatuz gero:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{v}_i - v_i^0}{RT} \qquad (22.32)$$

v_i^0 i osagaiaren bolumen molarra izanik, infinitoki diluitutako disoluzio batetan, hau da, $x_i \approx 0$ denean.

Lurrin-presio/konposizio grafiketan ondo asko ikusten da aktibitate-koefizientea ezberdina dela konposizio desberdinetan.

22.6.- Gehiegizko edo exzeso-funtzioak.

Hasteko, disoluzio idealekin egin genuen antzera disoluzio errealekin egingo dugu, hau da, nahaste-magnitudeak kalkulatuko ditugu. Badakigu:

Osagaien energia askea nahastu aurretik: $G_1 = \sum_i n_i \mu_i^0$

Nahastearen energia askea, berriz: $G_2 = \sum_i n_i \mu_i$

Beraz, nahaste-energia askea hauxe izango da:

$$\Delta G_M = \sum_i n_i \left(\mu_i - \mu_i^0\right) \qquad (22.33)$$

Nola osagaien potentzial kimikoak disoluzio errealetan (22.8) ekuazioaren bidez eman daitezkeen:

$$\Delta G_M = RT \sum_i n_i \ln a_i \qquad (22.34)$$

Eta, era berean, (22.1) ere kontutan izanik:

$$\Delta G_M = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i x_i \qquad (22.35)$$

Espresio honetatik nahaste-entropia, nahaste-entalpia eta nahaste-bolumena hauexek izango dira:

$$\Delta S_M = -R\sum_i n_i \ln \gamma_i x_i - RT\sum_i n_i \left[\frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial T}\right]_P \qquad (22.36)$$

$$-\frac{\Delta H_M}{T^2} = R\sum_i n_i \left[\frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial T}\right]_P \qquad (22.37)$$

$$\Delta V_M = RT\sum_i n_i \left[\frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial P}\right]_T \qquad (22.38)$$

Hona iristeko zatiki molarra ez dela tenperaturaren eta presioaren menpeko kontutan hartu behar da. Bestalde, nola aktibitate-koefizienteak tenperaturaren eta presioaren menpeko diren, nahaste-entalpia eta bolumena ez dira zero izango.

Pasa gaitezen jada gehiegizko funtzioak definitzera:

Gehiegizko nahaste-energia askea nahaste-energia erreal eta idealaren arteko kendura da:

$$\Delta G_M^E = \Delta G_M - \Delta G_M^{\text{ideala}}$$

Beste geheigizko nahaste-magnitudeak, era berean, balio erreal eta idealen arteko kendura izango dira:

$$\Delta H_M^E = \Delta H_M - \Delta H_M^{\text{ideala}}$$

$$\Delta S_M^E = \Delta S_M - \Delta S_M^{\text{ideala}}$$

$$\Delta V_M^E = \Delta V_M - \Delta V_M^{\text{ideala}}$$

Nahaste-magnitude idealak (18.5) sailean kalkulatu ditugu; errealak, berriz, sail honetan. Ordezkatuz:

$$\Delta G_M^E = \sum_i RTn_i \ln \gamma_i \tag{22.39}$$

Eta gehiegizko nahaste-energia aske molarra, n disoluzioko mol-kopuru totala izanik:

$$\Delta g_M^E = \frac{\Delta G_M^E}{n} = \sum_i RTx_i \ln \gamma_i \tag{22.40}$$

Beste magnitudeak, berriz:

$$\Delta H_M^E = -RT^2 \sum_i n_i \left[\frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial T} \right]_P \tag{22.41}$$

$$\Delta h_M^E = -RT^2 \sum_i x_i \left[\frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial T} \right]_P \tag{22.42}$$

$$\Delta S_M^E = -R\sum_i n_i \ln \gamma_i - RT\sum_i n_i \left[\frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial T} \right]_P \tag{22.43}$$

$$\Delta s_M^E = -R\sum_i x_i \ln \gamma_i - RT\sum_i x_i \left[\frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial T} \right]_P \tag{22.44}$$

$$\Delta V_M^E = RT \sum_i n_i \left[\frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial P} \right]_T \tag{22.45}$$

$$\Delta v_M^E = RT\sum_i x_i \left[\frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial P} \right]_T \tag{22.46}$$

Ikusten den bezala, nahaste-entalpia eta bolumena, errealak eta gehiegizkoak berdinak dira. Arrazoia: Dagozkien magnitude idealak zero direlako. Ez da hori gertatzen energia askearekin eta entropiarekin.

22.7.- Nola lor disolbatzailearen aktibitateak eta aktibitate--koefizienteak

Behin aktibitatea lortu ondoren (22.1) ekuazioa aplikatu besterik ez dugu aktibitate- koefizientea lortzeko edo alderantziz. Hona hemen erabil daitezkeen metodo esperimentalik normalenak:

A.- Lurrin-presioak neurtuz.

Esperimentalki P_i eta P_i^o neurtu ahal badira (22.7) ekuazioaren bidez aktibitatea lortuko dugu eta honekin, zatiki molarra ezaguna izanik, aktibitate-koefizientea. Metodo hau ezin da erabili hegaskorrak ez diren osagaiekin, orduan lurrin-presioak zailak (ia ezinezkoak) direlako neurtzen.

B.- Krioskopia

Disolbatzailearen aktibitatea (19.4) ekuazioaren antzerakoa den espresio honekin lor daiteke:

$$\ln a_i = \frac{\Delta h_m}{R}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right) \qquad (22.47)$$

i osagaia bera bakarrik solidifikatzen da tenperatura jaisterakoan eta hori da onartu dena espresioaren lorpenean.

C.- Ebuiloskopia

Espresio oso antzerakoa erabiltzen da metodo honetan:

$$\ln a_i = \frac{\Delta h_v}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b}\right) \qquad (22.48)$$

Honen lorpenean solutua ez-hegazkorra dela onartu da. Disolbatzailea bakarrik lurrintzen da irakite-tenperaturan.

D) Presio osmotikoaren neurriak ere erabil daitezke disolbatzailearen aktibitatea eta aktibitate-koefizienteak lortzeko:

$$\ln a_i = -\frac{\Pi V_1}{RT} \qquad (22.49)$$

Hemen disolbatzaileak zeharka dezakeela bakarrik mintza onartzen da eta disoluzioa, bestalde, oso diluitua. V_1 disolbatzailearen bolumen molarra da eta Π presio osmotikoa.

22.8.- Solutuen aktibitate eta aktibitate-koefizienteak.

Zalantzarik ez, zenbait soluturen aktibitateak ezin dira zuzenean neurtu esperimentalki, aurreko galderan ikusi diren metodoak erabiliz, ez eta beste metodorik erabiliz ere. Solutu hauen aktibitateak, eta hauetatik aktibitate-koefizienteak, lortzeko disolbatzeilearen aktibitatearen balioetatik abiatuko gara eta ondoren Gibbs-Duhem-en ekuazioa aplikatu. Ondoren metodo termodinamikoa azalduko dugu, bukaeran metodo esperimentala esplikatzera pasatzeko.

Gibbs-Duhem-en ekuazioa aplikatuz disoluzio bitar batetan:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \qquad (22.50)$$

Osagaien potentzial kimikoak honelaxe idatz daitezke:

$$\mu_1 = \mu_1^{\#} + RT \ln a_1 \qquad \mu_2 = \mu_2^{\#} + RT \ln a_2$$

Erreferentziazko potentzial kimikoaren gainindizeak erreferentzia zein simetrikoa, zein antisimetrikoa izan daitekeela adierazten du. Frogaketan zehar zehaztuko dugu erreferentziaren izaera. Diferentziatuz eta ordenatuz:

$$d(\ln a_1) = -\frac{n_2}{n_1} d(\ln a_2) \qquad (22.51)$$

Osagaien mol-kopuruen ordez molalitatea jarri nahi dugunez gero, eman dezagun 1000 g disolbatzailetan n_2 mol solutu dugula. Orduan:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2 M_1}{1000} \quad \text{eta} \quad \mathrm{m} = n_2$$

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{m M_1}{1000}$$

Ordezkatuz:

$$d(\ln a_1) = -\frac{m M_1}{1000} d(\ln a_2) \qquad (22.52)$$

(22.47) ekuazioak disolbatzailearen aktibitate simetrikoa ematen du. Diferentziatuz aipatutako ekuazioa:

$$d(\ln a_1) = \frac{\Delta h_m}{RT^2} dT \qquad (22.53)$$

Eta ordezkatuz:

$$d(\ln a_2) = -\frac{\Delta h_m 1000}{R M_1 m} \frac{dT}{T^2} \qquad (22.54)$$

Beherakada kriskopikoa honelaxe definitzen badugu: $\theta = T_m - T$, bere diferentziala: $d\theta = - dT$ izango da. Ordezkatuz:

$$d(\ln a_2) = \frac{\Delta h_m 1000}{R M_1 m T_m^2 \left(1 - \frac{\theta}{T_m}\right)^2} d\theta \qquad (22.55)$$

Konstante krisokopikoaren definizioa kontutan harturik eta $1 - \theta/T_m = 1$ dela:

$$d(\ln a_2) = \frac{1}{k_c m} d\theta \qquad (22.56)$$

Aldagai-aldaketa egingo dugu orain j koefiziente osmotikoa deritzona definituz:

$$\theta = k_c m (1 - j) \qquad (22.57)$$

Ikusten den bezala $j = 0$ denean, $\theta = k_c m$ izango da, hau, disoluzioa idealki konportatuko da. Diferentziatuz:

$$d\theta = k_c(1-j)dm - k_c m dj \qquad (22.58)$$

Ordezkatuz (22.56) ekuazioan:

$$d(\ln a_2) = \frac{1-j}{m}dm - dj \qquad (22.59)$$

Solut ez-hegaskorraren aktibitatea molaritatearen funtzioan jartzen badugu (orduan aktibitate-koefizientea molalitatearekiko definitzen ari garela esango dugu) eta nepertarra diferentziatuz:

$$d(\ln a_2) = d(\ln \gamma_2) + d(\ln m) \qquad (22.60)$$

(22.59) ekuazioan ordezkatuz eta integratuz:

$$\int_{\gamma_2=1}^{\gamma_2} d(\ln \gamma_2) = \int_{m=0}^{m} -\frac{j}{m}dm - \int_{j=0}^{j} dj \qquad (22.61)$$

Integralaren mugak m=0 baliotik m balioraino hartu dira. Baldintza horretan, molalitatea zero denean, alegia, disoluzioa idealki konportatzen da eta ondorioz, lehen ikusi dugun bezala, j=0 izango da. Era berean, solutuaren aktibitate-koefizientea bat dela onar daiteke, aktibitate-koefiziente antisimetrikoa onartzen badugu. Aktibitate-koefiziente simetrikoa onartuko bagenu γ_2 ez litzateke unitatea izango. Alderdi honetan eta esandakoarekin solutuaren aktibitate-koefiziente antisimetrikoa eta molalitatearekiko kalkulatzen ari garela esan dezakegu. Integrala burutuz:

$$\ln \gamma_2 = -j - \int_{m=0}^{m} \frac{j}{m}dm \qquad (22.62)$$

Lortuko den aktibitate-koefizientea m molalitateko disoluzioaren solutuaren aktibitate-koefizientea izango da.

23. OREKA ERREAKZIO KIMIKOETAN

23.1.- Oreka-kontzeptoa

Bi modu daude orekaren arazoak aurkezteko, bata *metodo zinetikoa* deritzona eta bestea *metodo termodinamikoa*. Biek emaitza berdinetara bagaramatzate ere, bideak guztiz diferenteak dira. Oreka kimiko homogenoari lotuta dagoen egitate esperimentalak erraz samarrak dira: Zenbait erreaktibotatik abiatuz, A eta B adibidez, eta elkarrekin nahastuz erreakzionatu egingo dute C eta D emanez. A eta B-aren kontzentrazioak txikiagoak eginez gero, beraiek erreakzionatzen duten abiadura ere txikiagoa egingo da, baina edozein kasutan egoera bat lortzen da, bertan A, B, C eta D substantzien kontzentrazioen erlazioak mantendu egiten direna; hori bai, beste aldagaiak, tenperatura, presioa, etab, mantentzen badira. Esperientziak zera azaltzen du: Egoera berdina lortzen da A eta B substantzietatik abiatu beharrean, C eta D substantzietatik abiatzen bada, edo eta A, B, C eta D substantzien edozein nahastetatik abiatuz. Gainera, bukaerako nahaste estazionarioko produktuetatik bat erradioisotopoen bidez markatzen bada, bukaerako nahastea estazionarioa dela froga daiteke, substantzia guztien kantitate erlatiboak mantendu egiten diren aldetik, baina ez dela, ordea, egoera estatikoa: Etengabeko trukatzea dago produktuen eta erreaktiboen artean, baina halako moduan, kontzentrazioak ez dira aldatzen.

Honelako fenomenoak zenbait kasutan gertatzen dira, ez dago zalantzarik, baina beste kasu askotan kimika-fisikariak estuasun handian ikus dezake bere burua aurreko sailean esandakoak guztiz baliogarriak direla frogarazi nahi duenean. Arazo hau argitaratu nahiaz edo, zera ikus daiteke: Hidrogenoaren eta iodoaren arteko erreakzioan:

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI$$

100-200°C tartean, osagai guztiak denak daude egoera estazionarioan eta kantitate egokietan analisia egiteko; beraz I_2, H_2 eta HI-aren kantitateen mantentzea esperimentalki

froga daiteke. Hala eta guztiz ere, antzerako baldintzetan, kloroak eta hidrogenoak elkarrekin erreakzionatzen dute hidrogeno kloruroa emateko, baina azkenengo honen kantitatea hain da handia, ezinezkoa da hidrogenoaren eta kloroaren kantitateen mantentzea frogatu nahastean. Honelako kasuetan nahaste estazionarioa hidrogeno/iodo erreakzioaren berdina dela suposa daiteke. Suposizio honek baditu bere oinarriak zalantzarik gabe: a) Baldintza estazionarioa kasu askotan frogatu da, eta b) Hipotesi honetatik atera daitezkeen ondorioak guztiz ados daude behatutakoarekin.

Egokia dirudi, beraz, eta arrazoizkoa gainera, nahaste estazionarioan kontrako bi erreakzio hauek ditugula pentsatzeak:

$$A + B \rightarrow C + D$$
$$C + D \rightarrow A + B$$

Eta erreakziook abiadura berdinean gertatzen direla.

Erreakzio hauen abiaduraren ikerketa, ordea, zinetikaren eginbeharra da eta ez termodinamikarena. Termodinamikak orekara iritsitakoan eta ez lehenago aztertuko ditu erreakzio kimikoak.

23.2.- Oreka kimikoa nahaste batetan

Arrazoi asko izan daiteke sistemaren osagaien mol-kopurua aldatzen dutenak, baina horien artean inportanteenak erreakzio kimikoak dira. Hauen bidez zenbait mol desagertzen dira, beste batzu azaldu egiten diren bitartean.

Sistema termodinamikoan erreakzio kimikoren bat gertatzen ari bada, ez da oreka kimikorik eta, ondorioz, oreka termodinamikorik ere ez da izango; hala beharrez, sistemak eboluzionatu egingo du orekara iritsi arte eta hau erreakzioa bukatutakoan gertatuko da. Hala bada, hauxe da egin daitekeen galdera: Noiz jo daiteke bukatutzat erreakzio kimikoa? edo, beste erara esanda, zein da oreka kimikoaren baldintza? Hauxe da, bada, galdera honen helburuetariko bat: Erantzuna eman goragoko galdera horiei.

Eman dezagun sistema termodinamikoan gertatzen den erreakzio kimikoa:

$$\nu_A A + \nu_B B + \ldots\ldots \rightarrow \nu_D D + \nu_E E + \ldots\ldots\ldots$$

ν_i erreakzioan parte hartzen duten substantzien koefiziente estekiometrikoak izanik eta A, B, C.... susbtantzia ezberdinak, ezker aldekoak erreaktiboak eta eskuin aldekoak produktuak.

Laborategian burutzen diren erreakzio gehienak presio eta tenperatura konstantean gertatzen dira eta, hori dela eta, bere konportamendua, hots, bere eboluzio eta oreka--baldintzak, gobernatuko dituen magnitude termodinamikoa Gibbs-en energia askea izango da.

Gibbs-en funtzioaren aldaketa erreakzio kimikoa gertatzen den sisteman honelaxe idatz daiteke:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (23.1)$$

Baina zein nahi den erreakzio kimikoa, bertan gertatzen den substantzien mol--kopuruen aldaketek koefiziente estekiometrikoen proportzionalak izan behar dute. Matematikoki honelaxe idatz daiteke:

$$dn_A \propto \nu_A \quad dn_B \propto \nu_B \quad dn_C \propto \nu_C \quad dn_D \propto \nu_D \ldots\ldots\ldots$$

mol-kopuruaren aldaketa positiboa ala negatiboa izan daitekeenez produktua ala erreaktiboa den, proportzionaltasun-konstantea, berdina bada ere denentzat, zeinua ezberdina izango da. Proportsionaltasun-konstanteari *erreakzioaren aurrerapen-maila* edo *erreakzio- aurrerapena* esaten zaio eta honelaxe definitzen da matematikoki:

$$dn_i = \nu_i d\xi \qquad (23.2)$$

$d\xi$ aurrerapen-maila diferentziala da. (23.1) ekuazioa honelaxe geratu da:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \nu_i d\xi \qquad (23.3)$$

Hemendik espresio hau atera daiteke:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum_i \mu_i \nu_i \qquad (23.4)$$

Honi (ΔG delakoaz adierazten da) erreakzio-potentziala, erreakzioaren Gibbs-en potentziala edo erreakzio-energia askea esaten zaio. Zeinua aldatuz gero erreakzioaren afinitatea deritzona lortzen da:

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = -\sum_i \mu_i \nu_i \qquad (23.5)$$

(23.3) ekuazioak beste forma hau hartzen du:

$$dG = -SdT + VdP - Ad\xi \qquad (23.6)$$

Erreakzio-potentziala negatiboa denean, hots, afinitatea positiboa denean, G txikiagoa egiten da erreakzioa aurrera joan ahalean; erreakzioa, horretaz, eskuin aldera abiatuko da. Alderantzizko kasuan, afinitatea negatiboa denean, G handiagoa egiten da aurrerapen- mailarekin batera; erreakzioa, beraz, ezker aldera abiatuko da.

Erreakzio-potentziala, hirugarrenez, zero denean entalpia askearen aldaketarik ez da gertatuko, energiaren minimoan egongo gara eta oreka dagoela esango da produktuen eta erreaktiboen artean. Oreka-baldintza, horretaz, hauxe izango da:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = 0 \qquad (23.7)$$

Gorago idatzitako erreakzio kimikoarentzat, (23.4) ekuazioa kontutan hartuz, zera idatzi ahal izango da:

$$\nu_C\mu_C + \nu_D\mu_D + \ldots - (\nu_A\mu_A + \nu_B\mu_B + \ldots.) = 0$$

Hots, produktuen energia askeen batura ken erreaktiboen energia askeena. Azkenengo espresio hau energia askearen aldaketa besterik ez da eta horregatik $\Delta G_{P,T}$

delakoaz adierazten da. Normalean erreakzioaren energia askea esaten zaio. Edozein erreakziotan, horretaz:

$$\Delta G_{P,T} = \sum_P \nu_P \mu_P - \sum_E \nu_E \mu_E \tag{23.8}$$

Eta erreakzioa orekan dagoenean:

$$\sum_P \nu_P \mu_P - \sum_E \nu_E \mu_E = 0 \tag{23.9}$$

23.3.- Oreka kimikoa gas idealen nahasteetan

Aurreko sailean lortutako espresioa, (23.9) ekuazioa alegia, guztiz generala da edozein erreakziorentzat. Bai produktuak bai erreaktiboak gas idealak direnean, potentzial kimikoak (14.54) ekuazioaren bidez adieraz daitezkeenez, oreka-baldintza lortzeko ordezkatu besterik ez dago:

$$\sum_P \nu_P \left(\mu_P^* + RT \ln P_P\right) - \sum_E \nu_E \left(\mu_E^* + RT \ln P_E\right) = 0 \tag{23.10}$$

Ordenatuz:

$$\sum_P \nu_P \ln P_P - \sum_E \nu_E \ln P_E = -\frac{\sum_P \nu_P \mu_P^* - \sum_E \nu_E \mu_E^*}{RT} \tag{23.11}$$

Bestalde, ekuazio honen lehenengo atalari forma hau ere eman dakioke:

$$\sum_P \nu_P \ln P_P - \sum_E \nu_E \ln P_E = \ln \frac{\prod_P P_P^{\nu_P}}{\prod_E P_E^{\nu_E}} \tag{23.12}$$

Ordezkatuz (23.11) ekuazioan eta esponentzial moduan jarriz gero:

$$\frac{\prod_P P_P^{\nu_P}}{\prod_E P_E^{\nu_E}} = \exp\left[\frac{\sum_P \nu_P \ln \mu_P^* - \sum_E \nu_E \ln \mu_E^*}{RT}\right] \qquad (23.13)$$

Potentzial kimiko standardak, ikus 14.3 saila, tenperaturaren funtzio dira bakar--bakarrik. Horretaz bada, espresio hori tenperatura konstantean badago definituta, garbi dago ekuazioaren bigarren atala konstantea izango dela. Lehenengoa ere, ondorioz, konstantea izango da eta erreakzioaren *oreka-konstantea* esaten zaio:

$$K_P = \frac{\prod_P P_P^{\nu_P}}{\prod_E P_E^{\nu_E}} = \frac{P_C^{\nu_C} P_D^{\nu_D} \ldots}{P_A^{\nu_A} P_A^{\nu_A} \ldots} \qquad (23.14)$$

Oreka-konstantea, ikus berriz ere 14.3 saila, magnitude adimentsionala izango da bere espresioan ageri diren presioak presioen arteko erlazioak baitira.

(23.11) ekuazioa honelaxe geratuko da oreka-konstantearen funtzioan:

$$\ln K_P = -\frac{\sum_P \nu_P \mu_P^* - \sum_E \nu_E \mu_E^*}{RT} \qquad (23.15)$$

$\Delta G_{P,T}$ delakoa, ikus (23.8) ekuazioa, erreakzio-energia askea bazen, (23.15) ekuazioko bigarren ataleko zenbakitzeileari *erreakzio-energia aske standarda* esango zaio eta $\Delta G^*_{P,T}$ delakoaz adieraziko da:

$$\Delta G^*_{P,T} = \sum_P \nu_P \mu_P^* - \sum_E \nu_E \mu_E^* \qquad (23.16)$$

(23.15) ekauzioa, azkenik, honelaxe geratuko zaigu:

$$\Delta G^* = -RT \ln K_P \qquad (23.17)$$

Nola ΔG^* tenperaturaren funtzioa den bakarrik, potentzial kimiko standardek ere konportamolde bera dutelako, oreka-konstantea ere tenperaturaren funtzioa izango da bakarrik eta ez presioaren funtzioa.

Honaino esandakoa kontutan harturik, honelaxe geratuko zaigu (23.8) ekuazioa:

$$\Delta G = \Delta G^* + RT \ln \frac{\prod_P P_P^{\nu_P}}{\prod_E P_E^{\nu_E}} \qquad (23.18)$$

Logaritmo nepertarraren eraginpean dagoen espresioa **ez da** oreka-konstantea, bertan ageri diren presio partzialak ez baitira orekazko balioak.

23.4.- Zenbait oreka-konstante

Batzutan sistema gaseosoendako oreka-konstantea presio partzialen funtzioan eman beharrean, zatiki molarren funtzioan (y_i) eman daiteke, Dalton-en ekuazioa kontutan hartuz. Oreka-konstantea honelaxe geratuko da:

$$K_P = \frac{\prod_P (Py_P)^{\nu_P}}{\prod_E (Py_E)^{\nu_P}} = \frac{\prod_P y_P^{\nu_P}}{\prod_E y_E^{\nu_E}} P^{\Delta\nu} \qquad (23.19)$$

$\Delta\nu$ erreakzioan gertatzen den mol-kopuruaren aldaketa izanik horrelaxe emana:

$$\Delta\nu = \sum_P \nu_P - \sum_E \nu_E \qquad (23.20)$$

(23.19) ekuazioak beste oreka-konstante bat definitzeko aukera ematen digu, honetan zatiki molarraren funtzioan:

$$K_x = \frac{\prod_P y_P^{\nu_P}}{\prod_E y_E^{\nu_E}} \qquad (23.21)$$

Gas idealen kasuan presio partzialak kontzentrazio molarren funtzioan ere jar daitezke, ikus (2.7) ekuazioa. Ordezkatuz oreka-konstantearen espresioan:

$$K_P = \frac{\prod_P (c_P RT)^{\nu_P}}{\prod_E (c_E RT)^{\nu_E}} = \frac{\prod_P c_P^{\nu_P}}{\prod_E c_E^{\nu_E}} (RT)^{\Delta\nu} \qquad (23.22)$$

Espresio honetan definitituta datorkigu oreka-konstantea kontzentrazio molarraren funtzioan:

$$K_c = \frac{\prod_P c_P^{\nu_P}}{\prod_E c_E^{\nu_E}} \qquad (23.23)$$

(23.19) eta (23.22) ekuazioek, bestalde, oreka-konstante guztien arteko erlazioa ematen dute.

23.5.- Oreka-konstantearen menpekotasuna tenperaturarekin

Menpekotasun hori ikusteko (23.17) ekuazioa tenperaturarekiko deribatu besterik ez dugu:

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{R}\left(\frac{\partial\left(\frac{\Delta G^*}{T}\right)}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^*}{RT^2} \qquad (23.24)$$

Nola oreka-konstantea tenperaturaren funtzioa den bakarrik, ikus bestela aurreko saila, (23.24) ekuazioa honelaxe geratuko da:

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^*}{RT^2} \qquad (23.25)$$

Oreka-konstantea era ezberdinez aldatuko da tenperaturarekin nahaste-entalpia standardak hartzen duen zeinuaren arabera. Horrela bada, ΔH^* positiboa bada, erreakzio endotermiko baten aurrean gaude, orduan oreka-konstantea handiagoa egingo da tenperaturarekin batera; erreakzioa, oreka-konstantea definituta dagoen erara, eskuin aldera abiatuko da. Errekazioa exotermikoa denean prozesua guztiz aurkakoa da eta erreakzioa ezker aldera abiatuko da tenperatura igotzerakoan. (23.25) ekuazioari van't Hoff-en ekuazioa deritzo.

Integrazioa bapatekoa da nahaste-entalpia konstantetzat joz:

$$\ln\frac{K_P}{(K_P)_0} = \frac{\Delta H^*}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \qquad (23.26)$$

Oreka-konstantea lortzeko aukera ematen du espresio honek beste tenperatura batetan ezagutzen bada oreka-konstantea.

23.6.- Oreka-konstantea sistema heterogenoetan

Oreka kimikoan parte hartzen duten substantziak fase batetan baino gehiagotan daudenean, oreka heterogenoa dela esaten da. Substantziak fase bakarrean daudenean oreka homogenoa da. Erreakzio kimikoetan sarri oreka heterogenoa izaten da, gas eta solidoak edo likidoak (edo hirurak batera) daudelako. Kasu hauetan oreka-konstantearen adierazpenak itxura berezia hartzen du.

Demagun erreakzio kimiko hau:

$$CaCO_3\,(s) \rightarrow CaO\,(s) + CO_2(g)$$

Oreka-baldintza, (23.9) ekuazioa kontutan hartuz, honelaxe idatziko dugu:

$$\mu_{CaO} + \mu_{CO_2} - \mu_{CaCO_3} = 0 \qquad (23.27)$$

Anhidrido karbonikoaren potentzial kimikoa, gasa idealki konportatzen dela onartuz, dakigun bezala honelaxe idatz daiteke:

$$\mu_{CO2} = \mu^*_{CO_2} + RT \ln P_{CO_2}$$

$\mu^*_{CO_2}$ potentzial kimiko standarda da lan-tenperatuiran definitua eta atmosfera batetako presiopean. P_{CO_2}, bestalde gasaren presioa da; baina gogora presio honek presio--zatidura adierazten duela eta, ondorioz, parametro adimentsionala dela.

Beste osagaien potentzial kimikoak osagai puru horien potentzial kimikoak dira, egoera solidoan ez daudela nahastuta onar baitaiteke. Beraz:

$$\mu_{CaO} = \mu^O_{CaO} \qquad \text{eta} \qquad \mu_{CaCO_3} = \mu^O_{CaCO_3}$$

Gasen potentzial kimiko standardak tenperaturaren funtzio bakarrik diren bitartean, solido eta likido puruen potentzial kimikoak tenperaturaren eta presioaren funtzioa dira.

(23.27) ekuazioan ordezkatuz gero:

$$\mu^O_{CaO} + \mu^*_{CO_2} - \mu^O_{CaCO_3} + RT \ln P_{C0_2} = 0 \qquad (23.28)$$

Modu laburrez idatziz:

$$\Delta G^*_{P,T} + RT \ln P_{C0_2} = 0 \qquad (23.29)$$

Gibbs-en funtzioa, esandakoagatik, tenperaturaren eta presioaren funtzio izango da eta beste horrenbeste anhidrido karbonikoaren presio partziala. Oreka-konstantearen espresioarekin, (23.17) ekuazioarekin alegia, konparatu besterik ez dago oreka--konsatantearen espresiora iristeko oreka heterogenoetan:

$$K_P = P_{CO_2} \qquad (23.30)$$

23.7.- Le Chatelier-en printzipioa

Oreka-konstantearen tenperaturarekiko aldaketa aztertzerakoan atera diren zenbait ondorio Le Chatelier-en printzipioa enuntziatzeko metodoak besterik ez diren arren, printzipioak entitate nahikoa duela pentsatzen dugu bera bakarrik sail honetan ikertzeko.

Gorago nola aldatzen den oreka-konsatantea tenperaturarekin ikusi dugu; oreka--konstantea aldatzen bada, beraz, beste horrenbeste gertatuko zaio, zalantzarik gabe, erreakzio-aurrerapenari. Galdera honen helburua, bada, zera da: Ikustea nola aldatzen den erreakzio-aurrerapena tenperaturarekin eta presioarekin eta ikusi nola erlaziona daitezkeen aldaketa horiek orekaren desplazamenduarekin.

Gogora dezagun horretarako (23.6) ekuazioa honelaxe idatz daitekeela:

$$dG = -SdT + VdP + \Delta G d\xi \qquad (23.31)$$

$\Delta G = -A$ baita.

ΔG, gainera, presioaren, tenperaturaren eta erreakzio-aurrerapenaren funtzioan ere jar daiteke eta modu honetara diferentziatu:

$$d(\Delta G) = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \xi}\right)_{P,T} d\xi \qquad (23.32)$$

Espresio hau orekazko baldintzetara egokituz eta termodinamikaren oinarri--oinarrizko ekuazioak kontutan hartuz, honelaxe geratuko da:

$$0 = -\Delta S dT + \Delta V dP + G'' d\xi \qquad (23.33)$$

Espresio hau lortzeko, azkenengo terminoari dagokionez, (23.4) ekuazioa kontutan hartuz lortu da. G'' honelaxe geratu da definituta:

$$G'' = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{P,T} \tag{23.34}$$

Prozesu baten entropia-aldaketa entalpia-aldaketaren funtzioan jar daiteke:

$$0 = -\frac{\Delta H}{T} dT + \Delta V dP + G'' d\xi \tag{23.35}$$

Hemendik Le Chatelier-en printzipioaren espresio matematikoak atera daitezke:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{TG''} \tag{23.36}$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{G''} \tag{23.37}$$

G'', Gibbs-en funtzioaren bigarren deribatua beti da positiboa berezko prozesuetan, honelako prozesuetan Gibbs-en funtzioak beti joera duelako minimora iristeko, eta minimoan matematikoki dakigunez, funtzioen bigarren deribatuak positiboak dira.

Erreakzio endotermiko baten kasuan ($\Delta H > 0$) (23.36) ekuazioaren bigarren atala positiboa izango eta, ondorioz, lehengoa ere bai. Erreakzio-aurrerapena handiagoa egingo da, esan nahi du honek, tenperatura igotzerakoan. Eta alderantziz.

Erreakzio exotermikoetan ($\Delta H < 0$) erreakzio-aurrerapenaren deribatua tenperaturarekiko negatiboa izango da; erreakzio-aurrerapena handiagoa egingo da tenperatura jeisterakoan, eta alderantziz.

Erreakzioan bolumen-gehikuntza gertatzen denean ($\Delta V > 0$), erreakzio-aurrerapena txikiagoa egingo da presioa handiagoa egiterakoan eta alderantziz. Bukatzeko, bolumen--aldaketa negatiboa denean erreakzio-aurrerapena handiagoa egingo da presioarekin batera eta txikiagoa presioa jaisterakoan.

24. ELEKTROLITOEN DISOLUZIOAK

Sarrera

Gai honetan elektrolitoen disoluzioez aritu behar dugunez gero, ikus ditzagun, edo eman ditzagun, behinik behin, zenbait arrazoi era hauetako disoluzioei gai berezi bat eskaintzeko. Alde batetik, honaino ikusi dugun legez, orain arte termodinamikoki lortutako espresio guztiek disoluzio idealentzat, kontzentrazioa eranbiltzen dugunean, edo errealentzat, kontzentrazioaren ordez aktibitateak erabiltzen ditugunean, balio dute. Espresio horien bidez, kasu errealetan, eta aktibitatea neurtu badugu aldez aurretik, gai izango gara disoluzioen propietate koligatiboak lortzeko.

Gauza bera egin nahi denean elektrolitoen disoluzioekin propietate koligatiboak ikaragarri aldatu direla ikus daiteke, beste disoluzioekin konparatuz gero. Honen arrazoia propietate koligatiboak ez direla zehatz-zehatz esanda kontzentrazioaren futnzio da, eta bai disoluziotan dagoen partikula-kopuruaren menpeko. Horrela esplika daiteke, adibidez, *NaCl*-aren kasuan propietate koligatiboen aldaketa, substantzia ez-ioniko batenarekin konparatuz, doblea dela, sodio kloruro molekula bakoitzak bi ioi ematen dituelako, alegia. Hala ere, beste kasu askotan ez da horrela gertatzen: Bi ioi ematen dituen konposatu batek ez du beti, nahi eta nahi ez, propietateen aldaketa bikoizten. Eta arrazoia beste kontzeptu batetan aurkitu behar da: Molekula guztiek (%100) ez dituzte bi ioi ematen, batzuk disoziatu gabe geratzen direlako. Kasu honetan elektrolitoa ez dagoela guztiz disoziatuta esaten da eta *elektrolito ahul* baten aurrean gaudela. Gorago aipatutako kasuan, ostera, elektrolitoa guztiz disoziatuta dago eta *elektrolito sendoa* dela esan ohi da.

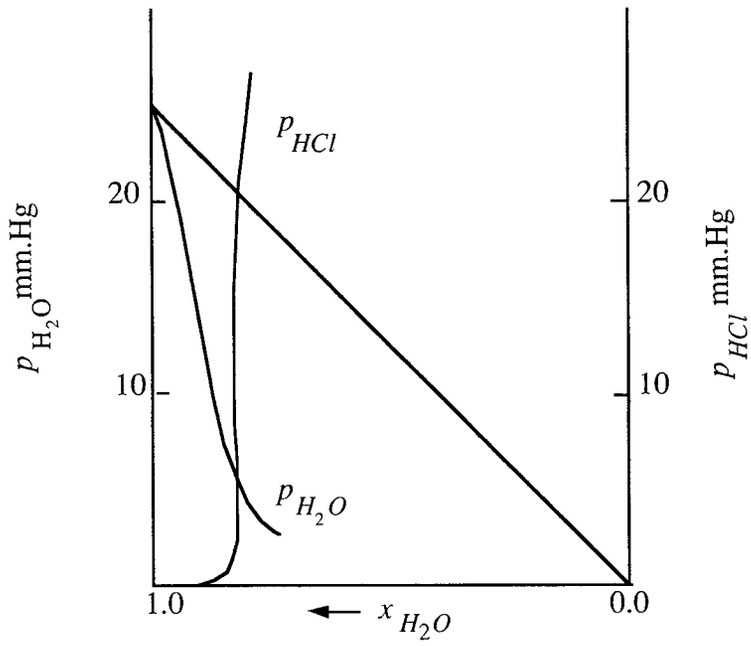
Propietate koligatiboez gain substantziak ematen dituzten disoluzioak eroaleak ala ez-eroaleak diren kontzeptuaren arabera sailka daitezke. Eta hauxe da, alegia, gehien erabili ohi den kriterioa. Ekin diezaiogun bada, era hauetatko disoluzioen azterketari.

Arrazoi esperimentala eman nahian ikus dezagun 24.1 irudian HCl/H_2O sistemarentzat osagai bien lurrin-presioak konosizioaren aurrean. Uraren zatiki molarra batetik hurbil dagoenean, disoluzio diluitu ez-elektrolitikoentzat ematen zen aurka, ez da Raoult-en legea betetzen, ikusten den bezala uraren kontzentraziorik txikienetan ere makur esperimentala zeharo aldentzen baita linealtasunetik. Beste osagaiarentzat ere Henry-ren legea ez da betetzen, hau da, maldak sorreran ez du balio finitorik.

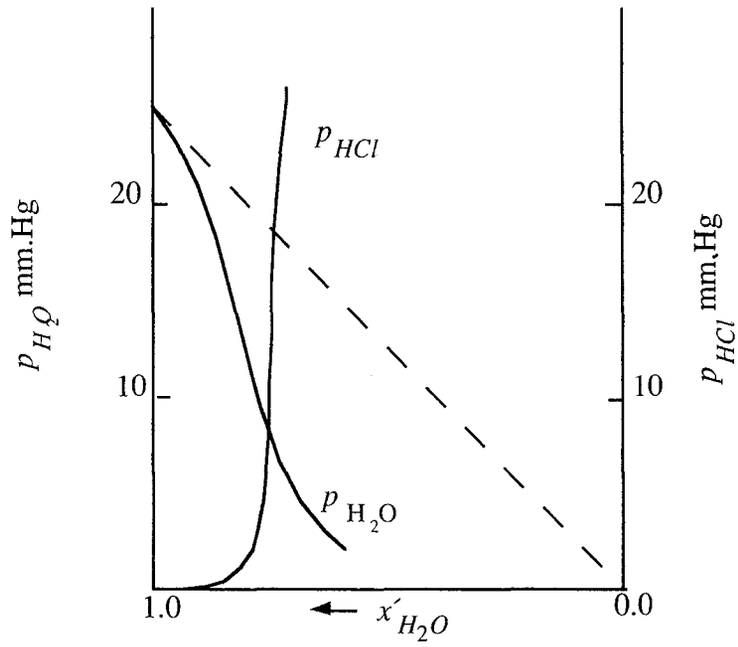
Uraren zatiki molarra ohi den bezala definitu beharrean honelaxe definituko bagenu:

$$x'_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + 2n_{HCl}}$$

Irudikapen grafikoa aldatu egiten da eta disoluzioak Raoult-en legea betetzen du zatiki molarra batera hurbiltzen denean. Ikus 24.2 irudia.

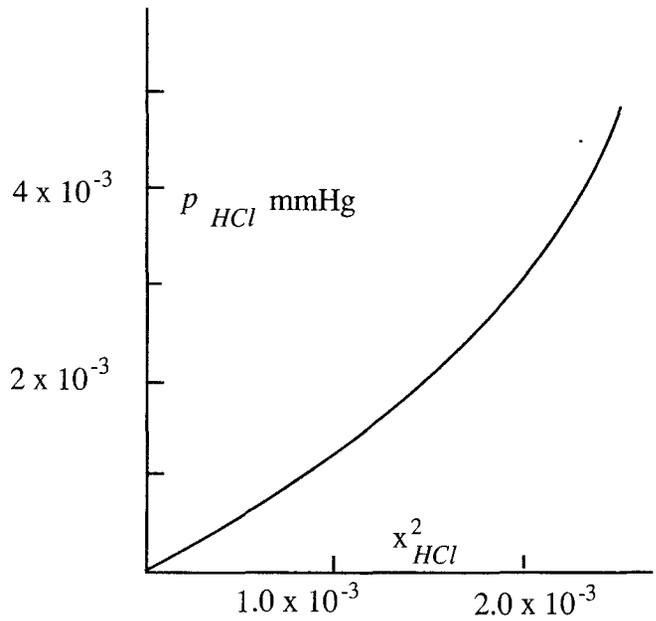


24.1 irudia Lurrin-presioak konposizoaren aurrean HCl/H_2O sistemarentzat



24.2 irudia Lurrin-presioak x' delakoaren aurrean HCl/H_2O sistemarentzat.

Hori dela eta disolbatzailearen zatiki molarra adierazteko erarik egokiena disoluziotan dauden partikula guztiak kontutan hartzean datza; kasu honetan H_2O eta Cl^- eta H^+ ioiak. Izozte-puntuari buruzko arrazonamendu berdinek eraman zituzten van't Hoff eta Arrhenius elektrolitoen disoziazioa onartzera.



24.3 irudia HCl-aren lurrin-presioa x^2_{HCl}-aren aurrean HCl/H_2O sistemarentzat.

Irudi horietan hidrogeno kloruroaren presio partzialak ere ikusten dira. Makurrek, ez dirudi honetan ere malda finitorik ematen dutenik hidrogeno kloruroaren zatiki molarra zero denean, hau da, ez du ematen Henry-ren legea betetzen denik. Bestalde, datuok zatiki molar normalen ordez $x'_H x'_{HCl}$ biderkaduraren edo, antzera dena, x^2_{HCl} delakoaren aurrean irudikatzen badira, badirudi sorreran malda finitoa agertzen hasten dela. 24.3 irudian ikus daiteke hau oso handitatutako eskalan.

$$x'_{H^+} = x'_{Cl} = \frac{n_{HCl}}{n_{H_2O} + 2n_{HCl}}$$

24.1.- Aktibitateak eta aktibitate-koefizienteak

Aktibitateen tratamendua aurreko gaietan ez-elektrolitozko disoluzioei lotuta zihoan, baina aktibitate kontzeptuaren erabilpenik egokiena elektrolitoekin lotuta doa. Elektrolitozko disoluzioendako aktibitatea eta kontzentrazioa egoera standardean berdinak direla onartzen da hitzarmenez, disoluzioa infinitoki diluituta dagoenean eta 1 atm-tako presiopean, normalean lan-tenperaturan.

Ioien kontzentrazioa beste edozein espezieren kontzentrazioen antzera, zatiki molarraren edo molaritatearen edo molalitatearen funtzioan ipini daiteke. Alabaina, zatiki molarra gutxitan erabili ohi da eta jeneralean molalitatea erabili ohi da eta oraingoz horrelaxe egingo dugu. Beraz, eta esandakoa kontutan izanik, ioiaren aktibitatea molalitatearen berdina egingo da disoluzio infinitoki diluituetan.

Eman dezagun $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$ formulaz adieraz daitekeen elektrolitoa. Formulak ageri duenez elektrolitoak, disolbatzerakoan, ν_+ katioi M^{+z} moetatakoak eta ν_- anioi A^{-z} moetatakoak emango ditu, erreakzio honen arabera:

$$M_{\nu_+}A_{\nu_-} \leftrightarrow \nu_+ M^{z_+} + \nu_- A^{z_-} \qquad (24.1)$$

z_+ eta z_- katioiaren eta anioiaren kargak izanik.

Ioien potentzial kimikoak honelaxe adieraziko dira:

$$\mu_+ = \mu_+^\phi + RT \ln a_+ \tag{24.2}$$

eta

$$\mu_- = \mu_-^\phi + RT \ln a_- \tag{24.3}$$

Espresio honetan guztiz ezagunak dira magnitudeak. Elektrolito osoaren potentzial kimikoa hauxe izango da:

$$\mu_2 = \mu_2^\phi + RT \ln a_2 \tag{24.4}$$

a_2 kasu honetan elektrolito osoaren aktibitatea izango da.

Elektrolito sendoentzat μ_2 bi ioien potentzial kimikoen baturaren berdina izango dela onar daiteke:

$$\mu_2 = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- \tag{24.5}$$

Antzera egin daiteke potentzial kimiko standardentzat:

$$\mu_2^\phi = \nu_+\mu_+^\phi + \nu_-\mu_-^\phi \tag{24.6}$$

Ordezkatuz solutuaren potentzial kimikoan:

$$\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- = \nu_+\mu_+^\phi + \nu_-\mu_-^\phi + RT \ln a_2 \tag{24.7}$$

Eta kontutan hartuz (24.2) eta (24.3) ekuazioak, eta sinplifikatuz:

$$\nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_- = RT \ln a_2 \tag{24.8}$$

Beraz:

$$a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_2 \tag{24.9}$$

Erlazio hau askotan erabiltzen da elektrolito sendo baten aktibitatea ioien aktibitateen funtzioan adierazteko.

Sortutako ioi-kopuru totala hauxe da: $\nu = \nu_+ + \nu_-$ Honen bidez elektrolitoaren batazbesteko aktibitate ionikoa definituko dugu:

$$a_{\pm}^{\nu} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \tag{24.10}$$

$a_{\pm}$ batazbesteko aktibitate ionikoa da eta (24.9) ekuazioarekin konparatuz gero honelaxe ere idatz daiteke:

$$a_2 = a_{\pm}^{\nu} \tag{24.11}$$

Aktibitate-koefizienteak, berriz, modu antzerako batez lor daitezke:

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{m_+} \quad \text{eta} \quad \gamma_- = \frac{a_-}{m_-} \tag{24.12}$$

Aktibitate koefizienteak molalitatearen funtzioan definitu dira, baina edozein kontzentrazioren funtzioan defini daitezke: Zatiki molarra, molaritatea...

Batazbesteko aktibitate-koefiziente ionikoa, era berean:

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \tag{24.13}$$

Ordezkatuz ioien aktibitate-koefizienteak eta sinplifikatuz:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\frac{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}{m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}}} = \sqrt[\nu]{\frac{a_{\pm}^{\nu}}{m_{\pm}^{\nu}}} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} \tag{24.14}$$

$m_{\pm}$ batazbesteko molalitate ionikoa izanik, modu honetara definituta:

$$m_{\pm}^{\nu} = m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} \tag{24.15}$$

Elektrolito sendoentzat, hauek guztiz disoziatuta daudela suposa baitaiteke, erlazio sinplea aurki daiteke m eta $m_{\pm}$ direlakoen artean:

$$m_{\substack{+\\-}}^{\nu} = m_{+}^{\nu_+} m_{-}^{\nu_-} = m^{\nu}\left(\nu_{+}^{\nu_+}\nu_{-}^{\nu_-}\right) \qquad (24.16)$$

$m_{+} = m\ \nu_{+}$ baita eta $m_{-} = m\ \nu_{-}$

Azkenik, goazen potentzial kimikoaren espresioa lortzera:

$$\mu_2 = \mu_2^{\phi} + RT\ln a_2 = \mu_2^{\phi} + RT\ln\left(a_{\substack{+\\-}}^{\nu}\right) = \mu_2^{\phi} + RT\ln\left(\gamma_{\substack{+\\-}} m_{\substack{+\\-}}\right)^{\nu} =$$
$$= \mu_2^{\phi} + RT\ln\left[\gamma_{\substack{+\\-}}^{\nu} m\left(\nu_{+}^{\nu_+}\nu_{-}^{\nu_-}\right)\right] \qquad (24.17)$$

Eta desarroilatuz azken atala:

$$\mu_2 = \mu_2^{\phi} + RT\ln\left(\nu_{+}^{\nu_+}\nu_{-}^{\nu_-}\right) + \nu RT\ln m + \nu RT\ln\gamma_{\substack{+\\-}} \qquad (24.18)$$

24.2.- Batazbesteko aktibitate-koefiziente ionikoaren determinazioa

Fusio-puntuen neurrietan oinarritutako metodoa zehaztasun handiko metodoa da kontzentrazio-tarte handietan, baina disoluzio diluituetan erabili izan da, batez ere, beste metodoak aski zehatzak ez direnean. Prozedurak disolbatzailearen aktibitatea lortzean du oinarria, ondoren Gibbs-Duhem-en ekuazioa erabiliz, solutuarena lortzeko.

Gorago lortua dugun bezala, disolbatzailearen aktibitatea honelaxe adieraz daiteke:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T,P) + RT\ln a_1 \qquad (24.19)$$

Beraz diferentziatuz T eta P konstantean:

$$d\mu_1 = RTd\left(\ln a_1\right) \qquad (24.20)$$

Solutua elektrolitoa denean, (24.18) ekuazioa diferentziatuz:

$$d\mu_2 = vRT\left[d(\ln m) + d\left(\ln \gamma_{\pm}\right)\right] \tag{24.21}$$

Gibbs-Duhem-en ekuazioa kontutan hartuz:

$$d(\ln a_1) = -v\frac{n_2}{n_1}\left[d(\ln m) + d\left(\ln \gamma_{\pm}\right)\right] \tag{24.22}$$

Baina nola:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{mM_1}{1000} \quad \text{den}$$

Hauxe edukiko dugu:

$$d(\ln a_1) = -\frac{vmM_1}{1000}\left[d(\ln m) + d\left(\ln \gamma_{\pm}\right)\right] \tag{24.23}$$

Beraz:

$$-d\left(\ln \gamma_{\pm}\right) = d(\ln m) + \frac{1000}{vmM}d(\ln a_1) \tag{24.24}$$

Eta hauxe da, alegia, disolbatzailearen eta elektrolitoaren aktibitatea eta aktibitate--koefizientea erlazionatzen dituena.

Eman dezagun, ekuazio horren aplikazioa ikusteko, disolbatzailearen aktibitatea metodo krisokopikoaren bidez lortu dugula. Orduan, dakigunez:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta h_m}{R}\frac{T - T_m}{TT_m} \approx -\frac{\Delta h_m}{R}\frac{\Delta T_m}{T_m^2} \tag{24.25}$$

Diferentziatuz:

$$d(\ln a_1) = R\frac{\Delta h_m}{T_m^2}d(\Delta T_m) \tag{24.26}$$

(24.23) ekuazioan ordezkatuz:

$$d\left(\ln \gamma_{\pm}\right) = -d(\ln m) + \frac{1000\ \Delta h_m}{RT_m^2 \nu M} d\left(\Delta T_m\right) \qquad (24.27)$$

Disolbatzailearen konstante krioskopikoa kontutan hartuz, honelaxe geratuko zaigu espresioa:

$$d\left(\ln \gamma_{\pm}\right) = -d(\ln m) + \frac{1}{\nu K_c m} d\left(\Delta T_m\right) \qquad (24.28)$$

Espresio hau integratzeko, aldagai-aldaketa hau egin daiteke:

$$j = 1 - \frac{1}{\nu K_c m}$$

Aldaketa egin eta gero:

$$\int_0^{\ln \gamma_{\pm}} d\left(\ln \gamma_{\pm}\right) = -\int_0^j dj - \int_0^m \frac{j}{m} dm \qquad (24.29)$$

$m \rightarrow 0$ denean, $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ baita; orduan disoluzioa idealki konportatzen da eta ondorioz

$$\frac{\Delta T_m}{\nu K_c m} = 1 \quad \text{Beraz} \quad j = 0$$

(24.29) ekuazioa horren arabera desarroilatuz:

$$\ln \gamma_{\pm} = -j - \int_0^m \left(1 - \frac{\Delta T_m}{\nu K_c m}\right) \frac{dm}{m} \qquad (24.30)$$

Integrala grafikoki lortuko da zenbait disoluziorentzat fusio-puntuaren beherakadak neurtuz molalitateraren funtzioan.

24.3.- Indar ionikoa

Lewis eta Randall-ek sartu zuten lehenengo aldiz kontzepto hau, baina nahiz eta hasiera batetan guztiz empirikoki sartua izan, harrez gero inportantzia handia duela ikusi da elektrolitoen azterketetan. Honelaxe definitzen da indar ionikoa:

$$I = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2 \qquad (24.31)$$

m_i molalitatea delarik eta z_i ioien karga elektrikoa. Ikusten den bezala bakarrik espezie kargatuek dute eragina indar ionikoaren balioan. Indar ionikoak, gainera, baditu beste zenbait era matematiko; horietariko bat molaritatearen funtzioan dago. Horretarako idatz dezagun zatiki molarra molaritatearen eta molalitatearen funtzioan:

$$x_i = \frac{m_i}{m_i + \frac{1000}{M_1}} = \frac{m_i M_1}{m_i M_1 + 1000} \approx \frac{m_i M_1}{1000}$$

$$x_i = \frac{c_i}{c_i + \frac{1000\rho - c_i M_i}{M_1}} = \frac{c_i M_1}{c_i M_1 + 1000\rho - c_i M_i} \approx \frac{c_i M_1}{1000\rho_0}$$

Espresio biak berdinduz: $m_i = c_i/\rho_0$

Ordezkatuz (24.31) ekuazioan:

$$I = \frac{1}{2\rho_0}\sum c_i z_i^2 \qquad (24.32)$$

Hau indar ionikoa dugu molaritatearen funtzioan, ρ_0 disolbatzailearen dentsitatea delarik.

24.4.- Debye-Hückel-en teoria.

Elektrolitoen aktibitate eta aktibitate-koefizienteak orain arte magnitude termodinamiko huts moduan hartu dira, disoluzioaren parametro behagarrietatik atera daitezkeenak. Tratamenduak ez du inongo teoriarik suposatzen eta beren determinazioa definizioaren menpe dago bakarrik.

Asignaturaren hasieran esan zen materiaren konportamoldea aztertzen zuten teoriak Termodinamikatik kanpo geratzen zirela; bada, Debye-Hückel-en teoria salbuespena izan daiteke eta teoria honen bitartez elektrolitoen aktibitateak eta aktibitate-koefizienteak kalkula daitezke laborategian sartzeke.

Hona hemen Teoria honen postulatuak:

a) *Disoluzio diluituetan elektrolitoek duten karga galtzen badute eta partikula neutro bihurtu, disoluzioa idealki konportatuko da, ez-idealtasuna, ondorioz, kargei leporatuz.*

b) *Elkarrekintza elektrikoen eraginez ioi bakoitza karga kontrako atmosfera ioniko batek inguratzen du. Zehatz esanda, ioi baten inguruan dauden ioiak karga kontrakoak eta berdinekoak izan daitezke, baina karga kontrakoek izango dute probabilitate handiagoa. Atmosfera ionikoaren dentsitatea handiagoa da, beraz, zenbat eta gertuago egon ioi zentraletik eta dentsitate hori txikiagoa izango da nukleotik urrundu ahalean.*

Bi postulatu hauek oinarri hartuta, teoria hiru zatitan banatuko dugu:

<u>Poisson-en ekuazioa</u>

Eman dezagun ioi positiboa dugula koordenatu ardatzen jatorrian eta ioi horrek sortzen duen emaitza aztertu nahi dugula. Kargak sortzen duen potentzial elektrikoa, ψ, distantzia batetara, r, ingurunearen konstante dielektrikoaren, ε, menpe dago. Era berean eta sortzen duen eremu elektrikoaren eraginez inguruko ioien berrordenaketa egongo da, laino elektronikoa formatuko da. Ioi positiboen eta negatiboen banaketa uniformea ez

delako eremu elektrikoa sortzen duen ioiaren ingurunea negatiboki kargatuta egongo da (kontutan har ioi positiboa dela eztertzen ari garena). ρ-z adieraziz ingurunean dugun karga-dentsitatea, Poisson-en ekuazioa hauxe izango da:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho \qquad (24.33)$$

Nola karga positiboak sortzen duen eremu elektrikoa berdin-berdina den direkzio guztietan, koordenatuak aldatuz:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi}{dr}\right) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho \qquad (24.34)$$

Poisson-Boltzmann-en ekuazioa

Esan dugunez karga-dentsitatea (ρ) puntu horretan dauden ioien funtzioan dago eta bertan dauden karga guztien batura besterik ez da izango:

$$\rho = \sum_{+} z_{+} e n_{+} + \sum_{-} z_{-} e n_{-} = \sum_{i} z_i e n_i \qquad (24.35)$$

z_+ eta z_- ioi positiboen eta nebatiboen balentziak izanik, e elektroiaren karga elektrikoa eta n_+ eta n_- katioi eta anioi-kopurua puntu horretan. Karga positibo baten inguruan $n_- > n_+$ izango da eta, alderantziz, karga negatibo baten inguruan $n_+ > n_-$ Disoluzio osoan $n_+ = n_-$

n_i, beraz, i espeziearen ioi-kopurua da disoluzio ml-ko. Orain hauxe dugu: Disoluziotan dugun ioi-kopurua n_i^o bada (partikula positiboak, adibidez), zenbat ioi egongo diren horietatik ψ potentzial elektrikoa duen puntuan, Boltzmann-en banaketa ekuazioak emango digu:

$$n_i = n_i^O e^{-z_i u \psi / kT} \qquad (24.36)$$

k Boltzmann-en konstantea delarik eta T tenperatura absolutua.

Aztertzen ari garen ioia negatiboa bada, z_i negatiboa izango da eta:

$$n_i = n_i^O e^{z_i \mu \psi / kT} \tag{24.37}$$

Beraz, zenbat eta potentzial elektrikoa handiagoa izan n_i (ioi negatiboen kopurua) handiagoa izango da, hots, ioi negatibo gehiago egongo da potentzial jakineko puntu horretan. Beste kasuan, ioi zentrala beti positiboa izanda, ioi positiboak aztertzen ari bagara, z_i positiboa izango da eta:

$$n_i = \frac{n_i^O}{e^{z_i \mu \psi / kT}} \tag{24.38}$$

Zenbat eta handiagoa izan ψ txikiagoa izango da n_i (ioi positiboen kopurua).

Boltzmann-en banaketa ekuazioa (24.35) ekuazioan ordezkatuz:

$$\rho = \sum_i \left[z_i e n_i^O e^{-z_i \mu \psi / kT} \right] \tag{24.39}$$

Hurbilketa hau eginez gero: z_i e $\psi << kT$ eta esponentziala desarroilatuz:

$$\rho = \sum_i z_i e n_i^O \left(1 - \frac{z_i e \psi}{kT} + \ldots \right) \tag{24.40}$$

Desarroiloaren hirugarren terminotik aurreragokoak kenduz:

$$\rho = e \sum_i z_i n_i^O - \frac{e^2 \psi}{kT} \sum_i z_i^2 n_i^O \tag{24.41}$$

Nola disoluzioa bere osotasunean neutroa den:

$$\sum_i z_i n_i^O = 0 \tag{24.42}$$

Eta bestalde, nola bigarren terminoaren batukaria indar ionikoarekin erlaziona daitekeen, espresio hauek kontutan hartuta:

$$n_i^O = \frac{c_i N_A}{1000} \quad \text{eta} \quad c_i = m_i \rho_O$$

N_A Avogadro-ren zenbakia izanik eta m_i eta c_i molalitatea eta molaritatea.Orduan:

$$n_i^O = \frac{m_i \rho_0 N_A}{1000}$$

Ordezkatuz:

$$\sum_i n_i^O z_i^2 = \frac{2\rho_0 N_A}{1000} \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \frac{2\rho_0 N_A}{1000} I \qquad (24.43)$$

Karga-dentsitatea, beraz, honelaxe geratuko zaigu:

$$\rho = -\frac{e^2 \psi}{kT} \left(\frac{2\rho_0 N_A}{1000} \right) I \qquad (24.44)$$

Eta Poisson-en ekuaziora eramanez gero, Poisson-Boltzmann-en ekuazioa lortuko dugu:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \frac{8\pi e^2 N_A \rho_O I}{1000 \varepsilon kT} \psi \qquad (24.45)$$

Laburbilduz:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \kappa^2 \psi \qquad (24.46)$$

$1/\kappa$ delakoaren unitateak luzerazkoak direlarik, Debye-ren luzera deritzona.

<u>Poisson-Boltzmann-en ekuazioaren integrazioa</u>

Integrazioa egiteko aldagai-aldaketa hau egin daiteke: $\psi = u/r$. Orduan honelaxe geratuko zaigu (24.46) ekuazioa:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = \kappa^2 u \qquad (24.47)$$

Integrazioak, erraz froga daitekeen bezala, hauxe ematen du:

$$u = Ae^{-\kappa r} + Be^{+\kappa r} \tag{24.48}$$

Aldagaia berrartuz:

$$\psi = \frac{Ae^{-\kappa r}}{r} + \frac{Be^{+\kappa r}}{r} \tag{24.49}$$

Integrazio-konstanteak, A eta B, lortu besterik ez dugu. Horretarako baldintza fisikoetara joko dugu.

Hasteko $\psi = 0$ izango da $r \to \infty$ denean. Bigarren ataleko lehenengo terminoa beti izango da zero A konstantearen edozein baliorentzat. Bigarren terminoa, berriz, bakarrik $B = 0$ denean. Beraz $B = 0$ onartu behar.

(24.49) ekuazioa, beraz, honelaxe geratuko zaigu:

$$\psi = \frac{Ae^{-\kappa r}}{r} \tag{24.50}$$

Beste integrazio-konstantearen balioa ateratzeko beste baldintza fisiko bat jarriko dugu: Indar ionikoa zero denean $\kappa = 0$ izango da; orduan aztertzen ari garen partikula positiboak sortuko duen potentziala hauxe izango da:

$$\psi = \frac{z_+ e}{\varepsilon r} \tag{24.51}$$

Une horretan (24.50) ekuazioa ere era honetan geratuko zaigu: $\psi = A/r$. Berdinduz, integrazio-konstantearen balioa lortuko dugu. Alegia: $A = z_+ e/\varepsilon$. Potentziala, azkenik, honela idatzi ahal izango dugu:

$$\psi = \frac{z_+ e}{\varepsilon r} e^{-\kappa r} \tag{24.52}$$

Esponentziala desarroilatu ondoren, berriz:

$$\psi = \frac{z_+ e}{\varepsilon r}(1 - \kappa r) = \frac{z_+ e}{\varepsilon r} - \frac{z_+ e}{\varepsilon}\kappa \qquad (24.53)$$

Potentziala sortzen duen partikulak a erradioa duela ematen badugu, partikularen gainazalean potentzial hau edukiko dugu:

$$\psi_a = \frac{z_+ e}{\varepsilon a} - \frac{z_+ e}{\varepsilon}\kappa \qquad (24.54)$$

Bestalde, dakigunez, partikulak duen karga positiboa dena oso-osorik gainazalean dago. Karga hori sortzeko egin behar izan den lana espresio honen bidez kalkulatuko dugu:

$$W_+ = \int_0^q \psi_a dq \qquad (24.55)$$

Ordezkatuz eta integratuz:

$$W_+ = \int_0^{z_+}\left(\frac{z_+ e^2}{\varepsilon a} - \frac{z_+ e^2}{\varepsilon}\kappa\right)dz_+ = \frac{(z_+ e)^2}{2\varepsilon a} - \frac{(z_+ e)^2}{2\varepsilon}\kappa \qquad (24.56)$$

Azkenengo ataleko lehenengo terminoa partikula kargatzeko behar den lana da, inguruan beste ioirik ez dagoenean, hots, $\kappa = 0$ denean. Bigarren terminoak elkarrekintzek, partikularen karga eratzerakoan, lan elektrikoan duten eragina erakusten du.

Egin dezagun orain tartetxo bat nola idatz daitekeen solutuen potentzial kimikoa ikusteko. Ez-elektrolitozko disoluzio idealetan edo disoluzio erreal oso diluituetan honelaxe idatz daiteke solutuen potentzial kimikoa molalitatearen funtzioan:

$$\mu_2 = \mu_2^\phi + RT \ln m_2 \qquad (24.57)$$

Elektrolitozko disoluzio diluituetan, berriz:

$$\mu_2 = \mu_2^{\phi} + RT \ln m_2 + \nu RT \ln \gamma_{\pm} \qquad (24.58)$$

kontutan hartuz: $\mu_2^{\phi} = \mu_2^0 + RT \ln\left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}\right)$

(24.57) eta (24.58) ekuazioen arteko ezberdintasuna $\nu RT \ln \gamma_{\pm}$ terminoan dago eta nola, bestalde, disoluzioen arteko ezberdintasun bakarra, Debye-Hückel-en teoriaren arabera, ioien arteko elkarrekintzetan dagoen, $\nu RT \ln \gamma_{\pm}$ delakoa elkarrekintzen ondorioa izango da. Honen unitateak energia/mol direnez eta (24.56) ekuaziokoak energia/molekula, dimentsionatzeko Avogadro-ren zenbakia erabil daiteke:

$$\frac{\nu RT}{N_A} \ln \gamma_{\pm} = \nu kT \ln \gamma_{\pm} \qquad (24.59)$$

Berdinduz (24.56) ekuazioko bigarren ataleko bigarren terminoarekin, ahazteke hau partikula positibo batentzat lortuta dagoela eta bestea batazbesteko balioa dela:

$$kT \ln \gamma_+ = -\frac{(z_+ e)^2}{2\varepsilon} \kappa \qquad (24.60)$$

Partikula negatibo batentzat, antzera:

$$kT \ln \gamma_- = -\frac{(z_- e)^2}{2\varepsilon} \kappa \qquad (24.61)$$

(24.13) ekuazioan logaritmoak hartuz gero:

$$\nu \ln \gamma_{\pm} = \nu_+ \ln \gamma_+ + \nu_- \ln \gamma_- \qquad (24.62)$$

Ordezkatuz (24.61) eta (24.62) ekuazioak:

$$\nu \ln \gamma_{\pm} = -\frac{e^2 \kappa}{2\varepsilon kT}\left(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2\right) \qquad (24.63)$$

Bigarren atalean parentesi artean dagoenari beste era matematiko bat eman dakioke, horretarako disoluzioa bere osotasunean neutroa dela onartuz:

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0 \qquad (24.64)$$

z_+ delakoaz biderkatuz: $\nu_- z_+^2 + \nu_- z_+ z_- = 0$

z_- delakoaz biderkatuz: $\nu_+ z_+ z_- + \nu_- z_-^2 = 0$

Batuketa eginez eta ordenatuz:

$$\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 = -(\nu_+ + \nu_-) z_+ z_- = -\nu z_+ z_- \qquad (24.65)$$

(24.63) ekuazioan ordezkatuz eta κ-aren definizioa berrartuz:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{N_A^2 e^3 \pi^{1/2} \rho_0^{1/2}}{2.1000^{1/2}} \left(\frac{2}{\varepsilon R T} \right)^{3/2} z_+ z_- I^{1/2} \qquad (24.66)$$

Bigarren atala konstantez josita dago, disolbatzailea ura dela onartzen badugu. Hau, bestalde, oso disobatzaile erabilia da disoluzio elektrolitikoetan. Konstanteok kontutan hartuz gero eta 25°C-tan lan egiten dela joz, Debye-Hückel-en ekuazioa lortzen dugu:

$$\log \gamma_{\pm} = 0{,}5092 \; z_+ z_- I^{1/2} \qquad (24.67)$$

24.5.- Orekak ioi-disoluzioetan

Debye-Hückel-en teoriaren arabera balio negatiboa dugu ln $\gamma_{\pm}$ delakoarentzat eta honek batazbesteko aktibitate-koefiziente ionikoa bat baino txikiagoa izatea dakar ondorio. Ohar hau eman ondoren ekin diezaiogun hona ekarri gaituen gaiari: Orekak ioi--disoluzioetan.

Horretarako azter dezagun zer gertatzen den azido ahula, HA delakoa orokorki adierazita, uretan jartzen dugunean. Dakigunez, oreka hau edukiko dugu:

$$HA \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} H^+ + A^-$$

Oreka-konstantea aktibitateen funtzioan hauxe izango da:

$$K = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} \qquad (24.68)$$

Ioien aktibitateen definizioa emana dugu jadanik. Hemen erabiliz eta ordezkatuz:

$$K = \frac{\gamma_{H^+}\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \frac{m_{H^+} m_{A^-}}{m_{HA}} = \frac{\gamma_{\pm}^2}{\gamma_{HA}} \frac{m_{H^+} m_{A^-}}{m_{HA}} \qquad (24.69)$$

Hona iristeko aski ezaguna den elektrolitoaren batazbesteko aktibitate-koefiziente ionikoaren definizioa erabili dugu. Azidoaren molalitate totala m bada eta disoziazio-maila α, orduan:

$$m_{H^+} = \alpha m \qquad m_{A^-} = \alpha m \qquad \text{eta} \quad m_{HA} = (1-\alpha)m$$

Eta:

$$K = \frac{\gamma_{\pm}^2 \alpha^2 m}{\gamma_{HA}(1-\alpha)} \qquad (24.70)$$

Disoluzioa oso diluitua bada $\gamma_{HA} = 1$ edukiko dugu, HA kargarik gabeko espeziea delako. Bestalde, azidoa ahula bada $1 - \alpha \approx 1$ izango da. (24.70) ekuazioa honelaxe geratuko zaigu, orduan:

$$\alpha = \left(\frac{K}{m}\right)^{1/2} \frac{1}{\gamma_{\pm}} \qquad (24.71)$$

Elkarrekintza ionikorik ez dagoela suposatuz batazbesteko aktibitate-koefiziente ionikoa unitatea izango da eta disoziazio maila, orain α_0 adieraziko duguna, hauxe:

$$\alpha_0 = \left(\frac{K}{m}\right)^{1/2} \qquad (24.72)$$

Azken bi ekuazioak zatikatuz:

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{\gamma_{\pm}} \qquad (24.73)$$

Debye-Hückel-en muga-legearen arabera $\gamma_{\pm} < 1$; beraz elkarrekintzak daudenean lortzen den disoziazio-maila handiagoa da elkarrekintzarik ez dagoenean baino. Ioien egonkortzeak, beste ioi batzuk eransterakoan, eraman egiten du oreka ioi gehiago sortzearen aldera, hau da handiagoa egiten du azidoaren disoziazioa. Elektrolito inertearen eransteak, beraz, eragin handia du disoziazio-mailan eta efektu honi gatz-efektua esaten zaio.

Azter dezagun orain elektrolito inerteak gatz disolbaezinetan eduki dezakeen eragina. Eman dezagun horretarako zilar kloruroa dugula. Dakigunez oreka hau dago disolbatu gabeko solido eta disolbatutako ioien artean:

$$AgCl(s) \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

Disolbagarritasun-biderkadura, berriz:

$$K_s = a_{Ag^+} a_{cl^-} = (\gamma_+ m_+)(\gamma_- m_-) \qquad (24.74)$$

Disolbagarritasuna, mol solutu kilogramo ur, s dela ematen badugu, $m_+=s$ eta $m_-=s$ izango dira eta:

$$K_s = \gamma_{\pm}^2 s^2 \qquad (24.75)$$

Hemen, gorago bezala, batazbesteko aktibitate-koefiziente ionikoa erabili dugu.

Elkarrekintzarik gabeko disolbagarritasuna s_0 bada, lehen bezala, erraz irits gaitezke espresio honetara:

$$s = \frac{s_0}{\gamma_{\pm}} \tag{24.76}$$

Berriz ere frogatuta geratzen da disolbagarritasuna handiagoa egiten dela disoluzioari elektrolito inertea eransten zaionean eta eragina handiagoa dela zenbat eta elektrolitoaren kantitatea handiagoa izan. Efektu honi ere gatz-efektoa esaten zaio.

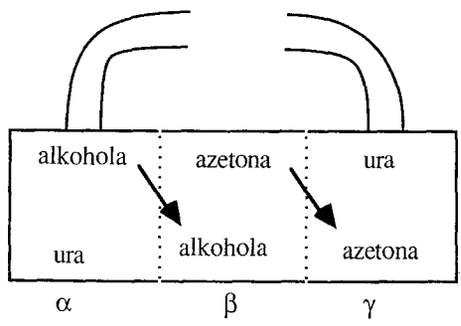
25. ELEKTROKIMIKA: ZELULAK. NERNST-EN EKUAZIOA

25.1.- Sarrera

Nola kimiko-fisikoak sarri ikusi ohi dituen eta erabil pila edo zelula galbaniarrak, erraz iritsi daiteke ondorio faltsu honetara, alegia, pilak beti nahi eta nahi ez erreakzio kimikoekin eta hauek sortzen dituzten korronte elektrikoekin erlazionatuta daudela. Ikuspegi hau, ordea, oso ikuspegi mugatua da, Guggenheim-ek pila kimiko huts moduan emandako adibidea ikusi besterik ez dugula. Eman dezagun 25.1 irudian ikus daitekeen zelula. Hau, garbi dagoenez, hiru gela edo zatitan banatuta dago. Batean (α gela) alkohola eta ura daude, bestean (β) azetona eta alkohola eta hirugarrenean (γ) ura eta azetona. Eman dezagun, era berean, α eta β separatzen dituen pareta erdiiragazkorra dela eta alkoholari bakarrik uzten diola pasatzen batetik bestera; β eta γ separatzen dituen pareta, ostera, azetonarekiko iragazkorra izango da bakarrik. Behin behar diren gauzak ipini eta gero sistema orekara iritsi dela emango dugu. Orduan baldintza hauek beteko dira, gauza ezaguna den legez:

$$\mu^{\alpha}_{\text{alkohola}} = \mu^{\beta}_{\text{alkohola}} \qquad \mu^{\beta}_{\text{alkohola}} = \mu^{\gamma}_{\text{alkohola}}$$

Jeneralean, bestalde, α gelan dagoen ura ez da orekan egongo γ gelan dagoen urarekin eta uraren potentzial kimikoak gela bietan diferenteak izango dira. Bi gela hauek



25.1 irudia. Pila batez eman daitekeen eskemarik orokorrena.

urarekiko iragazkorra den pareta batez elkartzen baditugu, zelula funtzionatzen hasiko litzateke: Ura α gelatik γ gelara (edo alderantziz pasatuko litzateke); honek azetonaren eta alkoholaren kontzentrazio-aldaketa ekarriko luke ondorio eta potentzial kimikoen aldaketa. Alkoholaren eta azetonaren potentzial kimikoen berdintzak (gorago idatzitakoak) apurtu egingo lirateke, alkoholaren eta azetonaren masatransferentzia gertatuz.

Goazen orain 25.2 irudian ageri den zelula aztertzera. Bertan hidrogenoz asetutako platinozko elektrodoa eta zinkazko amalgama ditugu, zink sulfatozko eta azido sulfurikozko ur-disoluzio batek elkartuak. Zn^{2+} ioia α eta β faseetan dagoen osagaia denez eta orekan gainera, potentzial kimiko berdina edukiko du fase bietan:

$$\mu^{\alpha}_{Zn^{+2}} = \mu^{\beta}_{Zn^{+2}}$$

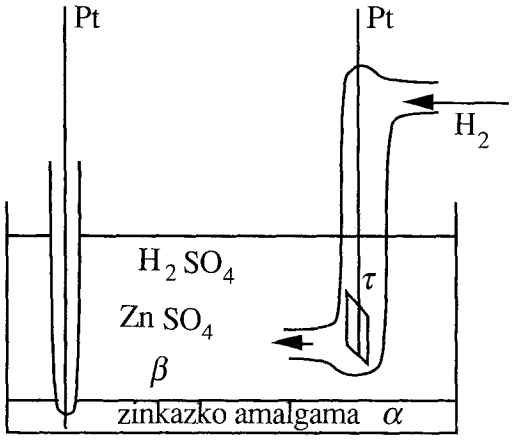
Era berean H^{+} β eta γ faseetan dagoen osagaia da eta orain ere orekan dagoela esan daiteke. Beraz:

$$\mu^{\beta}_{H^{+}} = \mu^{\gamma}_{H^{+}}$$

Bestalde α eta γ faseetan dagoen beste espezie bat elektroia da, baina nola batetik bestera ezin pasa daitekeen, ez dagoela oreka esan daiteke, hots:

$$\mu^{\alpha}_{e^{-}} \neq \mu^{\gamma}_{e^{-}}$$

Bakarrik lotura metalikoren bat dagoenean gerta daiteke elektroi-transferentzia α fasetik γ fasera (edo alderantziz). Beraz, elektrokimikaren kontzeptuak, gaur egun erabiltzen den moduan, *elektrodoak* egotea eskatzen du, disoluzioetan sartuta eta *zirkuitu* batek elkartuta. Multzo honek zelula elktrokimikoa deritzona eratzen du. Zelula elektrokimiko honetan korronte elektrikoa sortzen duena erreakzio kimikoa bada, orduan zelulari *zelula galbaniarra* edo *pila galbaniarra* deritzo. Korronte elektriko batek erreakzio kimikoa sortzen badu, ostera, zelula elektrokimikoari *kuba elektrolitikoa* edo *zelula elektrolitikoa* esaten zaio.



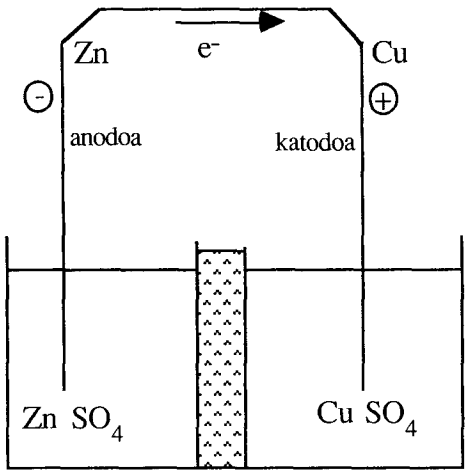
25.2 irudia Zelula elektrokimikoa.

Hala bada, gorago esan dugun bezala, nola elketrokimikak erreakzio kimikoek ematen dituzten korronte elektrikoak edo, alderantziz, hauek sortzen dituzten erreakzio kimikoak aztertzen dituen, prozesu hauen ikerketa, erreakzio kimiko arrunten antzera, bi ikuspuntutatik egin daiteke: Termodinamikoki edo zinetikoki. Zelula galbaniarrak, nola orekazko potentzial-diferentziak ematen dituzten, Termodinamikaren laguntzaz azter daitezke; zelula elektrolitikoak, ostera, prozesu itzulezinak ohi dira eta zinetikoki aztertu beharra daude.

25.2.- Hitzarmenak

Zelula galbaniarren azterketan bi gauza daude batez ere determinatu beharrekoak: Zelularen indar elektroeragilea eta hau sortzen duen erreakzioa (erredox erreakzioa, konkretoki). Hitzarmenak finkatzeko begira diezaiogun 25. 3 irudiko Daniell zelula galbaniarrari. Zelula, ikusten denez, zinkazko elektrodo batez, $ZnSO_4$-zko disoluziotan sartua, eta kobrezko beste elektrodo batez, hau $CuSO_4$-zko disoluziotan sartua, osatuta dago. Elektrodo bakoitza, disoluzio eta guztiz, erdielementoa da. Erdielementoak kasu honetan pareta batez, disoluzioei nahasten uzten ez diena, aldenduta daude, baina elektrikoki kontaktoan mantentzen dituena. Elektrodo biak elkartzen direnean korronte elektrikoa doa batetik bestera, amperemetroa jarriz froga daitekeen bezala. Indar elektroeragilea sortzen duen erreakzioa hauxe da:

$$Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$$



25.3 irudia Daniell zelula galbaniarra, zinkazko eta kobrezko elektrodoez eratua.

Erdielementoetan, berriz, honelaxe daude banatuta erreakzioak:

Batean: $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2\,e^-$

Bestean: $Cu^{+2} + 2\,e^- \rightarrow Cu$

Ikusten den bezala, oxidazioa gertatzen den elektrodoan elektroiak askatzen dira; beraz, elektodo hau negatiboa izango da. *Oxidazioa* gertatzen delako *anodoa* deritzo eta bertara disoluziotan dauden *anioiak* abiatuko dira, korronte elektrikoa mantendu ahal izateko. Beraz, beste modu batera, anioiak doazen elektrodoari anodoa deritzo.

Kobrezko elektrodoan, bestalde, erredukzioa gertatzen da eta bertara beste elektrodotik datozen elektroiak joango dira. Elektrodo honi, *erredukzioa* gertatzen delako, *katodoa* deritzo eta bertara disoluziotako *katioiak* joango dira.

Zelula galbaniarraren indar elektroeragilea (i.e.e.) honelaxe dator definituta:

$$E = E_{\text{eskuinekoa}} - E_{\text{ezkerrekoa}}$$

Hau da, eskuin aldeko elektrodoaren potentziala ken ezker aldeko elektrodoaren potentziala.

Irduikatutako Daniell pila honelaxe adieraziko da eskematikoki:

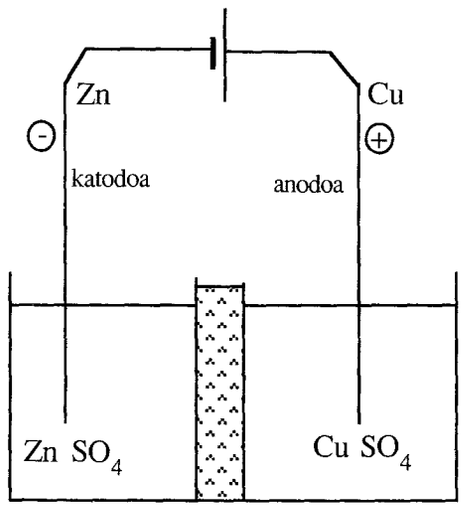
$$Zn/Zn^{+2}// Cu^{+2} /Cu$$

Eta ioien aktibitatea edo, adierazi nahi denean, honelaxe:

$$Zn / Zn^{+2}\left(a_{Zn^{+2}}\right) / /Cu^{+2}\left(a_{Cu^{+2}}\right) / Cu$$

Zelula galbaniarraren elektrodoak irudikatzeko ordena, berarentzat idatzi den erredox erreakzioa eta eman den eskemaren ordena ez dira aldatu behar, hirurek gauza bera adierazten baitute.

Ikertzen ari garen Daniell pilari sor dezakeen baino i.e.e. handiagoa ematen badiogu kontra, orduan zelula elektrolitikoa dugu eta aldatu egiten da elektrodoen prozesua. Zinka katodo bihurtzen da (negatiboa segituz) bertan erredukzioa gertatzen delako eta bertara katioiak joango direlako; kobrea, berriz, anodoa (positiboa) izango da anioiak doazelako bertara eta hor oxidazioa gertatzen delako.Ikus 25.4 irudia.



25.4 irudia. Zelula elektrolitikoa

25.3.- Zelula itzulgarriak eta itzulezinak

Zelula galbaniarrei termodinamika aplikatu ahal izateko, nahi eta ezkoa da zelulok itzulgarriki funtzionatzea, dakigun legez Termodinamikak itzulgarriki gertatzen diren fenomenoak bakarrik azter ditzake eta. Zelula galbaniar batek itzulgarriki funtziona dezan bi baldintza hauek bete behar ditu:

a) *Zelulako erreakzioa inbertitu egiten da korrontearen norantza aldatzerakoan.*

a) *Korrontearen norantza inbertitzeko behar den potentzial-diferentziak zelularen indar elektroeragileak baino infinitesimalki handiagoa izan behar du.*

Baldintza hauek betetzen ez badira zelulak itzulezinki funtzionatzen duela esango da eta ezingo da termodinamikoki ikertu. Hau argitu nahian bi moeta zelulak ikusiko ditugu.

Gorago aipatutako Daniell zelula har dezagun zelula itzulgarrien adibidetzat:

$Zn/Zn^{+2}// Cu^{+2} /Cu$

Zelula galbaniar batek bezala funtzionatzen badu hauxe izango dira gertatuko diren erreakzioak:

Anodoan (elektrodo negatiboan) oxidazioa : $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2\,e^-$

Katodoan (elektrodo positiboan) erredukzioa: $Cu^{+2} + 2\,e^- \rightarrow Cu$

Erreakzio osoa: $Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$

Zelularen i.e.e. baino handixeago den potentzial-diferentzia ezartzen badugu, korrontearen norantza inbertitu egiten da eta orduan zelula elektrolitikoa daukagu eta erreakzioak hauxek:

Katodoan (elektrodo negatiboan) erredukzioa: $Zn^{+2} + 2\,e^- \rightarrow Zn$

Anodoan (elektrodo positiboan) oxidazioa: $Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2\,e^-$

Erreakzio osoa: $Zn^{+2} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{+2}$

Kontutan hartu beharrekoa da kanpo-indar elektroeragile handiagoa sartzerakoan, elektrodo negatiboan erredukzioa gertatu behar dela eta erdielemento horretan erreduzi daitekeen bakarra, baldintza arruntetan, zinka dela; sulfato ioia erreuzituko balitz, adibidez, zelula hori ez litzateke itzulgarria izango. Beste horrenbeste esan daiteke elektrodo positiboaren gainean: Hemen oxidazioa gertatu behar da eta baldintza arruntetan oxida daitekeen bakarra Cu^{+2} da. Daniell pila honek, beraz, itzulgarriki funtzionatzen du.

Zelula itzulezinen eredu beste hau jar daiteke:

$Zn/H_2SO_4/Ag$

Zelula galbaniar moduan funtzionatzen duenean erreakzioak hauexek izango dira:

Anodoan (elektrodo negatiboan) oxidazioa: $Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$

Katodoan (elektrodo positiboan) erredukzioa: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Ez anodoan gerta daiteke beste oxidaziorik (protoiena adibidez), ez katodoan beste erredukziorik (zilar metalikoarena, adibidez).

Zelula galbaniar honetan gertatzen den erreakzio osoa, beraz, hauxe izango da:

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_2$$

Korronte elektrikoaren norantza aldatuz gero erreakzio hauek edukiko ditugu:

Anodoan (elektrodo positiboan) oxidazioa: $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$

Katodoan (elektrodo negatiboan) erredukzioa: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Erreakzioa osoa: $2H^+ + Ag \rightarrow Ag^+ + H_2$

Lehen bezala elektrodo positiboan ezin da beste oxidaziorik gertatu zilar metalikoarena izan ezik. Beste horrenbeste esan daiteke elektrodo negatiboan gertatzen den erredukzioaren gainean, zink metalikoa ezin baita erreduzitu. Ikusten den bezala erreakzioa ez da inbertitu kasu honetan: zelula galbaniar hau itzulezina da.

25.4.- Indar elektroeragilearen (i.e.e.) zeinuarekiko hitzarmena

Erreakzio kimiko batek, ikusi dugunez, indar elektroeragilea (i.e.e.) sor dezake. Indar elektroeragile honen kontra beste bat, magnitude berdinekoa eta zeinu kontrakoa, jartzen bada, erreakzio geratzera eta dena irits daiteke eta, are gehiago, erreakzioa alderantziz gerta daiteke zelula itzulgarria bada eta ipinitako potentziala handiagoa bada. Indar elektroeragilearen zeinuak, orduan, sistemaren joera adierazten du. Bestalde, Gibbs-en energia askea ere gauza bera adierazten du: ΔG delakoa positiboa denean, aztertzen ari garen erreakzioa ez da gertatuko (edo alderantziz jazoko da) eta negatiboa denean, berriz, prozesua berezkoa izango da.

Ikus dezagun orain nola erlaziona Gibbs-en energia askearen aldaketa hau zelula galbaniarretan zelularen indar elektroeragilearekin. Horretarako gogora dezagun (13.23) ekuazioa:

$$dG_{P,T} = - d'W_{\text{ez-espantsiboa}} \qquad (25.1)$$

Ekuazio hau prozesu itzulgarrientzat lortu genuen presio eta tenperatura konstantean. Zelula galbaniarretan lan ez-espantsiboa lan elektrikoa da bakarrik eta lan elektriko hori elektroiak elektrodo batetik bestera garraiatzeko egiten den lana da. Ekibalente bat elektroi garraiatzerakoan eramaten den karga elektrikoa 96500 C dira, hots, Faraday bat (sinboloa: F). Elektrika-kantitate hori garraiatzeko egin behar den lana, bestalde, FE izango da, E zelularen indar elektroeragilea delarik. Nola oxidazio edo erredukzio prozesuan n ekibalente-kopuru garraiatzen den, lan elektrikoa edo berdin dena lan ez-epantsiboa hauxe izango da:

$$W_{\text{ez-espantsiboa}} = n\,F\,E \qquad (25.2)$$

(25.1) ekuazio integratura eramanez gero:

$$\Delta G_{P,T} = - n F E \qquad (25.3)$$

Gibbs-en energia askearekiko geneukan hitzarmena indar elektroeragileari heda dakioke orain:

$\Delta G < 0$ izan dadin $E > 0$ izan behar.

$\Delta G >$ " " $E < 0$ " "

Beraz, zelula galbaniar baten indar elektroeragilea positiboa bada, pilari dagokion erreakzioa gertatuko da. Bestela alderantzizko erreakzioa gertatuko da.

Eman dezagun adibide moduan zelula hau: $Sn/Sn^{+2}//Zn^{+2}/Zn$. Idatzita dagoen moduan dagokion erreakzioa hauxe izango da:

$$Sn + Zn^{+2} \rightarrow Sn^{+2} + Zn$$

Eta dagokion indar elektroeragilea hauxe:

$$E = E_{\text{eskuinekoa}} - E_{\text{ezkerrekoa}} = -0{,}762 - (-0{,}140) = -0{,}622\ V$$

Zelula galbaniar horretan, beraz, ez da gertatuko idatzitako erreakzioa, alderantzizkoa baizik:

$$Sn^{+2} + Zn \rightarrow Sn + Zn^{+2}$$

Eta zelula galbaniarra honelaxe idatzi beharko da:

$$Zn/Zn^{+2}//Sn^{+2}/Sn$$

Zinka oxidatzen delarik eta estainoa erreduzitu.

25.5.- Indar elektroeragilearen aldaketa tenperaturekin

Zelula galbaniarraren i.e.e. Gibbs-en energia askearekin erlazionatuta dago (25.3) ekuazioaren bidez. Tenperaturarekiko deribatuz:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = -nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \qquad (25.4)$$

Baina bestalde ezaguna dugu espresio hau:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \qquad (25.5)$$

Biak berdinduz:

$$\Delta S = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \qquad (25.6)$$

Honek aukera ematen digu prozesuan gertatzen den entropia-aldaketa kalkulatzeko, indar elektroeragilea zenbait tenperaturatan neurtu besterik ez dugularik.

Espresio honetatik, berriz:

$$\Delta H = \Delta G + T\,\Delta\,S \qquad (25.7)$$

Prozesuari dagokion entalpia aldaketa kalkula daiteke:

$$\Delta H = -nFE + nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \qquad (25.8)$$

Indar elektroeragilearen neurrietatik magnitude termodinamiko inportanteenak lortzen dira.

25.6.- Indar elektroeragilearen aldaketa kontzentrazioarekin

Indar elektroeragilearen aldaketa kontzentrazioarekin elektrokimikako espresiorik inportanteenetariko bat da. Edozein pilatan erreakzio kimiko bat gertatzen da, generalean honelaxe idatz daitekeena:

$$\nu_A A + \nu_B B + \ldots\ldots \rightarrow \nu_L L + \nu_M M + \ldots\ldots\ldots$$

Dagokion Gibbs-en energia askearen aldaketa hauxe da:

$$\Delta G = \nu_L \mu_L + \nu_M \mu_M + \ldots. - (\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B + \ldots\ldots) \quad (25.9)$$

Bai produktuak, bai erreaktiboak disoluziotan daudenez eta disoluzio errealak direla onartuz:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A \quad (25.10)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_B \quad (25.11)$$

.....

(25.9) ekuazioan ordezkatuz:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \left(\mu_i^0 + RT \ln a_i\right) = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i \quad (25.12)$$

Era laburrean idatziz:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (25.13)$$

ΔG^0 produktu eta erreaktibo guztiak egoera standardean baleude izango litzatekeen energia askearen aldaketa izanik. Badakigu, gainera $\Delta G = - n F E$ dela.

Analogiaz: $\Delta G^0 = - n F E_0$. Hemen potentzial normala definitu dugu: E_0 Ordezkatuz Nernst-en ekuazioa dugu:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M} \ldots}{a_A^{\nu_A} a_A^{\nu_A} \ldots} \qquad (25.14)$$

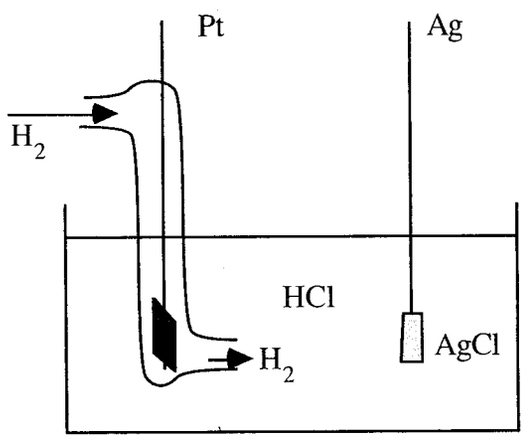
Bigarren ataleko bigarren terminoan zenbait konstante daude. 25^0C-tan lan egiten denean eta logaritmo hamartarrak hartuz nepertarren ordez, askoz ezagunagoa den Nernst-en ekuazioaren beste forma bat lortzen dugu:

$$E = E_0 - \frac{0,05914}{n} \log \frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M} \ldots}{a_A^{\nu_A} a_A^{\nu_A} \ldots} \qquad (25.15)$$

Ikus dezagun nola idatz Nernst-en ekuazioa kasu konkreto honetan:

Pt,H_2 (1 atm)/HCl (m)/$AgCl(s)$/Ag

Zelula galbaniar hau (25.5) irudian marraztu da.



25.5 irudia.

Bi erreakzio hauek suposatzen ditu zelula horrek:

Ezker aldean oxidazioa: $(1/2)\, H_2\,(g) \rightarrow H^+ + e^-$

Eskuin aldean erredukzioa: $AgCl(s) + e^- \rightarrow Cl^- + Ag(s)$

Denetara: $(1/2)\, H_2\,(g) + AgCl(s) \rightarrow H^+ + Cl^- + Ag(s)$

Nernst-en ekuazioa honelaxe idatziko da:

$$E = E_0 - \frac{0,05914}{1}\log\frac{a_{H^+}a_{Cl^-}a_{Ag(s)}}{f_{H_2}^{1/2}a_{AgCl(s)}} = E_0 - 0,05914\log\ a_{H^+}a_{Cl^-} \quad (25.16)$$

Zilar metaliko solido , zilar kloruro solido eta hidrogenoaren (hau 1 atm-tako presiopean) aktibitateak (solidoen kasuan) eta iheskortasuna (hidrogenoaren kasuan) unitatea dira dakigun legez.

25.7.- Nola lor potentzial normalak i.e.e.-etatik abiatuz

Eman dezagun aurreko galderan emandako zelula galbaniarren potentzial normala lortu nahi dugula. Horretarako gorago lortutako (25.16) espresioari zenbait aldaketa ezarriko dizkiogu. Lehenbizi, badakigu aktibitateak molalitateen funtzioan jar daitezkeela:

$$a_{H^+} = m_{H^+}\gamma_{H^+} \qquad \text{eta} \qquad a_{Cl^-} = m_{Cl^-}\gamma_{Cl^-}$$

Kontutan izanda, gainera:

$$m_{H^+}m_{Cl^-} = m^2 \qquad \text{eta} \qquad \gamma_{H^+}\gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm}^2$$

Ordezkatuz eta ordenatuz:

$$E + \frac{2 \bullet 0,05914}{1}\ln m - E_0 = \frac{2 \bullet 0,05914}{1}\ln\gamma_{\pm} \quad (25.17)$$

Debye-Hückel-en teoriaren arabera eta indar ionikoa hauxe dela kontutan hartuz:

$$I = \frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2 = \frac{1}{2}\left(m_{H^+}z_{H^+}^2 + m_{Cl^-}z_{Cl^-}^2\right) = m \quad (25.18)$$

Ordezkatu besterik ez dugu honetara iristeko:

$$E + 2x0,05914\ln m - E_0 = -2x0,05914Am^{1/2} \quad (25.19)$$

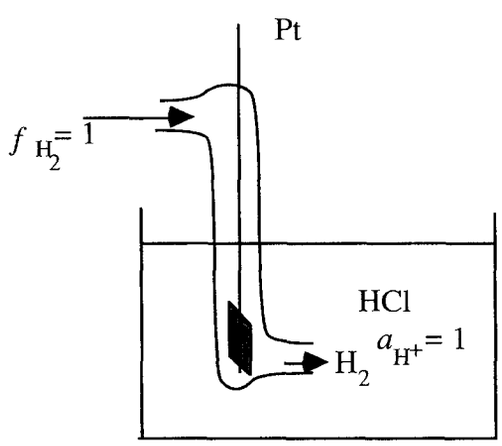
Indar elektroeragileak neurtuz tenperatura konstantean baina molalitate diferenteetan, batek ekuazioaren lehenengo atala irudika dezake $m^{1/2}$ delakoaren aurrean eta ordenatutik E_0 atera.

25.8.- Elektrodo-potentzial normalak

Oraindaino behinik behin ez da inongo biderik eman elektrodo isolatuen potentzialak neurtzeko eta zelulen i.e.e-a neur daiteke bakarrik, hau da, bi elektrodok osatutako pila galbaniarraren potentziala. Egia da, hala ere, zalantzazkoa dela elektrodo isolatuen potentzialek, aktibitate ionikoen antzera, inongo esanahi termodinamikorik duten. Hala ere erreferentzia potentzial hutsa duen elektrodoa lortuz gero (edo hitzarmenez horrela hartuz gero), elektrodo- potentzialak neurtu ahal izango dira. Potentzial hutsa duen elektrodoa, hitzarmen hutsez, hidrogenozko elektrodo normala da, honelaxe eginiko elektrodoa, alegia: *Atmosfera batetako presiopean dagoen hidrogeno molekularra, metal inerte batek, platinoa adibidez, absorbatua, protoien aktibitatea 1 balioa duen disoluzio batekin kontaktuan* (ikus 25. irudia). Bere ikurra hauxe delarik:

$$Pt, H_2\left(f_{H_2} = 1\ atm\right) / H^+\left(a_{H^+} = 1\right)$$

Hidrogenozko elektrodo normalaren potentziala hutsa da tenperatura guztietan eta elektrodo honekiko neurtutako elektrodoen potentzialak hura dutela oinarria esaten da.



25.6 irudia. Hidrogenozko elektrodo normala

Edozein elektrodoren potentziala neurtu nahi dugunean, zelula galbaniarra egingo dugu hidrogenozko elektrodo normalarekin, hau, irudikatzeko unean, beti ezker aldean jarriz. Honelako neurketa baten aurrean bi arazo ditugu:

1.- Zein den zelula galbaniar horren i.e.e., horren balioa elektrodoaren balioa izango baita.
2.- Zein zeinu jarri i.e.e. horri.

Lehenengoarekin hasiz, arazoa erraz gainditzen da boltimetro batez erraz neurtzen baita zelularen i.e.e.-a.

Bigarrenari aurre emateko amperemetroa jarriko dugu bi elektrodoen arten, baina ez intentsitatea jakiteko, honen norantza jakiteko baizik. Horrela: Ikusten badugu elektroiak ezker aldera doazela (hidrogenozko elektrodo aldera), hidrogenozko elektrodoan erredukzioa gertatzen ari dela esango dugu, hidrogenozko elektrodoa katodoa dela, positiboa dela. Beste elektrodoa, ostera, anodoa da, negatiboa eta bertan oxidazioa gertatzen da. Hau gertatzen denean neurtutako indar elektroeragileari zeinu negatiboa jarriko diogu eta elektrodo-potentziala negatiboa izango da.

Elektroiak, ostera, eskuin aldera doazela ikusten bada, hidrogenozko elektrodoa negatiboa izango da, elektroi-iturri eta bertan oxidazioa gertatuko da. Beste elektrodoa positiboa izango da eta ondorioz bere potentziala positiboa dela esango da.

25.9.- Elektrodo-moetak

a) Metalezko elektrodoa

Metala honen ioiak dituen disoluziotan sartzen da. Zinka zink sulfatozko disoluziotan, adibidez, edo zilarra zilar nitratozko disoluziotan, kobrea kobre sulfatozko disoluziotan, etab. Oro har M metala M^{+z} ioiak dituen disoluziotan sartua. Elektrodo honen potentzial normala E_0 bada honelaxe idatziko da Nernst-en ekuazioa:

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{M^{+z}}}$$

Elektrodoko erreakzioa, berriz, beste hau: $M^{+z} + z\,e^- \rightarrow M$

b) Amalgamazko elektrodoak

Kasu askotan elektrodo moduan metal amalgamatua erabili ohi da, sodioaren, potasioaren edo kaltzioaren kasuetan, adibidez, oso aktiboak direlako bestela uretan. Gertatzen den erreakzioa hauxe da:

$$M^{+z}\left(a_{M^{+z}}\right) + ze^- \rightarrow M(a_M)$$

Metala amalgamatua dagoenez, bere aktibitatea ez da batekoa izango. Nernst-en ekuazioa honelaxe geratuko da:

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_M}{a_{M^{+z}}}$$

c) Gasezko elektrodoak

Jadanik ikusia dugu hidrogenozko elektrodoa eta horixe da, hain zuzen, gasezko elektrodoa. Klorozko elektrodoak izan daitezke, etab.

Hidrogenoaren kasuan erreakzioa hauxe izango da:

$$H^+ + 1\,e^- \rightarrow (1/2)\,H_2\,(g)$$

Nernst-en ekuazioa:

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF}\ln\frac{f_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}}$$

f hidrogenoaren iheskortasuna izanik egoera gaseosoan.

Kloroaren kasuan, hona hemen erreakzioa eta Nernst-en ekuazioa:

$$\frac{1}{2}Cl_2 + 1e^- \rightarrow Cl^-$$

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{f_{Cl_2}^{1/2}}$$

d) Ez-metala/ez-gasa elektrodoa

Iodozko elektrodoa izan daiteke kasua, ez-metala baita eta ez da gasa. Besterik gabe erreakzioa eta dagokion Nernst-en ekuazioa idatziko dugu:

$$I_2 \quad + \quad e^- \quad \rightarrow \quad I^-$$

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{I^-}$$

e) Metala/metalaren gatz disolbaezina

Honez gero aski ezaguna dugu zilarra/zilar klorurozko elektrodoa.

Erreakzioa: $AgCl(s) \quad + \quad e^- \quad \rightarrow \quad Ag(s) \quad + \quad Cl^-$

Nernst – en ekuazioa: $E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$

f) Metala/metalaren oxido disolbaezina

Antimonioa/antimonio(III) oxidozko elektrodoa, adibidez.

Erreakzioa: $Sb_2O_3(s) + 3H_2O + 6e^- \rightarrow 2Sb(s) + 6OH^-$

Nernst – en ekuazioa: $E = E_0 - \frac{RT}{6F} \ln a_{OH^-}$

g) Oxidazio/erredukzio elektrodoa

Elektrodo guztiak dira ozidazio/erreduzio elektrodoak, egia esan. Baina honi horrela esaten bazaio, metal beraren bi era oxidatu azaltzen direlako da. Adibidez:

Erreakzioa: $Fe^{+3} + e^- \rightarrow Fe^{+2}$

Nernst – en ekuazioa: $E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{+2}}}{a_{Fe^{+3}}}$

25.10.- Oreka-konstanteak E_0-tik abiatuz

Galdera honen izenburua alderantziz ere enuntzia zitekeen zalantzarik gabe: *Potentzial normalak erreakzioen oreka-konstanteetatik abiatuz.* Horretarako expresio hauek ditugu:

$\Delta G^0 = - RT \ln K$ eta $\Delta G^0 = - n F E_0$

Beraz: $RT \ln K = n F E_0$ (25.20)

Potentzial normala erraz kalkulatu ahal izango da orduan:

$$E_0 = \frac{RT}{nF} \ln K \qquad (25.21)$$

Edo alderantziz:

$$K = e^{\frac{nF}{RT} E_0} \qquad (25.22)$$

Zenbait adibide jar daitezke honetaz, baina hemen eta orain disolbagarritasun--biderkadura nola lortu azalduko dugu, konkretoki, zilar kloruroarena. Horretarako pila hau egingo genuke:

$$Ag,AgCl(s)/Cl^-(a_{Cl^-}), Ag^+(a_{Ag^+})/Ag$$

Pilaren i.e.e.-a hauxe izango da:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{a_{Ag^+} a_{Cl^-}} \qquad (25.23)$$

Gertatzen den erreakzioa hauxe dela kontuan izanda:

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl(s)$$

eta:

$$E = E_0 = (E_0)a_{Ag^+,Ag} - (E_0)a_{AgCl(s),Ag}$$

Orekan gaudenean $E = 0$ izango da eta aktibitateen biderkadura zilar kloruroaren disolbagarritasun-biderkadura. Beraz:

$$E_0 = \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{K_S} \qquad (25.24)$$

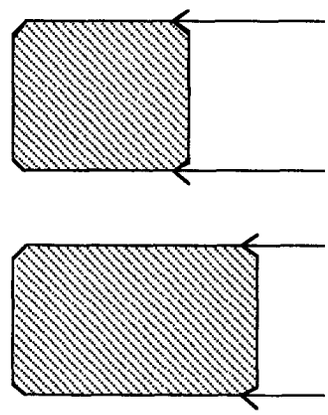
Nola E_0 = 0,7995 - 0,222 = 0,5771 den, disolbagarritasun-biderkadura hauxe izango da:

$$K_S = 1{,}78\text{x}10^{-10}$$

26. GAINAZALEKO FENOMENOAK: KAPILARITATEA

26.1.- Gainazal-energia eta gainazal-tentsioa

Demagun era trinko batez ordenatuta dagoen molekula esferikoz osotutako solidoa dugula. Molekulak U kohesio-energiaz moleko lotuta daudela eman dezagun eta bedi $\varepsilon = U/N_A$ kohesio-energia molekulako. Molekula bakoitza beste hamabirekin lotuta dagoela jotzen badugu, lotura-energia $\varepsilon/12$ izango da. Gainazaleko geruza ere trinkoa bada, gainazaleko molekula batek 9 molekula besterik ez ditu edukiko bere inguruan. Beraz, gainazaleko molekulei dagokien kohesio-energia hauxe izango da: $9\varepsilon/12 = 3\varepsilon/4$. Deskripzio honen arabera zera atera dezakegu, hain zuzen ere, gainazaleko molekula batek energia gutxiago gastatzen duela aldameneko molekulekin elkartzeko; gainazaleko molekulen energia bada, handiagoa izango da edozein barrukorena baino. Barrukaldetik gainazalera molekula bat eramateko energia eman beharko zaio.



26.1.- irudia Jaboizko geruza batek ondo asko erakusten du zer den gainazal-tentsioa.

Eman dezagun, 26.1 irudian ageri den itxurako alanbre batean likido geruza bat (jaboizkoa izan daiteke) hedatzen dela. Geruzaren azalera, hortik abiatuz, dA kantitatean handitzen bada, sistemaren energia handiagoa egiten da $\sigma.dA$ kantitatean, σ gainazal--energia deritzona izanik zentimetroko. Energiaren gehikuntzak alanbrearen mugimendua

eragozten duen indarra dagoela (f) suposatzen du; alanbreak dx bidea egin badu, horretan erabilitako energia $f.dx$ izango da. Biak berdinduz:

$$f.dx = \sigma.dA \qquad (26.1)$$

Gainazalaren gehikuntza hauxe izango da: $dA = 2.l.dx$, kontutan hartuta geruzak bi gainazal dituela, bata goikokaldean eta bestea behekaldean. (26.1) ekuaziotik, orduan, hauxe atera daiteke:

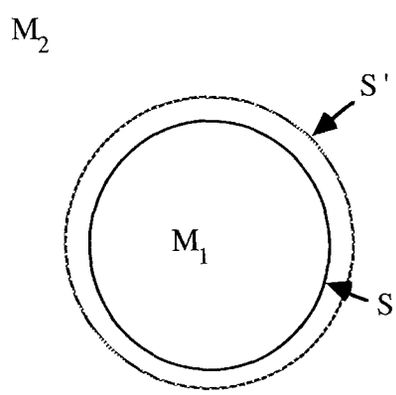
$$\sigma = \frac{f}{2.1} \qquad (26.2)$$

Ikusten den bezala gainazal-tentsioaren unitateak indarra/luzera dira.

26.2.- Formulazio termodinamikoa

Bi fase eta hauen arteko interfasea eman ditzagun. Hiru alderdiz osatuta egongo da sistema osoa: M_1 eta M_2 eta bi hauek separatzen dituen S interfasea. Lehenengo biek sistemaren bolumen osoa betetzen dute, ez baitu interfaseak bolumenik. Interfasea S' posizio berrira itzulgarriki pasatzen dela onartzen badugu (ikus 26.2 irudia), hona hemen Lehenengo Printzipioaren espresioak hiru azpisistemarentzat:

M_1 delakoarentzat:	$dU_1 = T\,dS_1 - p_1\,dV_1$	(26.3)
M_2 delakoarentzat:	$dU_2 = T\,dS_2 - p_2\,dV_2$	(26.4)
Interfasearentzat:	$dU_S = T\,dS_S + \sigma\,dA$	(26.5)



26.2.- irudia Bi fase interfase esferiko batez separatuak.

Interfaseak ez du bolumenik eta horregatik ez da jarri legokiokeen lan hidrostatikoa, gainazal-tentsioari dagokion lana baizik. Prozesuan tenperatura konstantea dela jo da. Sistema osoarentzat honelaxe idatziko dugu Lehen Printzipioa:

$$dU = dU_1 + dU_2 + dU_S = T\,(dS_1 + dS_2 + dS_S) - p_1\,dV_1 - p_2\,dV_2 + \sigma dA$$

Nola $V_1 + V_2 = V$ den, V sistema osoaren bolumena delarik, $dV_1 = -\,dV_2$ izango da, sistemaren bolumena aldatu ez delako. Ordezkatuz eta suposatuz prozesua adiabatikoa izan dela, hots, isoentropikoa:

$$(p_2 - p_1)\,dV_1 + \sigma\,dA = 0 \qquad (26.6)$$

Kontutan izanda orain 1 azpisistema esferikoa dela, R erradiokoa, hauexek izango dira prozesuan gertatutako bolumen eta gainazal-aldaketak:

$$dV_1 = 4\pi R^2 dR \qquad (26.7)$$

$$dA = 8\pi R\;dR \qquad (26.8)$$

Ordezkatuz eta ordenatuz:

$$p_1 - p_2 = \frac{2\sigma}{R} \qquad (26.9)$$

Oinarri-oinarrizkoa den emaitza lortu dugu: Laua ez den gainazal batetan barrukaldean presioa (p_1) handiagoa da kanpokaldean baino (p_2). Diferentzia gainazalaren erradioarekin erlazionatu dago eta R zenbat eta txikiagoa izan diferentzia handiagoa izango da. Erradioa infinitoa denean, gainazala laua izango da eta presioa berdina izango da gainazalaren alde bietan.

26.3.- Gorakada eta beherakada kapilarea

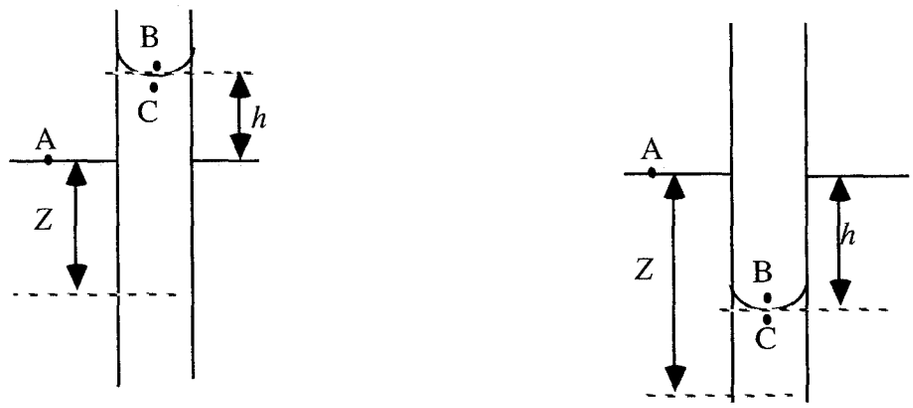
Aurreko sailean lortutako ekuazioaren aplikazio inportante bat ikusiko dugu sail honetan. Eman dezagun horretarako oso barne-diametro txikia duen hodi irikia (hodi kapilarea deritzona) bi fasetako sisteman sartzen dugula, interfasea zeharkatuz. 26.3a

irudian ikus daitekeen bezala *A* eta *B* puntuan presioak berdinak dira, biak presioa hidrostatiko berdina jasaten dutelako. Kapilare-barruan gainazala laua ez delako (lautasunetik hurrunago egongo da zenbat eta txikiagoa izan kapilaren erradioa) *C* puntuan dagoen presioa, (26.9) ekuazioaren arabera eta kontutan hartuta gainazalaren forma, txikiagoa izango da. Interfaseak separatzen dituen substantzien arabera, gainazalak forma ezberdina har dezake, 26.3b irudian ikus daitekeen bezala. Kasu honetan *C* puntuari dagokion presioa handiagoa izango litzateke.

a) b)

26.3 irudia

Hodi kapilarean interfaseak har ditzakeen bi formak, gainazal-tentsioen arabera.



a) b)

26.4 irudia

Beherakada eta gorakada kapilarea, gainazalaren eitearen arabera.

A eta *C* puntuen artean dagoen desorekaren ondorioz, lehenengo kasuan, hodi barruko likidoak goraka egingo du oreka lortu arte. Une horretan sakonera berdinean dauden puntuen presioak berdinak izango dira. Oreka-egoera 26.4a irudian ikus daiteke lehenengo kasurako eta 26.4b irudian bigarren kasurako.

Z sakonean dagoen edozein puntutan dagoen presioa berdina denez, bi espresio hauek idatz daitezke presioarentzat puntu horretan:

$$p_A + \rho_2 Zg \tag{26.10}$$

$$p_C + \rho_2 (Z + h)g \tag{26.11}$$

Hemen $\rho_2 2$ fasearen dentsitatea dugu. *Z* hartu dugun puntuaren sakonera da eta *h* gorakada kapilarea.

Kontutan izanda bi presio hauek berdinak direla eta *C* puntuan dagoen presioa *B* puntuan dagoen presioaren funtzioan ipini daitekeela (26.9) ekuazioaren bidez:

$$p_C = p_B - \frac{2\rho}{R} \tag{26.12}$$

Ordezkatuz eta berdinduz:

$$p_A + \rho_2 Zg = p_B - \frac{2\sigma}{R} + \rho_2 (Z + h)g \tag{26.13}$$

Gainera A eta B puntuetan dauden presioak ere erlazionatuta daude:

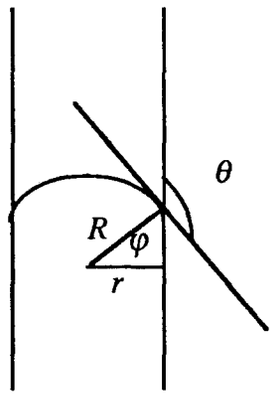
$$p_A = p_B + \rho_1 hg \tag{26.14}$$

Ordezkatuz, sinplifikatuz eta ordenatuz:

$$h = \frac{2\sigma}{Rg(\rho_2 - \rho_1)} \tag{26.15}$$

Honek gorakada (edo beherakada, erlazioa berdina baita) kapilarea erlazionatzen du gainazal-tentsioarekin, bi faseen dentsitateekin eta kapilarearen erradioarekin. Dentsitateak berdinak direnean, gorakada (edo beherakada) infinitoa ote da? Erradioa infinitoa denean, logikoa da gorakada zero izatea.

Idatzitako erlazioa gainazal-tentsioa lortzeko erabil daiteke, baina horretarako gainazalaren erradioa hodiaren erradioarekin (r) erlaziona daiteke, 26.5 irudia erabiliz.



26.5 irudia Kapilarearen eta gain-azalaren erradioa nola dauden erlazionatuta erakusten duen irudia.

Bertan:

$$\sin\varphi = \frac{r}{R} = \sin(\theta - 90) = -\cos\theta \qquad (26.16)$$

Hemendik:

$$R = -\frac{r}{\cos\ \theta} \qquad (26.17)$$

(26.15) ekuazioan ordezkatuz:

$$h = -\frac{2\sigma\ \cos\ \theta}{rhg(\rho_2 - \rho_1)} \qquad (26.18)$$

26.4.- Gainazal-tentsioa eta adsortzioa.

Eman dezagun gorago aipatutako sistemaren fase biak gainazal lau batez aldenduta daudela. Interfasea laua delako $p_1 = p_2 = p$ Sistema multiosagaia bada, osagaien potentzial kimikoak berdinak izan behar dute fase bietan. Sistemaren Gibbs-en funtzioaren aldaketa hauxe izango da:

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (26.19)$$

Fase bientzat hauxe dago:

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dP + \sum_i \mu_i dn_i^{(1)} \qquad (26.20)$$

$$dG_2 = -S_2 dT + V_2 dP + \sum_i \mu_i dn_i^{(2)} \qquad (26.21)$$

Gibbs-en funtzioaren aldaketa totaletik hauek kenduz:

$$d(G - G_1 - G_2) = -(S - S_1 - S_2)dT + (V - V_1 - V_2)dP + \sum \mu_i d\left[n_i - n_i^{(1)} - n_i^{(2)}\right]$$

Interfaserik ez balego $G - G_1 - G_2 = 0$ izango litzateke.

Nola interfasea dagoen: $G_s = G - G_1 - G_2$

$$S_s = S - S_1 - S_2$$

$$n_i^{(s)} = n_i - n_i^{(1)} - n_i^{(2)}$$

S azpiindizearekin interfasea adierazi nahi da. Baina, bestalde $V = V_1 = V_2$ denez $V_s = 0$ izango da.

Beraz:

$$dG_s = -S_s dT + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^{(s)} \qquad (26.22)$$

Integrazioa eginez:

$$\int_O^{G_s} dG_s = \int_O^A \sigma dA + \int_O^{n_i^{(s)}} \sum_i \mu_i dn_i^{(s)} \qquad (26.23)$$

$$G_s = \sigma A + \sum_i \mu_i dn_i^{(s)} \qquad (26.24)$$

Tenperatura ez dela aldatu suposatu da.

Diferentziatuz:

$$dG_s = \sigma dA + Ad\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^{(s)} + \sum_i n_i^{(s)} d\mu_i \qquad (26.25)$$

(26.22) ekuazioarekin berdinduz:

$$O = S_s dT + Ad\sigma + \sum_i n_i^{(s)} d\mu_i \qquad (26.25)$$

Eta:

$$d\sigma = -\frac{S_s}{A} dT - \sum_i \frac{n_i^{(s)}}{A} d\mu_i \qquad (26.26)$$

$\frac{S_s}{A} = Q$ eginik eta $\frac{n_i^{(s)}}{A} = \Gamma_i$, bata entropia gainazal unitateko eta bestea gainazal-kontzentrazioa:

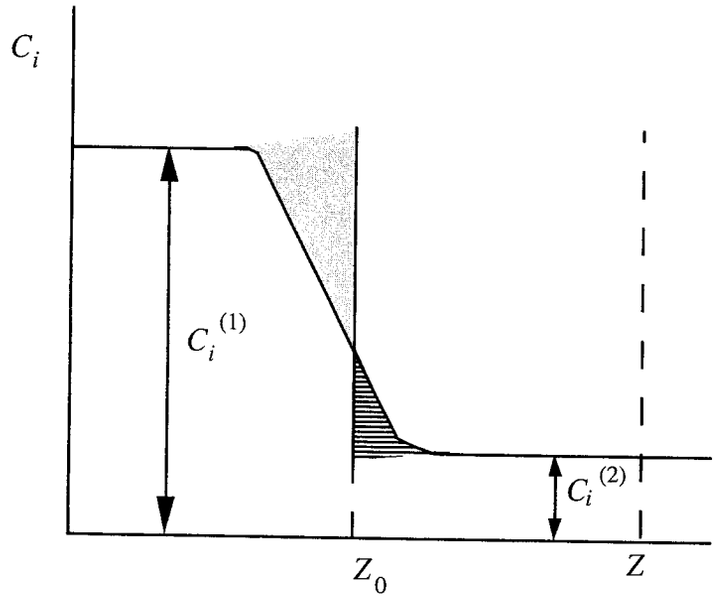
$$d\sigma = -QdT - \sum_i \Gamma_i d\mu \qquad (26.27)$$

Tenperatura konstantean:

$$d\sigma = -(\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + ...) \qquad (26.28)$$

Ideia garbiagoa gera dadin gainazal-kontzentrazioaren gainean, zeharkako gainazal konstanteko zutabea hartuko da kontuan, gainazala A delarik. (1) faseak $z = 0 / z = z_0$ tartea hartzen duen bitartean (2) faseak $z = z_0 / z = z$ tartea hartuko du: lehengoaren

bolumena $V_1 = Az_0$ izango da eta bigarrenarena $V_2 = A(z - z_0)$ 26.6 irudian i osagaiaren kontzentrazioa ematen da zutabean zehar, hau da, kontzentrazio gradientea behetik gora joaterakoan.



26.6.- irudia i osagaiaren kontzentrazioa zutabearen altueraren funtzioan. Z_0 Altueraren inguruan interfasea dago

Sistema osoan dagoen i osagaiaren mol-kopurua hauxe izango da:

$$n_i = \int C_i dV = \int_{z=0}^{z} C_i \; A dz \qquad (26.29)$$

(1) fasean dagoen i osagaiaren mol-kopurua:

$$n_i^{(1)} = A \int_{z=0}^{z=z_0} C_i^{(1)} dz \qquad (26.30)$$

(2) fasean, berriz:

$$n_i^{(2)} = A \int_{z=z_0}^{z} C_i^{(2)} dz \qquad (26.31)$$

Interfasean egongo den kantitatea hauxe izango da:

$$n_i^{(s)} = A \int_{z=0}^{z} C_i \, dz - A \int_{z=0}^{z=z_0} C_i^{(1)} dz - A \int_{z=z_0}^{z} C_i^{(2)} dA \qquad (26.32)$$

Gainazal-kontzentrazioaren definizioa, Γ_i Kontutan harturik:

$$\Gamma_i = \int_{z=0}^{z} C_i\,dz - \int_{z=0}^{z=z_0} C_i^{(1)}dz - \int_{z=z_0}^{z} C_i^{(2)}dz \qquad (26.33)$$

Bestalde:

$$\int_{z=0}^{z} C_i\,dz = \int_{z=0}^{z=z_0} C_i\,dz + \int_{z=z_0}^{z} C_i\,dz \qquad (26.34)$$

Ordezkatuz eta ordenatuz:

$$\Gamma_i = \int_{z=0}^{z=z_0}\left[C_i - C_i^{(1)}\right]dz + \int_{z=z_0}^{z}\left[C_i - C_i^{(2)}\right]dz \qquad (26.35)$$

Lehenengo integrala 26.6 irudian puntuka ilunduta dagoen alderdiari dagokio eta bigarrena irudi berean marratuta dagoen alderdiari. Irudian eman den adibiderako $\Gamma_i \neq 0$ da, zalantzarik gabe, baina z_0 altuerarentzat balio egokia aukeratzen badugu 1 osagaiarentzat, adibidez, $\Gamma_i = 0$ egin daiteke. Sistema bi osagaiz osatuta badago, beste osagaiarentzat hauxe idatz daiteke (26.28) ekuazioari jarraikiz:

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 \qquad (26.36)$$

Osagai hauen potentzial kimikoa kontzentrazioaren funtzioan idazten bada, modu honetara: $\mu_2 = \mu_2^{\#} + RT\ln C_2$

Diferentziatuz tenperatura konstantean eta ordezkatuz:

$$-\left(\frac{\partial\sigma}{\partial C_2}\right)_{P,T} = \Gamma_2\frac{RT}{C_2} \qquad (26.37)$$

Honelaxe ere idatz daitekeena:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\ln C_2}\right)_{P,T} \qquad (26.38)$$

Espresio honi Gibbs-en adsortzio-isoterma esaten zaio. Γ_2 positiboa ala negatiboa izan daitekeenez, sistema zein den, gainazal-tentsioa handiagoa ala txikiagoa egin daiteke kontzentrazioarekin. Txikiagoa egiten duten solutuak dira garrantzia dutenak, dena den; bitsa sortzen dutenak, alegia.

Zenbait substantzia organikok, asukreak adibidez, neurri txikian bada ere txikiagoa egiten dute gainazal-tentsioa. Beste batzuk, berriz, eragin handia dute: Pisu molekular handiko azido organikoak edo alkoholak, adibidez. Hauen ur-disolbagarritasuna txikia izanik ere (disolbagarritasuna % 0.1 edo izan ohi da) asko jaisten dute gainazal-tentsioa. Beste zenbait substantzia organikok, pisu molekular baxuko alkoholak eta azidoak esate baterako, % 10-ko kontzentrazioaren inguruan ez dute honelako eragin handirik.

Ez dago erlazio teorikorik gainazal-tentsioaren eta kontzentrazioaren artean, baina bai esperimentalak. Hauxe adibidez:

$$\sigma = \sigma_0\left[1 - B\log\left(1 + \frac{C}{A}\right)\right]$$

A eta B konstanteak izanik.

Kontzentrazio txiki batek horrelako eragin handia izateak gainazal-tentsioan ezinezkoa badirudi ere lehen begiradan, ez da hain arraroa solututa gainazalean kontzentratzen dela kontutan hartzen bada. Γ delakoak, hain zuzen ere, pilatze hori neurtzen du. Ez dago, ordea, frogaketa esperimentalik.

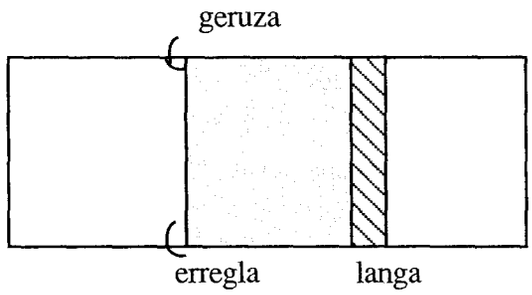
Gibbs-en formula interes teoriko handikoa da, baina ez du oraindik frogaketa esperimentalik eduki.

26.5.- Gainazal-geruzak: Monogeruzak eta multigeruzak.

Disolbaezinak diren zenbait substantzia likidoen gainazalean zehar zabaltzen dira etengabe molekula bakarreko geruza eratu arte. Katea luzeko azido koipeak, azido estearikoa eta oleikoa besterik beste, moeta horretakoak dira eta monogeruzak eratzen dituzte zabaltzen utziz gero. Ura erabiltzen denean zabaltzaile eta azidoa substantzia

disolbaezin moduan, molekulen muturrean dagoen -COOH taldea urak erakarriko du, katea hidrokarbonatua (molekularen beste guztia) hidrofoboa izango den bitartean. Nola talde hidrofiloa (-COOH) uretan sartuta dagoen, molekularen ardatza perpendikularra izango da uraren gainazalarekiko.

Uretan flotatzen duen substantziaren molekulen arteko kohesioa nahikoa bada, molekula bakarreko geruza formatuko da uraren gainazalean, inongo zulo eta tarterik gabe. Kohesioa nahikoa ez bada askatasun handiagoa edukiko dute molekulek eta elkarrengandik aldentzeko joera edukiko dute, gasen molekulei ontzi batetan gertatzen zaien antzera; hauek ontzi osoa hartzeko joera duten bitartean, besteek gainazala hartzeko joera edukiko dute. Gasen bolumenarekin egiten den antzera, txikiagotu alegia presioaren eraginez, beste horrenbeste egin daiteke gainazalarekin, horretarako tresna egokia badago. 26.7. irudian honelako tresna ikus daiteke. Bertan ikusten dena urez betetako ontziaren gainekaldea da. Geruza bat egiteko gainazal honetan azido estearikoa disolbatu daiteke bentzenotan eta disoluzioaren zenbait tanta uraren gainean jarri. Bentzenoa lurrindu eta gero azido estearikozko geruza lortuko dugu, irudian langaren eta erreglaren artean dagoena. Langa fijoa da eta erregla mugikorra.



26.7 irudia

Erreglari indarra eginez langa aldera gainazala txikiagoa egin daiteke. F izanik egiten den indarra gainzal-presioa honelaxe defini daiteke:

$$P_s = \frac{F}{l} \qquad (26.39)$$

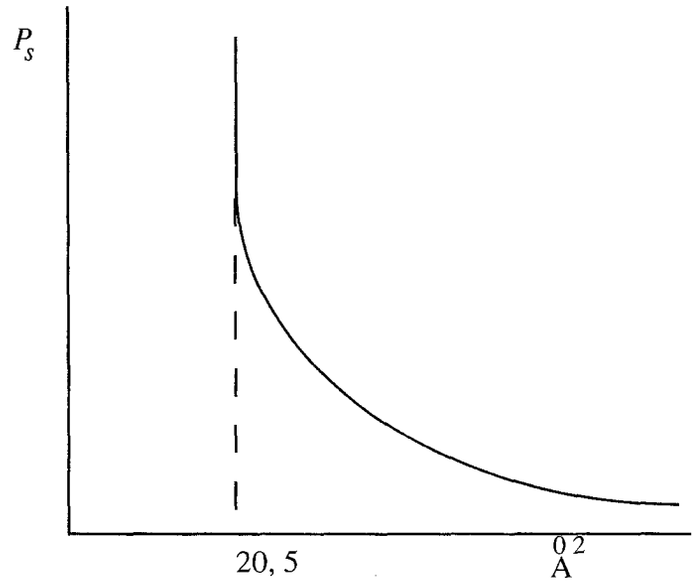
l erreglaren luzera da.

Gainazal-presioa erreglaren bi aldeetan dauden gainazal-tentsio ezberdinen ondorioa da:

$$P_s = \sigma_0 - \sigma \qquad (26.40)$$

σ_0 uraren gainazal-tentsioa da eta σ azido estearikoarena.

26.8 irudian nola aldatzen den azido estearikoaren gainazala molekulako P_s-aren eraginez. Irudikapena tenperatura konstantean egin denez makurrari isotermo esaten zaio.

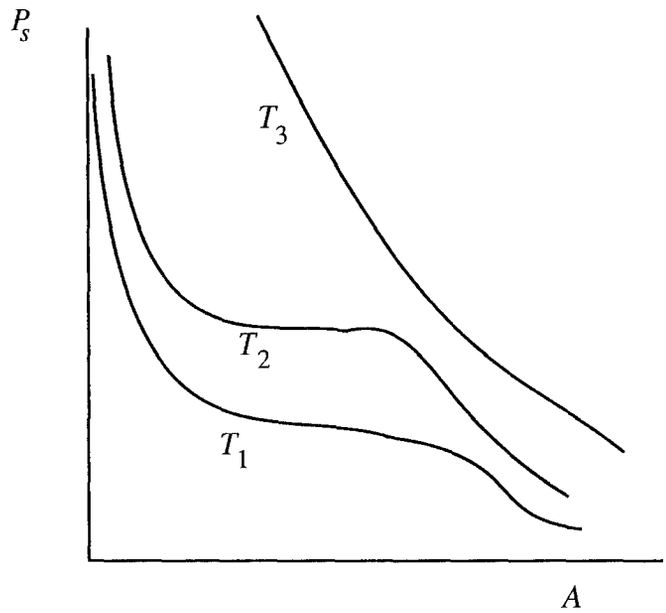


26.8. irudia Gainazal-presioa gainazalaren arearen funtzioan.

Area handia denean gainazal-presioa txikia da, gainazalak ez du honez gero area handiagoa egiteko joera handirik. Gainalaren balio kritiko batetan gainazal-presioa maximoa da, ezin da gehiago area txikiagotu, molekulek une hauetan ez dute tarterik utziko bere artean, begiz ikusten den gainazala oso-osorik dago molekulek hartua. Hortik aurrera, gasen adibidea hartuz berriro ere, gainazala likido balitz bezala konportatzen da. Azido estearikoaren molekulak une honetan gainazalarekiko perpendikular egongo dira. Ikus 26.10.a irudia. Honek, oraintxe ikusiko den bezala, molekulen luzera lortzeko aukera ematen du. Molekula baten bolumena 553 $\overset{0}{A}^3$ bada eta gainzal kritikoa, esperimentalki neurtua, 20, 5 $\overset{0}{A}^2$, azido estearikoaren katearen luzera 27, 1 $\overset{0}{A}$-takoa izango da. CH_2 talde bakoitzari dagokiona 1,50 $\overset{0}{A}$ dela, X izpien bidez lortu izan denaren antzerakoa. Metodo hau oso erraza da eta asko erabili ohi da bastante konplexuak diren substantzia organikoen luzera lortzeko.

26.9. irudian gainazal-presioaren konportamoldea ematen da zenbait tenperaturatan. Isotermek antz handia dute gas errealek P/V diagrametan eman ohi dutenekin. Izan ere tenperatura altuetan lortzen den makurra parabola da eta

$P_s A = kT$ ekuazioari erantzuten dio. Gogora gas idealek, edo errealek tenperatura altuetan, ematen duten akuazioa: $PV = RT$



26.9. irudia Gainazal-presioa geruzaren arearen aurrean hiru tenperaturatan, $T_3 > T_2 > T_1$

Idatzitako ekuazioa Gibbs-en adsortzio-isotermatik atera daiteke

$$d\sigma = -RT\Gamma_2 \frac{dC_2}{C_2} \tag{26.41}$$

$d\sigma = \sigma - \sigma_0$ eginik eta era berean $dC_2 = C_2^* - 0$

Hauxe lortuko da batetik:

$$\frac{dC_2}{C_2} = \frac{C_2^* - 0}{C_2^*} = 1 \tag{26.42}$$

Eta bestetik:

$$-P_s = \sigma - \sigma_0 = -RT\Gamma_2 \tag{26.43}$$

Nola $R = N_A k$, N_A Avogradro-ren zenbakia izanik eta k Boltzmann-en konstantea:

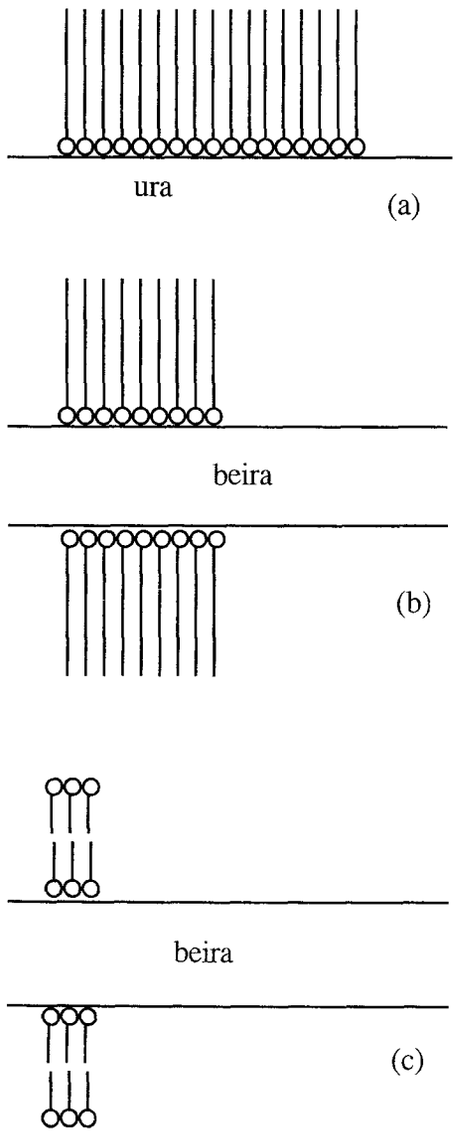
$$P_s = kTN_A\Gamma_2 \tag{26.44}$$

Baina $N_A\Gamma_2$ molekula-kopurua da gainalaren area unitateko.

Beraz $\dfrac{1}{N_A\Gamma_2} = A$ izango da, hau da, area molekulako.

Ordenatuz:

$$P_s A = kT \qquad (26.45)$$



26.10.- irudia Geruza monomolekularra ur-azalean. (a), bi geruza monomolekular beirazko xaflaren alde bietan (b) eta bi geruza bimolekular alde bietan (c)
O talde hidrofiloa da
__ talde hidrogoboa

Azido estearizokoz osatutako geruzan zehar beirazko xafla sartzen bada geruza monomolekularrak atxekiko zaizkio alde bietatik 26.9,b irudian ikus daitekeen bezala. Berriz sartuz gero beira bera, honetan bi geruza bimolekular lortuko dira 26.10. c irudian ageri den antzerakoa; zenbat aldiz sartu xafla beste honenbeste geruza eratuko da. Hogei bat aldiz nahikoa da kolore-interferentziak lortzeko eta horien bidez geruzaren lodiera neurtzeko; hemendik kateen luzera lortuko da. Metodo hau Langmuir-ek eta Blodgett-ek erabili zuten, oso emaitza onak lortuz.

A ERANSKINA

Ikus dezagun entropiarentzat eman dugun postulatuek, alegia, orekan entropiak balio maximoa hartzen duela $\left(dS = 0 \;\; eta \;\; d^2S < 0\right)$, dakarzkiten ondorioak. Maximoaren baldintzak dakarrena beste eranskin batetan ikusiko dugu. Hemen entropiak hartzen duen muga-balioaz baliatuko gara: $dS = 0$.

Oreka termikoa

Eman dezagun sistema konposatu isolatua dugula, bi sistema sinplez eratua, hauek pareta zurrun eta iragaztezin batez separatuak. Pareta, gainera, diatermikoa dela joko dugu. Bi sistema sinpleen balomenak eta mol-kopuruak fixoak izango dira, paretari suposatu dizkiogun errestrikzioen arabera, baina ez, ordea, barne-energiak, nahiz eta sistema osoaren barne-energia konstantea den. Hots:

$$U_\alpha + U_\beta = ktea \tag{A.1}$$

Sistema orekara iritsi dela suposatuz helburua barne-energia bien balioak lortzea da. Balio hauek, dakigunez, entropia maximoaren baldintza ziurtatzen dute. Beraz, orekan:

$$dS = 0 \tag{A.2}$$

Sistemaren entropia honelaxe idatz daitekeenez:

$$S = S_\alpha + S_\beta \tag{A.3}$$

Bere aldaketa honela geratuko da:

$$dS = \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial U_\alpha}\right)_{V_\alpha, n_i^\beta} dU_\alpha + \left(\frac{\partial S_\beta}{\partial U_\beta}\right)_{V_\alpha, n_i^\beta} dU_\beta \tag{A.4}$$

Eta:

$$dS = \frac{1}{T_\alpha} dU_\alpha + \frac{1}{T_\beta} dU_\beta \qquad \text{(A.5)}$$

Barne-energiaren iraunkortasuna kontutan hartuz:

$$dU_\alpha + dU_\beta = 0 \qquad \text{(A.6)}$$

Ordezkatuz:

$$dS = \left[\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_\beta} \right] dU_\alpha \qquad \text{(A.7)}$$

Oreka-baldintza, (A.2) ekuazioa, kontutan hartuz:

$$\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_\beta} \qquad \text{(A.8)}$$

Beraz, oreka-baldintzak $dS = 0$ eskatzen badu, era berean eskatzen du, ikusi dugun bezala, tenperaturaren berdintza. Kontutan har sistema isolatuaz aritu garela.

Bi sistema oreka termikoan egon daitezen, beraz, tenperatura berdinean egon behar dute; baina, zein aldetara jarioko da beroa sistemak tenperatura ezberdinetan daudenean? Eman dezagun, hori ikusteko, bi azpisistemok pareta adiabatiko batez daudela separatuta hasiera batetan eta bion tenperaturak ezberdinak direla, baina ez oso ezberdinak (honen arrazoia sail honetan bertan ikusiko da beranduago):

$$T_\alpha > T_\beta \qquad \text{(A.9)}$$

Pareta adiabatikoa kenduko dugu orain eta bere ordez diatermiko bat jarri. Orain sistemak ez dira orekan egongo eta sistemok eboluzionatu egingo dute entropia handiagoa eginez, Bigarren Printzipioaren arabera. Azken zerean, berriz ere, sistemok tenperatura berdina edukitzera iritsiko dira. Hasierako egoera edo bukaerakoa konparatzen baditugu:

$$\Delta S > 0 \qquad (A.10)$$

Baina (A.7) ekuazioa kontutan hartuz:

$$\Delta S \approx \left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_\beta} \right) \Delta U_\alpha \qquad (A.11)$$

Integrazioa egiteko $T_\alpha \approx T_\beta$ onartu dugu, eta hemen arrazoia zergatik esan dugun bi sistemen tenperaturak antzerakoak direla. Nola $T_\alpha > T_\beta$ den, hauxe da ondorioa barne--energiarekiko:

$$\Delta U_\alpha < 0 \qquad (A.12)$$

Nola inongo lanik ez den izan, barne-energiaren beherakada a sistemarentzat bero--galerari leporatu beharko zaio; hau da, beroa α sistematik β sistemara pasatuko da, intuitiboki bagenekien bezala, iturri berotik hotzera.

Oreka mekanikoa

Entropiarekiko eman den muga-printzipioaren bigarren aplikazioak beste emaitza bat ere eman dezake, printzipioa bera baino sinpleagoa; honetan oreka mekanikoaren gainean. Sistema konposatu isolatua eman dezagun, bi sistemaz osatua, hauek pareta diatermiko eta mugikor batez separatuak, baina iragaztezina dena. Mol-kopuruak fixoak dira, baina ez barne-energiak, nahiz barne-energia osoa konstantea den, sistema isolatua delako:

$$U_\alpha + U_\beta = ktea \qquad (A.13)$$

Bolumenak ere alda daitezke (pareta mugikorra da), baina ez bolumen osoa:

$$V_\alpha + V_\beta = ktea \qquad (A.14)$$

Orekan adozein aldaketak entropiaren aldaketarik ez izatea suposatzen du:

$$dS = 0 \qquad (A.15)$$

Baina:

$$dS = \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial U_\alpha}\right)_{V_\alpha, n_\alpha} dU_\alpha + \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial V_\alpha}\right)_{V_\alpha, n_\alpha} dV_\alpha + \left(\frac{\partial S_\beta}{\partial U_\beta}\right)_{V_\alpha, n_\alpha} dU_\beta + \left(\frac{\partial S_\beta}{\partial V_\beta}\right)_{V_\alpha, n_\alpha} dV_\beta \tag{A.16}$$

Sistema osoa isolatuta dagoelako eta paretak zurrunak:

$$dU_\alpha + dU_\beta = 0 \tag{A.17}$$

$$dV_\alpha + dV_\beta = 0 \tag{A.18}$$

Hortik:

$$dS = \left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_\beta}\right) dU_\alpha + \left(\frac{P_\alpha}{T_\alpha} - \frac{P_\beta}{T_\beta}\right) dV_\alpha = 0 \tag{A.19}$$

Nola dU_α *eta* dV_β direlakoen balio guztientzat bete behar den goiko espresioa:

$$\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_\beta} = 0 \tag{A.20}$$

$$\frac{P_\alpha}{T_\alpha} - \frac{P_\beta}{T_\beta} = 0 \tag{A.21}$$

Eta hemendik:

$$T_\alpha = T_\beta \tag{A.22}$$

$$P_\alpha = P_\beta \tag{A.23}$$

Tenperaturaren berdintzak, ikusia dugun bezalaxe, oreka termikoa ematen du. Presioaren berdintzak, berriz, oreka mekanikoa.

Irakurleak galdetu egin diezaioke bere buruari zergatik erabili den arrazonamendu honetan pareta diatermiko eta mugikorra, eta ez pareta adiabatiko eta mugikorra, begi bistakoa den bezala hau askoz ere errazagoa delarik. Honek, zoritxarrez problema berezia da, ez du emaitza fisiko bakarra. Dituen zailtasunak direla eta ez dugu hemen ikusiko.

Bolumenaren banaketa aurresateko bi azpistemen artean bi sistemon tenperaturak berdinak direla besterik ez da suposatu behar, Orduan:

$$dS = \frac{P_\alpha - P_\beta}{T} dV_\alpha \qquad \text{(A.24)}$$

Nola $dS > 0$ bete behar den, $P_\alpha < P_\beta$ bada $dV_{\partial\alpha} < 0$ izango da, presio txikiena duen sistemaren bolumena txikiagoa egingo da.

Oreka kimikoa edo materia-transferentziarekikoa

Entropia maximoaren printzipioak dakarkigun beste ondorio bat azalduko dugu hemen, materiaren transferentziarena hain zuzen. Eman dezagun bi sistema ditugula, pareta adiabatiko, fixo eta iragaztezin batez aldenduta. Azpisistemok orekan egongo dira paretaren errestrikzioek dirauten bitartean. Gure helburua, esandako paretaren ordez pareta diatermiko eta fixo, eta gainera iragazkorra 1 osagaiarekiko jartzerakoan, lortzen diren magnitudeen balioak lortzea da; hau da, oreka berrian $U_\alpha, U_\beta, n_\alpha$ eta n_β direlakoen balioak.

Entropiaren aldaketa birtuala orekan hauxe izango da:

$$dS = \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial U_\alpha}\right) dU_\alpha + \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial n_\alpha}\right) dn_\alpha + \left(\frac{\partial S_\beta}{\partial U_\beta}\right) dU_\beta + \left(\frac{\partial S_\alpha}{\partial n_\beta}\right) dn_\beta \qquad \text{(A.25)}$$

Isolamendu baldintzak hartuz:

$$dU_\alpha + dU_\beta = 0 \qquad \text{(A.26)}$$

$$dn_\alpha + dn_\beta = 0 \qquad \text{(A.27)}$$

Ordezkatuz:

$$dS = \left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_\beta}\right) dU_\alpha - \left(\frac{\mu_1^\alpha}{T_\alpha} - \frac{\mu_1^\beta}{T_\beta}\right) dn_1^\alpha \qquad \text{(A.28)}$$

Nola dS-ak zero balioa izan behar duen barne-nergiaren eta mol-kopuruaren edozein aldaketarentzat:

$$\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_\beta} = 0 \qquad \text{(A.29)}$$

$$\frac{\mu_1^\alpha}{T_\alpha} - \frac{\mu_1^\beta}{T_\beta} = 0 \qquad \text{(A.30)}$$

Potentzial kimikoa, beraz, masa-transferentziaren kontrolatzailea da, tenperatura beroarena den bezala edo presioa bolumenarena.

Materia-transferentziaren norantza aurresateko bi sistemen tenperaturak berdinak direla besterik ez da suposatu behar eta orduan:

$$dS = \frac{\mu_1^\beta - \mu_1^\alpha}{T} dn_1^\alpha \qquad \text{(A.31)}$$

Nola dS > 0 izan behar duen, $\mu_1^\beta < \mu_1^\alpha$ bada $dn_1^\alpha < 0$ izango da; beraz, materia potentzial kimiko altutik bestera pasatuko da.

B ERANSKINA

Osagai bakarreko sistemen egonkortasun intrintsekoa

Sistema isolatuen oreka-baldintza entropiaren minimizatzea eskatzen du, hau da bi baldintza hauek jazotzea: $dS = 0$ eta $d^2S < 0$. Barne-energiari dagokionez, berriz, hauexek dira baldintzak: $dU = 0$ eta $d^2U > 0$. Hauetatik bigarrena da sistemaren egonkortasuna ziurtatzen duena. Lehenengoaren ondorioak ikusi ditugu A eranskinean. Egonkortasunari buruzko eztabaidak termodinamikan eman ohi diren aurresanik adierazgarri eta interesgarrienak plazaratzen ditu. Eranskin honetan esandakoa hartuko dugu ikergai, horretarako Tisza-k 1950.ean desarroilatutako formulazioa erabiliz.

Egonkortasunaz aritzerakoan bi maila ezberdin ikus daitezke. Bi sistema sinpleren elkarrekiko egonkortasuna dugu batetik; hemen energia, bolumen edo mol-kopuruen banaketa ikertzen da, hauek pareta egoki batez separatzen direnean. Engonkortasun intrintsekoaren arazoa ere badago, ordea; hau sistema sinple isolatu eta puruetan ere azter daiteke. Honetaz arituko gara hemen.

Sistema sinple, isolatu eta puruaren kontzeptua, argi eta garbi dago hau, hitzarmen hutsa da; edozein sistema, den sinpleena ere, beti zatika baitaiteke sistema sinpleagoetan, bitan edo gehiagotan. Sistema sinplea, beraz, ez da horren sinplea izango. Hala bada, egonkortasun intrintsekoaren arazoa bi sistemen elkarrekiko egonkortasunera mugatuko da.

Osagai batez eratutako sistema sinpleen kasuan, egonkortasun intrintsekoaren ikerketa bereziki argia da eta emaitzak ere aski gardenak. Ikus dezagun, bada, kasu hau.

Eman dezagun osagai batez eratutako sistema sinplearen barne-energia U' dela, entropia S', bolumena V' eta mol-kopurua n'. Sistemaren barruan gainazal esferiko bat dugula pentsa dezakegu, bere barruan n mol daudelarik. Esfera hipotetikoaren barruan

mugatutako n molek azpisistema bat eratuko dute, bere kanpoan dagoen materialak beste azpisistema bat eratuko duelarik; honi azpisistema osagarria esango diogu. Azpisistemok separatzen dituen pareta diatermikoa izango da eta ez-zurruna, baina errestriktiboa mol--kopuruarekiko, definizio hutsez. Esfera barruko azpisistema oso txikia dela joko dugu sistema osoaren aldean. Beraz:

$$n \ll n' \qquad \text{(B.1)}$$

Sistema osoaren barne-energia hauxe izango da:

$$U' = nu + \bar{n}\bar{u} \qquad \text{(B.2)}$$

u azpisistemaren barne-energia molarra delarik eta $\bar{u}$ azpisistema osagarriarena.

Azpisistema osagarriaren mol-kopurua hauxe izango da: $\bar{n} = n' + n$.
Sistema osoaren bolumena:

$$V = nv + \bar{n}\bar{v} \qquad \text{(B.3)}$$

Nola ez duen aldaketarik jasaten:

$$dV = 0 = ndv + \bar{n}d\,\bar{v} \qquad \text{(B.4)}$$

Entropia maximoaren baldintza bete dadin:

$$nds + \bar{n}d\bar{s} = 0 \qquad \text{(B.5)}$$

(B.1) ekuazioaren arabera:

$$|d\bar{v}| \ll |dv| \qquad \text{(B.6)}$$

$$|d\bar{s}| \ll |ds| \qquad \text{(B.7)}$$

Ezberditasun hauek eta $d\bar{v}$ *eta* $d\bar{s}$ eta beste bien artean aukera emango digu $d\bar{v}$ *eta* $d\bar{s}$ direlakoen goi-mailako berretzaileak despreziatzeko. Goazen orain arazoaren

muinera. Entropiaren eta bolumenaren aldaketak azpisistemetan barne-energiaren aldaketa dakar ondorio, espresio honen bidez eman daitekeen aldaketa:

$$\Delta U' = n\left(du + d^2u + d^3u + \ldots\right) + \overline{n}'\left(d\overline{u} + d^2\overline{u} + d^3\overline{u} + \ldots\right) \qquad \text{(B.8)}$$

Goi-mailako berretzaileak kenduz azpi-sistema osagarriarentzat:

$$\Delta U' = n\left(du + d^2u + d^3u + \ldots\right) + \overline{n}d\overline{u} \qquad \text{(B.9)}$$

Ekuazio horretan:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv = Tds - Pdv \qquad \text{(B.10)}$$

$$a^2u = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}(ds)^2 + 2\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}dsdv + \frac{\partial^2 u}{\partial v^2}(dv)^2\right] \qquad \text{(B.11)}$$

.....

$$d\overline{v} = \left(\frac{\partial \overline{u}}{\partial \overline{s}}\right)d\overline{s} + \left(\frac{\partial \overline{u}}{\partial \overline{v}}\right)d\overline{v} \qquad \text{(B.12)}$$

Era berean:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} = \frac{\partial T}{\partial s} \qquad \text{(B.13)}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial u} = -\frac{\partial P}{\partial s} = \frac{\partial T}{\partial v} \qquad \text{(B.14)}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} = -\frac{\partial P}{\partial v} \qquad \text{(B.15)}$$

Hasieran eman diren bi baldintzak orain honelaxe idatz daitezke:

$$du' = ndu + \overline{n}d\overline{u} = 0 \qquad \text{(B.16)}$$

$$d^2u' = d^2u = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}(ds)^2 + 2\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}dsdv + \frac{\partial^2 u}{\partial v^2}(dv)^2\right] > 0 \quad \text{(B.17)}$$

Lehenengotik azpisistemaren eta azpisistema osagarriaren tenperaturaren eta presioaren berdintzara irits gaitezke, A eranskinean ikusia dugun bezalaxe. Bigarrenetik sisemaren egonkortasunaren baldintzak aterako ditugu.

Koefizientean termino gurutzatua kendu nahian (B.17) ekuazioan, tenperaturaren diferentziala idatziko dugu hasteko:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s dv = \frac{\partial^2 u}{\partial s^2}ds + \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}dv \quad \text{(B.18)}$$

(B.17) ekuazioan ordezkatuz:

$$d^2u = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}}(dT)^2 + \left[\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} - \frac{\left[\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right]^2}{\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}}(dv)^2\right]\right\} \quad \text{(B.19)}$$

Nola orain $(dT)^2$ eta $(du)^2$ positiboak diren, positibo izatearen baldintza bete dadin nahikoa da koefizienteak positibo izatearekin. Dena dela, ondorioetara joan aurretik egin dezagun aldaketaren bat koefizienteetan.

Begi bistakoa da hasteko:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} - \frac{\left[\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right]^2}{\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_T \quad \text{(B.20)}$$

Guri hain begibistakoa iruditzen ez zaigunez:

$$\frac{\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S^2}{\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v} = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s}{\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_s\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = 0 \qquad \text{(B.21)}$$

Koefizientea idazteko forma naturalagoa Helmholtz-en funtzioan idaztea izan daiteke:

$$f = u - Ts$$

Froga daitekeenez:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T - T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \qquad \text{(B.22)}$$

Eta:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_T - T\left(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_T - T\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \qquad \text{(B.23)}$$

Hurbilketa hau eginez gero:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = P\gamma = \text{ktea}$$

Hauxe edukiko dugu:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_T \qquad \text{(B.24)}$$

Koefizientea, beraz, horrelaxe idatziko dugu:

$$\left(u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}}\right) = \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{vK} \qquad \text{(B.25)}$$

(B.19) ekuazioa, beraz:

$$d^2u = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{u_{ss}}(dT)^2 + f_{vv}(dv)^2\right] \qquad \text{(B.26)}$$

Positiboa izan dadin koefiziente hori dT eta dv direlakoen edozein baliorentzat:

$$u_{ss} = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{C_v} > 0 \qquad \text{(B.27)}$$

$$f_{vv} = \frac{1}{vK} > 0 \qquad \text{(B.28)}$$

Azkenengoak beste hau ere suposatzen du:

$$u_{vv} = -\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T > 0 \qquad \text{(B.29)}$$

Hots, sistema baten bolumena txikiagoa egiten da beti presioaren eraginez.

(B.27) ekuazioak, berriz, beste hau dakar ondorio:

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{dT}{d'Q} > 0 \qquad \text{(B.30)}$$

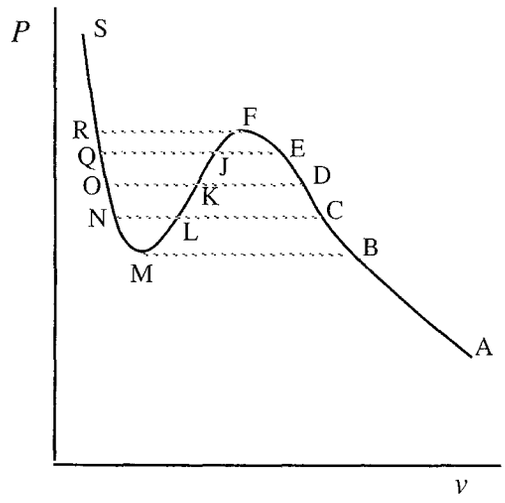
Sistema ogonkor bati ematen zaion beroa, horren arauera, tenperatura igoteko erabiliko da.

C ERANSKINA

2.6. sailean van der Waals-en ekuazioa ikusi dugunean, beste gauza batzuren artean puntu kritikoaren esanahi fisikoa aztertzen aritu garenean van der Waals-en ekuazioa oinarri hartuz, zenbait tenperaturatan gasaren bolumena handiagoa egiten zela presioaren eraginez ikusi dugu:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T > 0 \qquad \text{(C.1)}$$

Beraz, eta lehen ondorio batez (ikus zehaztasun gehiago nahi izanez gero B eranskina), ekuazio honek ez ditu Bigarren Printzipioak ematen dituen berezko egonkortasunaren baldintzak betetzen. Ikus I.1 irudian FKM tartea.



C.1 irudia.- van der Waals-en gasen isoterma bat P/v diagraman.

Tenperatura horretan van der Waals-en ekuazioaren bidez ikertzen ari garen sistema ez da egonkorra eta fase-trantsizioa jasango du. Hau, esan daiteke, egoera--ekuazio honen kontraesana da, egoera-ekuazio bat ezin da eta Termodinamikaren printzipioen aurka joan. Dena dela, ez da ia-ia egoera-ekuaziorik baldintza hau betetzen duenik. Ikus dezagun nola ikertu fase-trantsizio horiek proposatu dugun egoera-ekuazioa erabiliz.

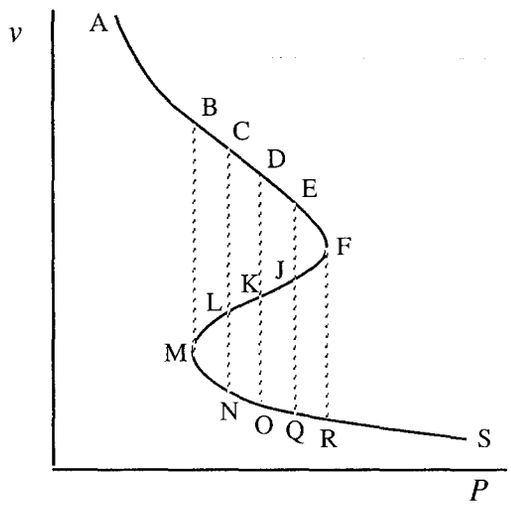
Zuzenean egoera-ekuazioa erabili beharrean, beste ekuazio diferentzial honen era integratua hartuko dugu:

$$d\mu = -SdT + vdP \qquad \text{(C.2)}$$

Integratuz tenperatura konstantean:

$$\mu = \int vdP + \phi(T) \qquad \text{(C.3)}$$

v dP delakoaren integrala C.1 irudiak eman dezake, baina guk hemen, argiago ematearren, I.2 irudia ematen dugu, X aradatzean presioa ipiniz eta bolumena Y ardatzean.

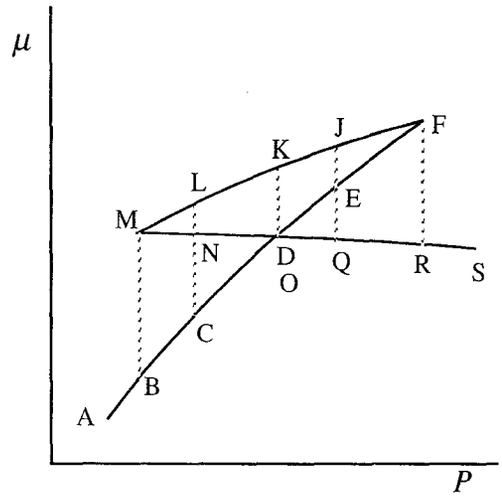


C.2 irudia.- van der Waals-en gasaren isoterma v/P digraman.

Potentzial kimikoak A puntuan duen balioari edozein zenbaki emanez gero, edozein puntutan lor dezakegu sistemak duen potentzial kimikoaren balioa:

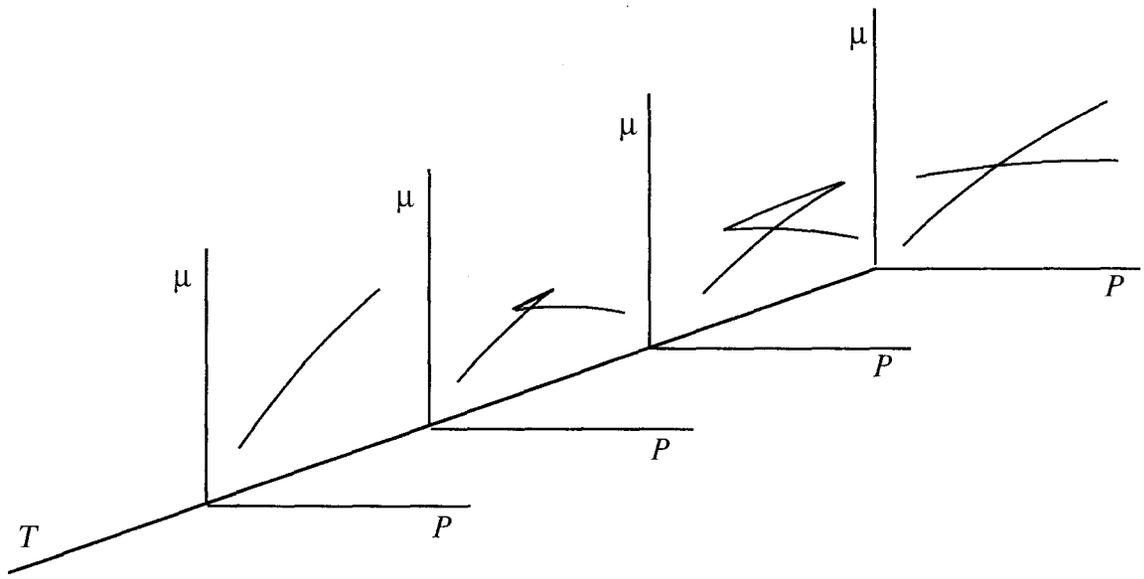
$$\mu_B = \mu_A + \int_A^B vdP \qquad \text{(C.4)}$$

Horrela eginez C.3 irudia lortuko dugu.



C.3 irudia.- Potentzial kimikoa van der Waals-en gas batentzat P-aren funtzioan tenperatura kritikotik behera.

Irudi honek forma ezberdinak hartuko ditu tenperaturaren arabera, C.4 irudian argi eta garbi ikus daitekeen bezala.



C.4 Irudia.- Potentzial kimikoa van der Waals--en gasarentzat P-aren funtzioan zenbait tenperaturatan.

Tenperatura baxuetan ageri den buklea, honek presioaren hiru balio ezberdin suposatzen du bolumen batentzat, desagertu egiten da tenperatura altuetan, van der Waals--en egoera-ekuaziotik ere atera daitekeen bezala.

Ikusia ikusirik, buelta gaitezen, berriz ere, sistemaren egonkortasuna ikertzera. Eman dezagun A egoeran dagoen sistema dugula (Ikus C.2 eta C.3 irudiak), presio eta tenperatura jakinetan. Tenperatura konstante mantenduz, presioa quasiestatikoki igoz, B punturaino irits gaitezke. B puntuari dagokion PB presiotik behera bolumenak balio bakarra du; PB presiotik gora, ordea, hiru egoera ezberdin egon daitezke T/P bikote batentzat: C, L eta N egoerak; D, K eta O egoerak; E, J eta Q egoerak. etab. Hiru egoera horietatik bat (L, K eta J emandako adibideetan) ez-egonkorra da, (c.1) ekuazioaren bidez emandako baldintza betetzen ez delako; eta beste biak (C eta N. D eta O, E eta Q) egonkorrak, baina bi hauetatik C eta Q dira egonkorrenak, C.3 irudian ikus daitekeen bezala, beste bien aurrean. Hauexek izango dira, beraz, T/P bikote horientzat edukiko ditugun egoera egonkorrak. Aztertu ez dugun tarteko egoerarentzat (D, K eta O), zein da, ordea, D eta O bietatik egonkorrena? Biak dira egonkorrak neurri berdinean; beraz, sistemak bi fase ezberdin edukiko ditu, bata D puntuari dagokiona eta beste O puntuari dagokiona.

D eta O puntuak betetzen duten baldintza hauxe da:

$$\mu_B = \mu_O \qquad \text{(C.5)}$$

Edo (C.4) ekuazioaren arabera:

$$\int_D^O v dP = 0 \qquad \text{(C.6)}$$

Integral honi interpretazio grafikoa eman nahi badiogu, ohar gaitezen C.2 irudiaz eta deskonposa dezagun:

$$\int_D^F v dP + \int_F^K v dP + \int_K^M v dP + \int_M^O v dP = O \qquad \text{(C.7)}$$

Eta ordenatuz:

$$\int_D^F vdP - \int_K^F vdP = \int_M^K vdP - \int_M^O vdP \qquad \text{(C.8)}$$

Baina $\int_D^F vdP$ integrala C.2 irudiko DF makurraren azpian dagoen area izanik eta $\int_K^F vdP$ KF makurraren azpian dagoena dela onartuz, kendura DFKD alderdi itxiaren area izango da, hots, I alderdiaren area.

(C.8) ekuazioko bigarren atala, antzera, KMOK alderdi itxiaren area izango da; ondorioz, O eta D puntu bereziak baldintza grafiko honek emango digu:

DFKD area = KMOK area

P_D presiotik behera, aldea oso txikia izanik ere, bolumen molarra askoz handiagoa da P_D baliotik gora baino, aldea goraka oso txikia izanik ere; bolumenak, beraz, aldaketa ez-jarraia jasaten du fase-trantsizioan. Propietate asko aldatzen dira bolumenaren antzera eta substantzieek trantsizio-presiotik gora ala behera oso aldaketa ezberdinak ematen dituzte. Substantziak hartzen dituen bi erei fase deritze.

P baxuko eta v altuko fasea malda txikiko fasea da, $\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T$ txikia da eta substantzia oso konprimagarria da. P altuko eta v baxuko faseak malda handia du eta substantzia ia konprimaezina da bestearen aldean. Isoterma hori gas-likido trantsizioarentzat espero litekeena da, AD alderdia gasa delarik eta OS alderdia likidoa.