

TERMODINAMIKA

Aurkibidea

1. GAIA: Egoera-ekuazioa

1. 1. Sistema bakuna, sistema hidrostatikoa, sistema sinplea...
1. 2. Oreka termodinamikoa
1. 3. Egoera-ekuazioa
1. 4. Prozesuak

2. GAIA: Termodinamikaren lehenengo printzipioa

3. GAIA: Gas ideala

3. 1. Espantsio askea
3. 2. Gas ideala kontzeptua
3. 3. Lehen Printzipioaren adierazpena
3. 4. Prozesu adiabatikoak
3. 5. Prozesu politropikoak

4. GAIA: Bigarren printzipioa

4. 1. Sarrera
4. 2. Zikloak eta makina termikoak
4. 3. Bigarren printzipioaren enuntziatuak
4. 4. Itzulgarritasuna
4. 5. Bigarren printzipioaren ondorioak
4. 6. Carnoten zikloa
4. 7. Entropia-emendioaren printzipioa
4. 8. Lan maximoa
4. 9. Energia ez-erabilgarria

5. GAIA: **Formalismo aldaketa**

5. 1. Sarrera eta postuluak
5. 2. Prozesuaren adierazpen matematikoa
5. 3. Oinarrizko problemaren ebazpena
5. 4. Oinarrizko ekuazioaren eraikuntza
5. 5. Laburbilduma
5. 6. Potentzial termodinamikoaren printzipio estremalak
5. 7. Maxwell-en erlazioak

6. GAIA: **Lehen ordenako fase-trantsizioak**

6. 1. Sarrera
6. 2. Trantsizioaren termodinamika
6. 3. Lehen ordenako fase-trantsizioak
6. 4. Egonkortasun-baldintzak

OHARRAK:

Apunte hauek oso-osorik https://github.com/jmigartua/TermodinamikaFisikaEstatistikoa2019_2020_ika/tree/master/1_Termodinamika_2019_2020/0_ApunteakNotebooks orrialdeko esteketatik hartu dira. Notebook guztietako edukiak kopiatu eta zuzenean dokumentu honetan itsatsi dira. Beraz, bertan dauden akats gramatikal, ortografiko zein bestelakoak ez daude zuzenduta.

*Bestalde, hemen ez dago irakasgaien sartzen den guztia. Honen osagarriak dira irakasleak erabilitako gardenkiak. Apunte hauetan falta diren gaiak eta askoz gehiago daude *THERMODYNAMICS AND AN INTRODUCTION TO THERMOSTATISTICS* (Callen) eta *CALOR Y TERMODINÁMICA* (Zemansky) liburuetan.*

1. Egoera-ekuazioa

1. 1. Sistema bakuna, sistema hidrostatikoa, sistema sinplea...

Aurreko gaien ikusi den moduan, sistema termodinamikoak deskribatzeko zenbait *aldagai termodinamiko* erabili behar dira, esaterako $(p, V, T, n, H, P, \tau, \dots)$, irudian adierazi denez. Aipatu dugu edozein motatako izan daitekeela sistema eta, beraz, haren propietateen araberakoak izango dira aukeratu beharreko aldagaiak.

Demagun, deskribatu behar dugun sistemaren kasuan beharrezkoak eta nahikoak diren aldagaiak honako hauek direla:

$$\{ p, T, V, n \}$$

Onar dezagun berebat, horietan n finkatzen dugula; konstantetzat hartuko dugu, beraz, eta horrela bada, formalismotik atera dezakegu, parametrotzat joz:

$$\{ p, T, V; n \}$$

Horrek guztiak bihurtzen du hasierako aldagai termodinamikoaren sorta honako hau:

$$\{ p, T, V \}$$

Azkenik, onartzen badugu sorta horren bidez deskribatuko dugun sistemarekin lotutako **askatasun-graduak** hiru baino ez direla, hots, honako hauek:

- mekanikoa:
- termikoa:
- kimikoa:

orduan, *sistema hidrostatikoa* dugula esango dugu.

Egiantan, n (mol kopurua finkatu dugunez, masa bera, azken finean), masa konstanteko **sistema hidrostatikoa** dela esango dugu. Hortaz, masa konstanteko sistema hidrostatikoa 2 askatasun-gradu baino ez dauka: kimikoa isolatuta baitago.

Masa konstanteko sistema hidrostatikoa 2 askatasun gradu efektibo baino ez dauka:

- mekanikoa
- termikoa

Ondorengo irudiaren bidez adierazten da, normalean, masa konstanteko sistema hidrostatikoa:

Zilindro itxian, alde batean pistoi batek ixten du zilindroa (gainerako hormak finkoak izanik), sartutako gasa da sistema hidrostatikoa

Kontua da, efektiboki, 2 askatasun-graduak, mekanikoa eta termikoa horiek, sistema dela. Hortaz, masa konstanteko sistema hidrostatiakoak 2 modu baino ez dauka bere egoera aldatzeko: mekanikoki, lotura mekanikoa badauka ingurunearekin, eta termikoki, lotura termikoa badauka ingurunearekin.

Beste modu batean adieraz daiteke hori guztia: *sistemaren eta ingurunearen izaera/ezaugarria(k)* dira **mekanikoa** (P, V , aldagai termodinamikoaren bidez adierazita) eta **termikoa** (T , aldagai termodinamikoaren bidez adierazita, oraingoz behintzat).

Beste alde batetik, bereizite-horma ere aipatu behar da: sistema hidrostatiakoaren kasuan, zilindroa bera gehi pistoia da bereizite-horma. Ezaugarri mekanikoari (askatasun-gradu mekanikoari) dagokionez, zilindroaren hormak finkoak dira, pistoia bera izan ezik, aske dagoenean higi daitekeena; nahiz eta finkatu dezakegun baita ere. Pistoia bera ere finko dagoenean, efektiboki, gasak ez dauka lotura mekanikorik bere ingurunearekin; hots, askatasun-gradu mekanikoa *izoztuta* dago. Zilindroa eta/edo pistoia, ezaugarri termikoari dagokienez, adiabatikoak zein diatermoak izan daitezke, aldi berean zein bakoitza bere aldetik. Orduan, horietako edozein diatermoa denean badago sistemaren eta ingurunearen arteko lotura termikoa eta, beraz, askatasun-gradu termikoa badauka sistemak. Aldiz, biak aldi berean adiabatikoak badira, sistemak ez du bere ingurunearen egoera termikoa "ikusiko": *termikoki isolatuta dagoela sistema esango dugu*.

1. 2. Oreka Termodinamikoa

Demagun gure interesa duen sistema termodinamikoa aztertu dela zenbait saiakuntzaren bidez eta lortu dela zehaztea beharrezkoak eta nahikoak diren aldagai termodinamikoak, sistemaren azterketa makroskopikoa egiteko. Aldagai horiek, dakigunez, sistemaren konfigurazio-espazioko koordenatu (termodinamikoak) dira. Konfigurazio-espazio horretan edozein puntuk adierazten du sistemari dagokion oreka-egoera. Oreka-egoeretan koordenatu termodinamikoaren balioak finkoak dira.

Koordenatu termodinamikoaren balioak aldatzen badira, **egoera-aldaketa** gertatu dela esaten da. Berdin dio zerk eragiten duen koordenatu termodinamikoaren balioen aldaketak, dela bereizite-horma edo dela sistema eta ingurunearen arteko elkarrekintzaren ondoriozko aldaketa. Izatez, oreka-egoeraren aldaketa gertatu dela esan beharko genuke, baina **aurreztearren**, onartzen dugu egoera **beti** dela oreka-egoera, eta adierazpenetik kentzen dugu.

Sistema isolatua da bere ingurunetik inolako eraginik jasotzen ez duen sistema.

Ideiak finkatzeko, pentsa dezagun sistema hidrostatiakoaz. Horren eta bere ingurunearen arteko bereizite-hormaren arabera izango da horien arteko elkarrekintza. Bereizite-horma diatermoa izanik, ahalbidetzen du bien arteko ukipen termikoa eta, beraz, sistemaren (oreka-)egoera termikoa alda daiteke. Modu berean ere, bereizite-horma higikorra denean, sistema eta ingurunea elkarren arteko ukipen mekanikoan daude eta, hortaz, (oreka-)egoera mekanikoa alda daiteke. Bi kasuetan, ukipenek **elkarrekintzak** ahalbidetzen dituzte. Ukipen mekanikoaren kasuan, indar mekanikoren bat desorekatu dago eta egoera-aldaketa eragiten du.

Oreka mekanikoa

Sistema barnean ez dagoenean indarren desorekarik eta berebat ez dagoenean indarren desorekarik sistema eta ingurunearen artean, sistemaren egoera horri **oreka mekanikoko egoera** deritzo, edo **oreka-egoera mekanikoan** dagoela sistema esan ohi da. Eta, kontrara, aipatutako baldintzak betetzen ez direnean, sistemaren barnean zein sistema eta ingurunearen artean, orduan, sistemaren egoera (mekanikoa) aldatu egingo da eta egoera-aldaketa horrek iraungo du desoreka, barnekoa zein kanpokoa edo biak, desagertu arte; hots, oreka-egoera mekanikoa berreskuratu arte. Sistemaren edozein zatitan presioa neurtuz gero, balio berbera lortuko da. Hots, presioaren balio bakarrak ezaugarritzen du sistema (osoaren) egoera mekanikoa.

Gainera, sistemaren eta ingurunearen presioak berdinak dira.

Oreka kimikoa

Oreka mekanikoan dagoen sisteman ez bada berezko barneko egituraren aldaketa sortzen, dela erreakzio kimikoaren bidezkoa edo dela sistemaren alde batetik beste baterako materia-garraioaren bidezkoa (difusioa, disoluzioa esaterako), sistema dagoen egoerari **oreka kimikoko egoera** deritzo, edo **oreka-egoera kimikoan** dagoela sistema esaten da. Oreka-egoera kimikoan ez dagoen sistema egoeraz aldatuz doa, azkar edo oso-oso poliki (izaeraren eta baldintza esperimentalen arabera), oreka kimikoa lortuko duen arte.

Oreka termikoa

Oreka-egoera mekanikoan eta kimikoan dagoen sistemaren koordenatu termodinamikoaren balioak aldatzen ez badira sistema eta ingurunearen arteko bereizte-horma diatermo bihurtutakoan: horrelako egoerari **oreka termikoko egoera** deritzo, edo **oreka-egoera termikoan** dagoela sistema esaten da. Horrelako egoeran, sistemaren edozein zatiren *tenperatura* berbera da; hots, tenperaturaren balio bakarrez ezaugarritzen da sistema (osoaren) egoera termikoa.

Gainera, sistemaren eta ingurunearen tenperaturak berdinak dira

Aurreko hiru oreka motak aldiberean betetzen badira, sistema dagoen egoerari **oreka termodinamikoko egoera** deritzo, edo esan ohi da sistema **oreka termodinamikoan** dagoela. Jakina, baldintza horietan sistemak edo inguruneak ez du azalduko aldatzeko joerarik.

Oreka termodinamikoko (oreka-)egoerak deskribatzen dira denborarekiko mendekotasunik ez dituzten koordenatu makroskopikoen, koordenatu termodinamikoak haiek, bidez.

Aurreko hiru oreka mota horietatik baten bat, edo bi, edo hirurak aldiberan, betetzen ez badira; hots, horiek agertzeko beharrezkoak diren baldintzak bete ezean, orduan, sistema desorekatuta dago (baldintzen betetze ezak desorekak dakar ondorioz): **desoreka egoeran** dagoela esan ohi da.

Hortaz, sistema baten barnean desorekaturiko indarren bat badago, edo desorekaturiko indarra sistemaren eta ingurunearen arteko indarren bat bada, orotariko *arazoak* sor daitezke: azalera-azalazioa, turbulenzia, zurrunbiloak, uhinak eta abar. Aipatutako fenomeno (*arazo*) horiek irauten duten bitartean sistema ez dago oreka-egoeretan, *desoreka egoeretatik igarotzen ari da*. Saiatuko bagina, esaterako, sistemaren egoera mekanikoa zehazten, hots, sistemari dagokion tenperatura finkatzen, ezin izango genuke, ez

bailego presioaren balio bakarria sistema osoari dagokiona; presioaren balioa ezberdina izango litzateke sistemaren puntu ezberdinetan. Arazo berbera izango genuke tenperaturari dagokionez: tenperatura-banaketa (aurrekoan presio-banaketa) sorraraziko lukete aipatutako fenomenoek kasu honetan ere bai.

Honako hau da ondorioa, beraz: oreka mekanikoa eta oreka termikoa izateko halabeharrezkoak diren baldintzak betetzen ez badira, desoreka egoeretatik igarotzen da sistema eta, horrela, ezin da deskribatu haren osotasunari dagozkion koordenatu termodinamikoak erabiliz. Beste moduan batean adierazita: desoreka egoeretatik igarotzen bada sistema ez dago esleitzea *presioaren* (P) edo/eta *tenperaturaren* (T) balio bakarria(k).

Kontuan izan kasu bereziarekin ari garela, hau da, masa konstanteko sistema hidrostatiakoarekin, zeinean, askatasun-gradu kimikoa, definizioz, *izoztuta* dagoen. Masa konstantea izango ez balitz, orduan, askatasun-gradu kimikoa aintzakotzat hartu behar da oreka termodinamikoaren definizioan. Eta azken hori izateko baldintzak beteko ez badira, ez dugu modurik sistemaren konposizio kimikoa, esaterako, zein den esateko: egoera kimikoa, egoera kimiko bakarria sistema osoari dagokiona, ez dago definiturik.

1. 3. Egoera-ekuazioa

Demagun esku artean dugun sistema masa konstanteko gasa dela. Gogoratu, laborategian gaude eta saikuntza bat egingo dugu, ondorioaren bat lortzeko asmotan. Ez dugu informazio handirik gasari buruz baina gordailu batean sartutakoan, aukera dugu haren presioa, tenperatura eta bolumena era errazean neurtzeko; eta horixe da egingo duguna txandaka.

Gasak betetzen duen gordailuaren bolumena finkatu dugu ezaguna den balioa (errazteko: gasaren bolumena finkatu dugu). Bestetik, ezaguna den eta eskura dugun egoera termiko batekin ukipen termikoan ezartzen dugu gordailua, bereizte-horma diatermanokoa bera. Errazteko: gasaren tenperatura nahi dugun balioan finkatzen dugu. Orduan, esperientziaren arabera, gasaren presioa finkatuta dago: ezin dugu nahi dugun moduan gasaren presioa aldatu.

Hau da, gasaren masa konstantea izanik, behin V bolumena eta T tenperatura finkatutakoan, P presioa finkatuta dago, sistemaren izaeraren arabera. (Gasa beste izanda, eta bolumenaren eta tenperaturaren balioak berberak izanik, presioaren balio ezberdina izan daiteke, gasaren propietateen arabera da.)

Hiru koordenatu termodinamikoaren sortan, (V, T, p) , bi baino ez dira independente; bi baino ezin ditugu era arbitrarioan aldatu eta guk geuk nahi ditugun balioetan finkatu, beti ere, **sistemaren oreka termodinamikoko egoerak** deskribatzeko asmotan.

Horrek guztiak esan nahi du existitzen dela orekarekin lotutako ekuazio (matematiko) bat koordenatu termodinamikoak lotzen dituen, elkarrekiko dependente bihurtuz. Ekuazio horri **egoera-ekuazio** deritza. Jakina, *egoera* horren barnean (argitzeko: *egoera* hitzaren barnean), *oreka-egoera* dago: oreka termodinamikoko egoeren ekuazioa da.

Sistema termodinamiko orori dagokio egoera-ekuazioa.

Egiantan, gehiago zehaztu behar da. Aurrerago ikusiko dugunez, formalismoa aldatutakoan (Callen liburura pasatutakoan), sistema ororen askatasun-graduak egoera-ekuazio bana dute **lotuta**. Beraz, egoera-ekuazioak *abizena* dauka: egoera-ekuazioa lotuta dagoen askatasun-graduaren bidez kalifikatzen da. Hots, askatasun-gradu mekanikoarekin lotutako egoera-ekuazioa, izatez, egoera-ekuazio **mekanikoa** da. Horrela bada, sistema hidrostatiakoak hiru egoera-ekuazio ditu: mekanikoa, termikoa eta kimikoa. Jakina,

masa konstanteko sistema hidrostatiakoak askatasun-gradu kimikoa *izoztuta* dauka (ezin du erabili haren egoera aldatzeko) eta, ondorioz, nahiz eta egoera-ekuazioa eduki badaukan, gehienetan, formalismotik kanpo uzten dugu. Azkenik, beraz, masa konstante sistema hidrostatiakoari 2 egoera-ekuazio dagozkie: mekanikoa eta termikoa.

Egoera-ekuazioak eduki fisikoa dauka: **sistemaren portaera propioa adierazteko** funtzio matematikoa da. Hau da, esan dudanez, edozein sistema hidrostatikoren, masa konstantekoak haiek, kasuan egoera-ekuazio mekanikoa dugu. Eta horren arabera, tenperatura finkatutakoan (eta gogoratu horrek zer esan nahi duen: ezaguna den egoera termikoan dagoen beste sistema batekin ukipen termikoan dagoela sistema hidrostatiakoa), V bolumena era askean aldatu dezakegu, baina P presioaren balioa berez finkatuko da. Edo alderantziz. Demagun bi gas ezberdinen kantita fikoak ditugula: masa konstanteko sistema hidrostatiakoak. Tenperatura berean, T finkatzen ditugu biak eta bien bolumena era librean aldatutakoan, bukaeran, balio berean finkatzen dugu: hots, bi gasen egoera termikoa berbera da eta bien bolumena ere bai. Jakina, bien kasuan presioa finkatuta izango dugu, horixe da hain zuzen ere egoera-ekuazioak egiten duena. Baina kontuz: bien presio ez du zertan berdina izan! Bakoitzaren egoera-ekuazioak *esango* du zenbat den bakoitzaren presioa egoera termiko horretan eta bolumenaren balio horretan.

Bi modutan *ondorioztatu* daiteke egoera-ekuazioa (sistema edozein dela eta haren askatasun-gradua ere bai edozein dela): makroskopikoki, egiten ari garen moduan, hots, laborategira joanda eta saiakuntzak eginez; edo, teorikoki, hots, fisika estatistikoa erabilita (2. lauhilekoan egingo duguna, ikusiko duzunez). Laborategian saiakuntzak bi modutan egin daitezke, baina hori apurtxo bat aurrerago argituko dugu.

Azter dezagun egoera-ekuazio kontzeptuak daukan beste eduki fisiko bat. Esan dugunez, *oreka termodinamikoko* egoeren ekuzioa da, izatez. Horrek esan nahi du, egoera-ekuazioak lotzen dituen aldagai termodinamikoen balioak finkoak baino ez direnean baino ezin dela kontuan izan, aplikatu, egoera-ekuazioa. Ondorioz, aztertzen ari garen sistema ez-oreka egoeraren batean badago, haren deskribapenean parte hartzen dituzten aldagai termodinamikoen balioak ez daudenez definituta, ez direnez finko, egoera horiek ezin dute *bete* (matematikoki) egoera-ekuazioa (funtzioa). Hots, egoera-ekuazioa ez dago ez-orekako egoeretan definituta, edo, fiskoki: egoera-ekuazioa ezin da erabili sistema desoreka egoeretatik igaroz gero.

Beste modu batean adierazteko. Ez-orekako egoera mekanikoetan (termikoetan) ez dago esatea zenbatekoa den sistema *osoaren* presioa (tenperatura): ez dago sistema osoari dagokion presioaren (tenperaturaren) balio bakarra: ez dagoen balio bat ezin da funtzio matematiko batean ordezkatu.

Orduan, egoera-ekuazioa, edozein dela bere jatorrizko askatasun-gradua, honako era honetan adieraz daiteke, orokorrean:

$$f(X, Y, Z, \dots) = 0$$

Sistemaren deskribapenean parte hartzen duten aldaga termodinamikoen funtzio implizitu modura. Jakina, f funtzio implizitu hori hainbat funtzio esplizituren baliokidea da: $X = X(Y, Z, \dots) \equiv Y = Y(X, Z, \dots) \equiv \dots$. Baliokide izateak esan nahi du bai funtzio implizituan zein hortik ondorioztatu daitekeen funtzio esplizitu denetan informazio fisiko berebera dagoela. Hots, funtzio

inplizitu berberatik lortutako funtzio esplizituak eduki fisiko berberaren aurpegi ezeberdinak dira: informazio fisiko berbera adierazteko era ezberdinak hain zuzen.

Berebat esan beharra dago egoera-ekuazioek adierazten dutela beti sistemaren deskribapenean erabil daitezkeen aldagai termodinamiko denak ez direla independente. Egoera-ekuazioek adierazten dituzte konfigurazio-espazioko **zatiak**, teknikoki: gainazalak dira, konfigurazio-espazioaren dimentsioen kopurua ken bat dimentsioko gainazalak, hain zuzen.

Bi kasu aztertuko ditugu segidan:

1. **3 askatasun-graduako sistema**
2. **2 askatasun-graduako sistema**

Dena dela, bietan aukeratuko dugu 3 dimentsioko konfigurazio-espazioa.

1. **3 askatasun-graduako sistema:** Konfigurazio-espazioa 3 dimentsiokoa izanik, horretan dauden puntuek sistemarekin lotutako oreka-egoerak (oreka termodinamikoko egoera, jakina, hemendik aurrera inplizituki onartuta dago hori) adierazten dituzte. Beraz, konfigurazio-espazioko puntu denek betetzen dute egoera-ekuazioa (edozein), eta konfigurazio-espazioa bera da egoera-ekuazioaren **zatia**.
2. **2 askatasun-graduako sistema:** Konfigurazio-espazioa 3 dimentsiokoa da, baina aldagai independenteen kopurua da 2, bi baino ez baitira askatasun-graduak. Orduan, egoera-ekuazioak (orok), aldagai termodinamikoaren arteko lotura adierazten duenez (kasu honetan konfigurazio-espazioa definitzeko aukeratutakoak), konfigurazio-espazioko zenbait puntu **aukeratzen ditu**, hain zuzen ere egoera-ekuazioak berak funtzio matematikoa denez **lotzen** dituenak. Hots, horrelako konfigurazio-espazioan sistemarekin lotutako oreka-egoerak egoera-ekuazioak definitzen duen gainazalean daudenak baino ez dira.

1. 4. Prozesuak

Egoera-ekuazioaren adierazpen diferentziala

Egoera-ekuazioaren adierazpen diferentziala dugu helburu. Inportantea da adierazpen hori lortzea, horretan oinarrituko baitugu prozesuen adierazpena. Betiko moduan, masa konstanteko sistema hidrostikoa erabiliko dut dena ondorioztatzeko, jakinik ez dela orokortasunik galtzen.

Masa konstanteko sistema hidrostikoa izanik 2 askatasun-graduak ditu: termikoa eta mekanikoa. Eta horietako bakoitzarekin lotuta egoera-ekuazioa, termikoa eta mekanikoa. Azterketa egoera-ekuazio mekanikoa erabilia egingo dut.

Normalean, honako era honetan adierazten da egoera-ekuazio mekanikoa:

$$V = V(T, p)$$

Modu horretan eta horren baliokidea den beste edozein modutan, ikusi [ariketa-orria](#).

Egoera-ekuazioa existitzen den funtzio, aldagai termodinamikoena, matematikoa da eta, beraz, **diferentzial zehatza**. Fisikariok esaten dugun moduan portaera oneko funtzioa da: jarraitua, deribagarria...horrela aukeratzeko dira sistemen propietate fisikoak adierazteko erabiltzen diren funtzio matematikoak.

Deribatu dezagun. Bi aldagai independenteko funtzioa denez, honako hau da dagokion diferentziala:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp$$

Fisikan, matematikako d diferentzialek gauza txikiak adierazten dituzte, maila makroskopikoarekin alderatuta (nahi dugun txiki!!), baina handiak maila mikroskopikoan. Beraz, idatzi dudana adierazpen diferentzial matematiko horrek honako hau adierazten du: bolumenak izan dezakeen aldaketarik orokorrena, bi aldagaiek (aldagai termodinamikoek) ekarpena egiten baitute. Hau da, fisikoki: bolumenak izan dezakeen aldaketarik orokorrena, sistemak eskura dituen bi askatasun-graduak erabiltzen baditu aldi berean eta era independentean.

Grafikoki, honako irudi honek adierazten du aldaketa diferentziala.

$V = V(T, p)$ egoera-ekuazio mekanikoaren diferentzialak bi atal ditu: deribatu partzialek adierazten dituztenak. Behin eta berriro agertu dira formalismoan deribatu partzialak. Oso inportantea da horiek ondo idaztea, formalki beharrezkoa delako (matematikariek esango lukete) baina baita ere eduki fisikoa dutelako.

Erreparatu diezaiozun lehengo atalari:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Atal horrek adierazten du nola aldatzen den bolumena tenperatura aldatzen dugunean P konstanteko baldintzatan; hots, baldintza esperimentalak adierazita daude eta egon behar dute adierazita. Bestela, atalak ez dauka zentzu fisikorik.

Beraz, V aldatzeko era orokorrean bi aldaketa independente egin behar dira: presio konstantekoa eta tenperatura konstantekoa. Irudiari begiratu, erraza konturatzeko diferentzialak (funtzio matematikoaren diferentzialak) bi puntu lotzen dituela. Baina kontuz: bi puntu horiek egoera-ekuazioa betetzen dutenez, egoera-ekuazioak defintzen duen gainazaleko puntuak dira, beraz, oreka-egoerak adierazten dituzte bi puntu horiek. Hori da, fisik adago hasierako eta bukaerako puntuetan.

Dena dela, zer adierazten du, fisikoki, diferentzialaren atal bakoitzak?

Desorekaturik dagoen indarren badagoela, sistema zegoen oreka-egoeratik aterako duena. kasu honetan, desoreka termikoa adierazten du atalak. Bigarrenak desoreka mekanikoa. Egiantan, adierazpen matematikoari berdin dio zer modutan lortzen den desoreka termikoa (mekaniko). Desoreka dago, hori da inportantea, eta desoreka horrek oreka-egoeratik aterako du sistema. Baina oreka egoeratik kanpo dagoenean sistema, ezin da egoera-ekuazioa erabili...ez baitago definituta, orduan, zer?

Fisikoki esan beharko dugu honako hau: desoreka termikoaren jatorri fisikoa edozein izanda ere (jatorria edozein izan daiteke baina modua ez, presio konstantean eragiten baita aldaketa), lehenengo atalak adierazten du P konstanteko desoreka mekanikoaren ondorioz oreka-egoera batetik beste batera pasarazi dela sistema, hasierako egoeran eta bukaerako egoeran sistemaren bolumenaren balioak V_0 eta V_1 izanik, hurrenez hurren, esaterako.

Jakina, desoreka sortzen da sistema eta ingurunearen artean eta bereizite-hormari esker. Gure esku dago bereizite-hormaren izaera, askatasun-graduei dagokienez, eta izaera aldaketa.

2. Lehen Printzipioa

Lana:

Masa konstanteko sistema hidrostatiakoaren egoera aldatzeko *moduak*

Iruzkina. Oinarrizko bereizketa: *sistema/ingurunea bikotea*

Lan adiabatikoa

Lehenengo Printzipioaren formulazio matematikoa

Lehenengo Printzipioaren adierazpen diferentziala: *laburbilduma*

Lehenengo Printzipioaren adierazpen diferentzialaren: *laburbildumari egindako iruzkina*

Bero-ahalmenak

Bero-iturriak

Lehenengo Printzipioaren adierazpen diferentzialaren *formak*

Dagoeneko lortu dugu *lehen printzipioaren* (1P) adierazpena, prozesu finitu bat zein prozesu infinitesimalari dagokiona, honako bi hauek, hurrenez hurren:

$$\delta Q = dU - \delta W$$

Gainera, lortu dugu sistema edozein denean, hots, harekin lotutako askatasun-graduak edozein idan daitezke eta edozein kantitatean izan ditzake. Oraingo honetan, berriro erabiliko dugu masa konstanteko

sistema hidrostatikoa, bi askatasun-gradukoa bera (*termikoa* eta *mekanikoa*), nahiz eta orain arte esan izan dugun moduan, hori egintean ez dugun orokortasunik galduko ondorioztatutakoetan.

Beraz, aztertuko dugun sistemak bi modutan baino ezin du egoera aldatu (edo *energia-edukia* aldatu): termikoki lotuta dagoela ingurunearekin, hots, askatasun-gradu termikoa erabiliz; edo, mekanikoki lotuta dagoela ingurunearekin, hau da, lan mekanikoa eginez.

Orduan, 1P-ari dagokion adierazpen diferentziala, dagoeneko ordezkaturata egin dezakeen lan mota bakarrari (mekanikoari: $\delta W = -p dV$, dagokion adierazpen diferentziala, egoera-aldaketa orokorrenaren kasuan honako hau da:

$$\delta Q = dU + p dV$$

Horixe da lehen printzipioaren adierazpen diferentziala masa konstanteko sistema hidrostatiakoaren kasuan.
Ez da lehen printzipioaren adierazpen diferentziala!

Horixe izango da abiapuntua *masa konstanteko sistema hidrostatiakoaren kasuan lehen printzipioaren adierazpen diferentziala lortzeko erabilgarri diren aldagai termodinamikoen edozein bikoteren funtzioan idazteko.*

Masa konstanteko sistema hidrostatiakoak askatasun-gradu termikoa eta mekanikoa baino ez ditu, *bi baino ez dira aldagai independenteak*. Aldagai independenteen sorta segidako edozein izan daiteke:

$$(T, V) \quad (T, p) \quad (V, p)$$

Idatz ditzagun bada, honako hauek:

$$\delta Q \rightarrow \delta Q(T, V)$$

$$\delta Q \rightarrow \delta Q(T, p)$$

$$\delta Q \rightarrow \delta Q(V, p)$$

Kontura zaitetz ez dudala, esateko, honako hau idatzi: $\delta Q = \delta Q(T, V)$. Hori idatzitakoan, agian, uler zitekeen *badagoela* δQ funtzio bat, hots, badagoela prozesu infinitesimal batean sistema bati dagokion *beroa* propietatearen aldaketa infinitesimala: **EZ!!** Hori ez da egia, jakina. Lehenengo aldiz idazten dudanez, geiziaz adierazten dut eta iruzkin honez laguntzen dut argitzeko.

Hemendik aurrera = **berdintza** erabiliko dut, nahiz eta idatziko dudana ekuazioa izango den diferentzialen arteko erlazioa, diferentzialen batura, eta inondik inora ez existitzen den funtzio baten adierazpen diferentziala.

Orduan, honako hauek lortzea dugu helburu:

$$\delta Q = \delta Q(T, V)$$

$$\delta Q = \delta Q(T, p)$$

$$\delta Q = \delta Q(V, p)$$

Praktikotasunari begira, lortuko dugun adierazpenean *koefiziente esperimentalak*, $(\alpha, \kappa_T, C_p, C_V)$, agertu dira. Beraz, beste hau ere bai izan daiteke helburua: masa konstanteko sistema hidrostatiakoaren kasuan, lehen printzipioaren adierazpen diferentziala lortzea koefiziente esperimentalen funtzioan, horretarako edozein bi aldagai independenteen sorta aukeratu dugula.

Fisikari dagokionez, irakurketa honako hau da: lortuko dugun adierazpenak adierazten du (masa konstanteko) sistema hidrostatiakoak *trukatzen duen* beroa (beroaren adierazpen diferentziala) jarrai diezaiokeen prozesu orkorrenari jarraitzean; hots, trukatzen duen beroak *bi* atal izango ditu: sistemak berak daukan energia-edukiaren aldaketa, δU , eta sistemak berak egiten duen lana, lan mekanikoa bera, δW .

Idatziko dugu, beraz, edozein prozesutan (masa konstanteko) sistema hidrostatiakoak trukatu duen beroaren adierazpen diferentziala, horretarako nahi ditugun aldagai termodinamiko independente aukeratu ditugula.

Edozein aldagai termodinamikoren funtzioan *idaztea* oso interesantea da, horien bidez adierazten baita zer moduz, zer baldintza esperimentaletan, gertatu den prozesua. Hots, modu honetan ***kontuan hartzen ari gara*** prozesua gertatu den baldintza esperimentalak.

Idatz dezagun bada $\delta Q = \delta Q(T, V)$ aldaketa diferentzialarek dagokion adierazpena (T, V) erabilita.

$$\delta Q = dU - \delta W \equiv \text{sistemahidrostatiakoan: } \delta Q = dU + p dV$$

Dena idatzi behar dedanez (T, V) bikotearen funtzioan, idatz dezadan U bikote horren funtzioa; hots, onar dezadan abiapuntuan $U = U(T, V)$ daukadala eta barne-energia *funtzioari* dagokion adierazpen diferentziala idatziko dut, honako hau:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Berori abiapuntuan ordezkaturakoan, honako hau lortzen dut:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + p dV$$

Dagoeneko, eskuin aldean, bi aldagai independenteen aldaketa diferentzialak dauzkat: dT eta dV . Berridatziko dut:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

Soilik gogorarazteko: lehen printzipioaren adierazpen diferentziala baino ez da hori, (masa konstanteko) sistema hidrostatiakoan eta (T, V) bikoteko aldagaiak independente izanik; hots, eragin dugun prozesu infinitesimalean, T eta V aldatuta, sistemak trukatu duen bero kantitate infinitesimala, bi atal dituen berak: (barne-)energia-edukiaren aldaketa eta prozesuan sistemak egin duen lan (mekaniko) infinitesimala.

Momentuz ahaztu egingo dut adierazpenaren eduki fisikoa eta erreparatuko diot soilik *adierazpen matematikoari*. Gainera, zenbait manipulazio egingo dut, hain zuzen:

1. dT erabilita zatitu egingo dut:

$$\left[\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \right] \times \frac{1}{dT}$$

$$\frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{dV}{dT}$$

2. lortutako emaitza bi baldintza esperimentaletan aztertuko dut:

- V bolumena konstatean

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_V$$

Eskuineko lehen atala erraztu eginten da eta, bigarrena, era bai: bolumena aldatu behar dut, tenperatura aldatuz horretarako baina bolumena kontante mantenduz! Beraz, $\left(\frac{dV}{dT} \right)_V$ koefizientea nulua da identikoki eta berdin dio zer koefiziente daukan biderkatzen: $\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]$.

Honako hau da lortzen dudana adierazpena:

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Lortutako berdintza hori erabiltzen orokorra da eta edozein sistema hidrostatikotan betetzen da.

Kontura zaitenez $\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = C_V$ dela; hortaz, egiaztatu, honako hau ondorioztatu dut, erabat orokorra dena, gainera:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Edozein sistema hidrostatikoren kasuan barne-energiaren barne-egituraren alderdi bat ezagutzen dugu, beti: sistema hidrostatikoen barne-energiaren bolumen konstanteko aldaketa tenperatura aldatzean da bolumen konstanteko bero-ahalmena, koefiziente esperimentala bera.

- P presio konstantean

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

Oraingo honetan, eskuin aldeko lehen atala aurreko kasuan erraztu den modu berean errazten da: tenperatura aldaketa neurtu behar da, tenperatura aldatuz, P konstanteko baldintzatan. Eskuin aldeko bigarren atalaren kasuan aldiz, gauzak ezebrdinak dira: egiaztatu, honako honi erreparatu behar diozu:

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_P \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Egiaztatu behar dela, presio konstanteko baldintzek $\frac{dV}{dT}$ deribatuaren (diferentzialaren) aldaketa baino ez dutelako aukeratzeko; hots, baldintza esperimentalek aldaketa osoaren proiektzioa aukeratzeko dute. Eskuin aldeko lehen atalari dagokionez, arestian lortutako kontuan hartuz, C_V dela dakigu.

Azkenik ezker aldeko atala da $\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = C_p$, definizioz. Beraz, ondorioz, honako hau idatz dezaket:

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Ekar dezadan gogora $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ koefiziente esperimentalaren definizioa eta, horren bidez, honako hau idatz dezaket:

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] V\alpha$$

Oraindik ez dut helburua lortu: $\delta Q = \delta Q(\{\alpha, \kappa_T, C_p, C_V\})$ adierazpena. (Kontuz!! Ondo irakurri = berdintza.)

Horretarako, idatz dezadan azkenik ondorioztatutako adierazpena beste modu batea, zeinean, *azalaraziko* dudan barne-energiaren barne-egitura, falta zaidan deribatua (partziala) aukeratutako aldagai termodinamikoaren independenteen funtzioa, hots, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$, honako hau:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{C_p - C_V}{V\alpha} - p$$

Ordezkatu egingo ditut lehen printzipioaren adierazpen diferentzian lortutako barne-energiaren bi deribatuak, honako hau lortuz:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

$$\delta Q = C_V dT + \left[\frac{C_p - C_V}{V\alpha} - p + p\right] dV$$

$$\boxed{\delta Q = C_V dT + \left[\frac{C_p - C_V}{V\alpha}\right] dV}$$

Lortu dut, beraz, lehen printzipioaren adierazpen diferentziala, masa konstanteko sistema hidrostatikoen kasuan, T eta V aldagai independentetzat hartuz eta koefiziente esperimentalen funtzioan.

Esan bezala, adierazpen horrek adierazten du sistemak trukaturako bero kantitate infinitesimala, erangidako prozesuan T eta V aldatutakoan.

Prozesu horretan sistemaren barne-energiaren aldaketa erraz kalkulatu daiteke, konturatuz, barne-energiaren diferentziala (jakina, kasu honetan benetako diferentziala, U existitzen den funtzioa baita, sistemaren propietate bat adierazten duena) aukeratutako aldagai termodinamiko independenteen, T eta V , funtzioan baita ere lortu dudala:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V = \frac{C_p - C_V}{V\alpha} - p$$

Azkenik, sistemak trukaturako bero kantitate infinitesimala eta haren barne-energiaren aldaketa infinitesimala lortutakoan, lehen printzipioaren adierazpenean ordezkatuta,

eragindako prozesuan sistemak egin duen lana (infinitesimala) kalkulatu dezaket. Hots, prozesuan sistemak egin dituen energia-truke guztiak, *desordenatua* (beroa) eta *ordenatua* (lana) ezagunak dira.

Orduan, sistema edozein izanda (masa konstanteko hidrostatikoa), berari buruzko informazioa koefiziente esperimentaletan daukagula eta prozesua ezaguta, aztertutako kasuan T eta V aldagai termodinamiko independenteen funtzioan, **dena** dugu kalkulaturik.

Deskribatu dudak hori guztia errepikatu dezaket, baina arestian esan bezala, aldagai termodinamiko independenteen bikotea (finkatu dudak sistemaren kasuan) edozein dela. Honako hauek guztiak dira lortzen direnak:

1. (T, V) aldagai independenteak:

- lehen printzipioaren adierazpen diferentziala edo sistemak trukatu duen beroa:

$$\bullet \quad \delta Q = C_V dT + \left[\frac{C_p - C_V}{V\alpha} \right] dV$$

- barne-energiaren barne-egitura; hots, bi deribatuak:

$$\bullet \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$$

$$\bullet \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{C_p - C_V}{V\alpha} - p$$

$$\bullet \quad dU = [C_V] dT + \left[\frac{C_p - C_V}{V\alpha} - p \right] dV$$

2. (T, p) aldagai independenteak:

- lehen printzipioaren adierazpen diferentziala edo sistemak trukatu duen beroa:

$$\bullet \quad \delta Q = C_p dT + \left[-(C_p - C_V) \frac{\kappa_T}{\alpha} \right] dp$$

- barne-energiaren barne-egitura; hots, bi deribatuak:

$$\bullet \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_p - p V \alpha$$

$$\bullet \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = -(C_p - C_V) \frac{\kappa_T}{\alpha} + p V \kappa_T$$

•

3. (V, p) aldagai independenteak:

- lehen printzipioaren adierazpen diferentziala edo sistemak trukatu duen beroa:

$$\bullet \quad \delta Q = \left[\frac{C_p}{V\alpha} \right] dV + \left[\frac{\kappa_T}{\alpha} C_V \right] dp$$

- barne-energiaren barne-egitura; hots, bi deribatuak:

- $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = \left[\frac{C_p}{\nu\alpha} - p\right]$

- $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \frac{\kappa_T}{\alpha} C_V$

- $dU = \left[\frac{C_p}{\nu\alpha} - p\right] dV + \left[\frac{\kappa_T}{\alpha} C_V\right] dp$

Hori guztia orkortu dezaket aztertzen ari naizen sistema beste edozein denean, *masa konstanteko sistema orokorraren kasurako*, zeinak 2 askatasun-gradu baino ez dituen edukiko, termikoa eta beste bat, orokorra. Orokorra den askatasun-graduarekin lotutako aldagai termodinamiko intentsiboa eta estentsiboa dira Y eta X , hurrenez hurren. Beraz, aldagai independenteen sorten bikoteak izango dira: (T, X) , (T, Y) eta (X, Y) . Horrelako bakoitzaren kasuan honako adierazpen orokor hauek ondorioztatzen dira:

$$\delta Q = dU - \delta W$$

$$\delta W = Y dX$$

$$\delta Q = dU - Y dX$$

1. (T, X) aldagai independenteak:

- lehen printzipioaren adierazpen diferentziala edo sistemak trukatu duen beroa:

- $\delta Q = C_X dT + \left[\frac{C_Y - C_X}{\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y}\right] dX$

- barne-energiaren barne-egitura; hots, bi deribatuak:

- $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_X = C_X$

- $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_X = \frac{C_Y - C_X}{\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y} + Y$

- $dU = [C_X] dT + \left[\frac{C_Y - C_X}{\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y} + Y\right] dX$

2. (T, Y) aldagai independenteak:

- lehen printzipioaren adierazpen diferentziala edo sistemak trukatu duen beroa:

- $\delta Q = C_Y dT - [(C_Y - C_X)\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_X] dY$

- barne-energiaren barne-egitura; hots, bi deribatuak:

- $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_Y = C_Y + Y\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y$

- $\left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_T = -(C_Y - C_X)\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_X + Y\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_T$

- $$dU = \left[C_Y + Y\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y\right]dT + \left[-(C_Y - C_X)\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_X + Y\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_T\right]dY$$

3. (X, Y) aldagai independenteak:

- lehen printzipioaren adierazpen diferentziala edo sistemak trukatu duen beroa:

- $$\delta Q = \left[\frac{C_Y}{\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y}\right]dX - \left[\left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_X C_X\right]dY$$

- barne-energiaren barne-egitura; hots, bi deribatua:

- $\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_Y = \left[\frac{C_Y}{\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y} + Y\right]$

- $\left(\frac{\partial U}{\partial Y}\right)_X = -\left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_X C_X$

- $$dU = \left[\frac{C_Y}{\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y} + Y\right]dX - \left[\left(\frac{\partial T}{\partial Y}\right)_X C_X\right]dY$$

Gure esku dago beti, printzipioz, sisteman eragindako prozesua deskribatzeko erabiliko diren aldagai termodinamikoak aukeratzea. Prozesuan aldagaiaren batek konstante badirau, aukera onena da berori sartzea erabiliko diren aldagaien sortan, konstante izanik haren aldaketa osoa nulua izango baita; baina bere diferentziala ere bai, eta hauxe da interesantea, ez baitu ekarpenik egingo, eta bere integrala nulua izango baita. Jakina, bilatzen ari garen bukaerako sistemaren oreka-(termodinamikoko)egoeraren *zati* bat dagoeneko ezaguna da: hasieratik konstante zen aldagaia bukaeran ere bai konstantea, hasierako balioan.

Honen bestez, lehen printzipioaren azaleko informazioa eta barneko egitura aztertu dugu edozein sistemaren kasuan eta eragiten diogun edozein prozesutan *trukatzen* duen edozer kalkuatu ahal izateko. Dena dela, oraindik ere badago beste adierazpen bat erabilgarri dena kalkulu horiek guztiak hobeto bideratzeko, honako hau:

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

Adierazpen hori ondorioztatzeko bigarren printzipioaren beharra dago, eta aztertutakoan printzipioa ondorioztatuko dut, baina ordura arte erabil daiteke eta erabili behar da.

Bere eduki fisikoari dagokionez, honako hau esan daiteke: masa konstanteko edozein sistema hidrostatikoren $\{C_p, C_v, \alpha, \kappa_T\}$ koefiziente esperimentalak ez dira independente.

Jakina, orokortu daiteke eta 2 askatasun-graduak, termikoa eta beste bat (Y, X) , edozein sistemaren kasuan honako hau lortzen da:

$$C_Y - C_X = T \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_Y^2 \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_T$$

3. Gas idela

Sarrera

3. 1. Espantsio askea, zabalte askea...

Orain arte egin dudun moduan, masa konstanteko sistema hidrostatikoa aztertuko dut; beraz, 2 askatasun-graduko sistema. Onartuko dut sistema gas egoeran dagoela. Horrenbestez, sartu egingo dut irudiko tanga. Tanga erabat isolatuta dago, hau da, bere hormak (kanpokoak) finkoak dira, zulorik gabekoak eta adibatikoak. Modu horretan, bertan sartutako sistema hidrostatikoa ez dauka inolako elkarrekintzarik ezerrekin: ez dauka ingurunerik, printzipioz.

Dena dela, irudian ikus daitekeen modura, tangak bi gune ditu: ezkerrekoa eta eskuinekoa, eta gasa ezkerrekoan sartu dut. Eskuineko gunea berezia da oso, erabat hustuta baitago. Bi guneen arteko bereizte horma, jakina, erabat isolatzailea da. Orduan, egiatan, bi guneeek osatzen dute *unibertsoa* eta eskuineko gunea ezkerrekoaren ingurunetzat jo daiteke, nahiz eta, esan bezala, hasierako egoera honetan *ez duten elkar ikusten*.

Berriro gogoratu behar dut normalean erabiltzen ditugun *tramankuluak*, *zilindroak*, *pistoiak* eta *abarrekoak* erabat idealak direla. Hau da, pentsa ditekete *gure buran* baino ez daudela eta erabiltzen ditugula soilik sistemak *konfinatzeko* eta sistemen eta inguruneen arteko loturak ezartzeko. Hori guztia aintzakotzat hartuz aztertu behar da segidan eragingo dudun prozesua.

Esku artean dudun gasaren hasierako egoera da irudian adierazitakoa. Ken dezagun, **bat-batean**, gasa dagoen ezkerreko gunearen eta ingurunetzat har daitekeen eskuineko gunearen arteko bereizte-horma. Denon esperientziaren arabera da gasak beteko duela eskuragarri duen tangaren bolumen osoa. Hortaz, *denbora nahikoa igarotakoan*, gas tangaren bolumen osoan hedatuta egongo da. Horixe da bukaerako oreka-egoera.

Azter ditzagun eragin dudun prozesuan gertatu diren energia-trukeak. Horretarako daukagun tresna bakarra lehen printzipioa da. Beraz, azter dezagun energiaren kontserbazioaren printzintzipioa.

Lehenik, esan behar dut bereizte-horma kendu dudun moduan kenduta, bat-batean, erabat desargertaraziz (buruan baino ezin da hori egin, jakina), eragin dudun prozesua ez da kuasiestatikoa. Hots, dakizunaren arabera, ezin da jakin nola joan den sistema hasierako oreka-egoeratik bukaerako oreka-egoerara, ibilbidea ez dago definituta, finkatuta. Jakin daitekeen gauza bakarra da: hasieran, ezkerreko gunea betetzen zegoela (eta horrek finkatzen du gasaren egoera termikoa, mekanikoa eta kimikoa) eta, bukaeran, bi guneeek, ezkerrekoak eta eskuinekoak, osatzen duten bolumen osoa betetzen dagoela (honek ere bai finkatzen du sistemaren egoera termikoa, mekanikoa eta kimikoa, hasierakoan berdina).

Prozesua *finitua* da, beraz, lehen printzipioaren hanako adierazpena erabiliko dut:

$$Q = \Delta U - W$$

Gertatu den gasaren zabaltzea baldintza adiabatikotan gertatu da, ingurunearekin ukipen termikorik gabe, beraz, sistemak ezin izan du energia bero moduan trukatu ingurunearekin: $Q = 0$. Beste horrenbeste esan daiteke lan mekanikoari buruz: sistema zabaladu da *hutzaren kontra*, ez baita inolako ukipen mekanikorik ingurunearekin, beraz, lan mekanikoa egin gabez zabaldu da: $W = 0$. Orduan, hauxe da ondorioa: $\delta U = 0$. Hots, zabaltzean gasak dituen askatasun-graduak ezin dituen ez erabili zabaltzean, *izoztuta* baitaizka, askatasun-gradu horien energia-trukeetarako ekarpenak, horixe da lehen printzipioak neurtzen duena, nuluak dira. Ez dakigu nola gertatu den prozesua, baina badakigu haren ondorioz hasierako eta bukaerako sistemaren barne-energiaren balioak berdinak dira. Honako hau betetzen dela onartu behar da:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow U_f - U_i = 0 \Rightarrow U_f = U_i$$

Beraz, inondik inora ezin da onartu honako hau betetzen denik:

$$dU \neq 0 \Rightarrow dU = 0 \Rightarrow U = \text{konstante}$$

Azken hori egia izango litzateke prozesua infinitesimala eta kuasiestatikoa izanda, bestela ez. Eta eragin dudana moduan ez da ez infinitesimala ezta kuasiestatikoa ere.

3. 2. Gas idela kontzeptua

Aurreko ataleko prozesua erabiliko dut *gas idela (perfektua)* definitzeko. Prozesuak berak aukeratuko du masa konstantekoa dela, nahiz eta ez den orokortasunik galduko. Eragingo diot prozesua, beraz, eta bi hipotesi onartuko ditut gasari buruz:

1. gasaren barne-energiak konstante dirauela prozesuan; matematikoaki: $dU = 0$
2. gasaren tenperatura ez dela aldatu prozesuan; matematikoki: $dT = 0$

Bi hipotesi horiekin, bi modutan aztertuko dut:

1. Sistema deskribatzeko T, V aldagai independenteen sorta aukeratuta:
Idatz dezadan dU diferentzialari dagokion adierazpena, honako hau:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Adierazpena erraztuko dut kontuan hartuz onartutako bi hipotesiak:

- $dU = 0$ eta $dT = 0$, ondorioa da:

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0}$$

2. Sistema deskribatzeko T, p aldagai independenteen sorta aukeratuta:
Idatz dezadan dU diferentzialari dagokion adierazpena, honako hau:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp$$

Adierazpena erraztuko dut kontuan hartuz onartutako bi hipotesiak:

- $dU = 0$ eta $dT = 0$, ondorioa da:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

Lortutako bi ondorioen ondorioa da barne-energiak tenperaturarekiko mendekotasuna baino ez duela:

$$U = U(T)$$

Hau da, onartzen bada eragin diodan prozesuan gasaren barne-energiak konstante diraule ($dU = 0$) eta, gainera, *prozesuan gasaren tenperatura ez dela aldatzen* ($dT = 0$), orduan, definitu berri dudan gasaren barne-energiak tenperaturarekiko mendekotasuna baino ez dauka (masarekikoa izateaz gain, jakina). (Ikus beheerago.)

Edozein sistemaren kasuan, askatasun-graduek egoera-ekuzio bana dute lotuta. Horren arabera, (masa konstanteko) gas idealari 2 egoera-ekuzio dagozkio: egoera-ekuzio *mekanikoa* eta egoera-ekuzio *termikoa*. Egoera-ekuzio mekanikoa da orain arte gas idealtzat jo duzuen gasak betetzen zuen *ekuzioa*, hots, honako hau:

$$pV = nRT$$

Adierazpen horretan, R da gasen konstantea ($R \approx 0.082$ atm.litro/K.mol, edo $R=2$ cal/K.mol; n da mol kopurua, finkoa bera.

Bestetik egoera-ekuzio termikoa da zabaltze aske berezi horretatik ondorioztatutakoa:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

Egiatan, forgatu daiteke nahikoa dela baldintza hori betetzea $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ betetzeko eta, beraz, $U = U(T)$ izateko.

Azkenik, beraz, bi egoera-ekuzioek honako hauek definitzen dute gas ideala:

$$pV = nRT$$

$$U = U(T)$$

Ondorio fisikoa: gas idealaren bolumenaren eta presioaren balioen konbinazio *askotarako* barne-energiaren balioa berbera da: $pV = [nR]T$.

Iruzkinak:

1. Ikusi den moduan, egoera-ekuzioa mekanikoaren, $V = V(T, p)$ funtzioko forman emanda bera, lehen deribatuak (haiekiko proportzionalak), tenperaturarekiko eta presioarekiko, α eta κ_T , hurrenez hurren. Orduan, gas idealaren kasuan, egoera-ekuzioa mekanikoa ezaguna denez, honako hauek dira koefiziente esperimental *mekanikoak*:

$$\alpha = \frac{1}{T}$$

$$\kappa_T = \frac{1}{p}$$

2. Aurreko biak *Mayer-en* erlazioan ordezkatzuz gero, honako hau lortzen da:

$$C_p - C_V = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \Rightarrow C_p - C_V = nR$$

3. Azkenik, gas idealen koefiziente esperimental *termikoak*, C_p eta C_V (horiek ere egoera ekuazio baten, termikoaren, lehen deribatuak dira; baina bigarren printzipioa aztertu arte ezin izango dugu hori egiaztatu), gas idealaren kasuan konstanteak dira.

4. Gainera, konstanteen balioak honako hauek dira, gasa *monoatomikoa* den kasuan:

$$C_p = \frac{5}{2} nR \quad C_V = \frac{3}{2} nR \quad \text{Gasa} \quad \textit{diatomikoa} \quad \text{den} \quad \text{kasuan:}$$

$$C_p = \frac{7}{2} nR \quad C_V = \frac{5}{2} nR$$

5. Interesantea da ondorioztatzea gas idealaren barne-energiaren barne-egitura. Lehenengo printzipioaren adierazpen diferentzialaren zenbait forma aztertu denean, ondorio orokor bat lortu da edozein sistema hidrostatikoren barne-energiaren temperaturarekiko, bolumena konstante mantentzean, deribatuari dagokionez, honako hau:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

Kontuan izanik gas idealaren barne-energiak temperaturarekiko mendekotasuna baino ez duela, honako hau idatz daiteke:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = C_V$$

$$\boxed{dU = C_V dT}$$

3. 3. Lehen Printzipioaren adierazpena, gas idelaren kasuan

Helburua da idaztea lehen printzipioaren adierazpen diferentziala gas idealaren kasuan. Zenbait modu dago hori lortzeko. Besteak beste, horrek adierazten du *Termodinamikaren* ezaugarrietako bat: zenbait modutan lor daiteke helburu berbera abiapuntu berberatik, hau da horren adibide. Gainera, aukeratutako aldagai independenteen sortak bi izango dira: (T, V) eta (T, p) .

Agian, modurik errazena lehenngo printzipioaren adierazpen diferentziala idazteko gas idealaren kasuan da zuzenean ekartzea sistema hidrostatikoen kasuan ondorioztatu ditugun adierazpenak, ondoren moldatuz gas idealaren informazioa erabilita; hots, sistemari buruzko informazioa erabiliz egoera-ekuazioen forman. Beraz, (T, V) bikotaren funtzioan idatziz, honako hau da lehen printzipioaren adierazpen diferentziala:

$$\delta Q = C_V dT + \left[\frac{C_p - C_V}{V\alpha}\right] dV$$

Gas idealari buruzko informazio dena kontuan hartuz, honako hau idatz dezaket:

$$\boxed{\delta Q = C_V dT + p dV}$$

Berori ondoriozta daiteke, lehen printzipioaren adierazpen diferentzial orkorretik abiatuta:

$$\delta Q = dU - \delta W$$

Kontuan hartuz, gas ideala sistema hidrostatikoa dela, $\delta W = -p dV$ dela, beraz, eta $dU = C_V dT$ (egoera-ekuazio termikoa) dela, zuzenean lortzeko:

$$\delta Q = C_V dT + p dV$$

Berridatziko dut, baina kasu hoentan, (T, p) adagai-sorta erabilia. Oraingo honetan, adierazpen orokorrean sistemari buruzko informazioa ordezkatu beharrean, zuzenean beste modu batean ondorioztatuko dut. Horretarako, sistemari buruzko informazioa behar dut, jakina,

1. egoera-ekuazio mekanikoa:

- deribatuko ditut ezkerreko eta eskuineko atalak:

$$pV = nRT \Rightarrow d(pV = nRT)$$

$$d(pV) = d(nRT) \Rightarrow V dp + p dV = nR dT$$

- lortutako emaitzetik $p dV$ bakanduko dut:

$$p dV = nR dT - V dp$$

- adierazpen hori lehen printzipioaren adierazpenean ordezkatuko dut:

$$\delta Q = dU + (nR dT - V dp)$$

2. egoera-ekuazio termikoa:

- $dU = C_V dT$ (bostgarren iruzkina)
- adierazpen hori lehen printzipioaren aurreko adierazpenean ordezkatuko dut:

$$\delta Q = C_V dT + (nR dT - V dp)$$

$$\delta Q = (C_V + nR) dT - V dp$$

3. Mayer-en eralzioa:

- $C_p - C_V = nR$
- adierazpen hori lehen printzipioaren aurreko adierazpenean ordezkatuko dut:

$$\delta Q = C_p dT - V dp$$

Honako bia hauek dira, beraz, lortutako lehenengo printzipioaren adierazpen diferentzialaren bi forma baliokideak gas idealaren kasuan:

$$\delta Q = C_V dT + p dV$$

$$\delta Q = C_p dT - V dp$$

3. 4. Prozesu adiabatikoak, gas idealetan

Oraingo honetan, prozesu jakin bati dagokion adierazpen matematikoa lortuko dut. Adierazpen matematikoa aldeazurretik finakatutako aldagai termodinamikoen funtzioan idatziko dut. Aztertuko dudana adibidean, bi izango dira aldagai termodinamiko independente, nahiz eta ez den orokortasunik galduko. Jakina, aztertuko dudana sistema gas ideala da, baina ez da orokortasunik galduko prozesuei dagokien adierazpenen ondorioztapena egiteko bete beharreko urratsei dagokionez; beraz, segidan egindo dudana

honek guztiak balioko du edozein sistemaren kasuan, edozein prozesuren kasuan horri dagokion adierazpen matematikoa lortzeko.

Prozesu bati dagokion adierazpen matematikoa lortzea aldagai termodinamiko independente jakinen funtzioan da aldagai horiek (segidako kasuan bi) definitzen duten konfigurazio-espazioan (segidako kasuan planoan) aldagaien arteko lotura lortzea: hots, aurkitzea plano horretan prozesua betetzen duten puntuen segida, funtzio matematiko moduan. Beraz, aurkitu beharreko puntuek, planoan daudenez sistemaren egoera-ekuazioak bete beharko dituzte, baina prozesuko puntuak izango direnez, prozesuari dagokion baldintza bete beharko dute baita ere.

Orain arte dugun tresna bakarra ondorioztapena aurrera eramateko da lehen printzipioaren adierazpen diferentziala. Dena dela, kontuan izan berori ez dela *ekuazio diferentziala*, baizik eta diferentzialen arteko erlazioa: printzipioz, besterik gabe ezinezkoa da berori integratzea. Hala ere, prozesu bati dagokion adierazpena aurkitu nahi denez, prozesua definituta dago: ibilbidea defintuko duen baldintzaren bat ezagutuko da. Horrek esan nahi du fisikoki prozesu kuasiestatikoaz ari garela eta, beraz, diferentzialen arteko erlazio hura integratu ahal izango dela

Onodoko zerrendako puntuak dira betebeharrekoak, ondorioztapena egiteko:

1. finkatu erabiliko diren aldagai termodinamiko independenteak
2. idatzi lehen printzipioaren adierazpen diferentziala
3. lehen printzipioaren adierazpen diferentzian ordezkatu:
 - prozesuari dagokion informazioa
 - sistemari dagokion informazioa
4. integratu lortutako ekuazio diferentziala

1. Finkatu erabiliko diren aldagai termodinamiko independenteak:

Betiko moduan, edozein izan daitezke. Dena dela, lehendabizi T eta V finkatuko ditut. Esan bezala, horrek esan nahi du lortuko dudala *gas idealaren kasuan prozesu adiabatikoek p / V diagraman duten adierazpen matematikoa*. Hots, honako funtzio matematikoa: $p = p(V)$, edo $V = V(p)$, (V / p) diagrama, jakina.

Iruzkina:

Aldagai independenteak beste edozein izan daitezke, eta horien funtzioan lortzeko, prozedura errepikatu behar da. Edo, lortutakoan adierazpena, horretan ordezkatzea egoera-ekuazioa behar den moduan, azken adierazpenean beharrezkoak diren aldagaiak baino ez agertarazteko.

2. Idatzi lehen printzipioaren adierazpen diferentziala:

Honako hau da lehen printzipioaren adierazpen diferentziala:

$$\delta Q = dU - \delta W$$

3. Ordezkatu lehen printzipioaren adierazpen diferentzialean:

- *prozesuari* *buruzko* *informazioa:*

Ondorioztatu beharreko prozesu adiabatikoa da, beraz, $\delta Q = 0$ beteko du. Gogoratu *adierazpena lortzeak* prozesua bera kuasiestatiko bihurtzen duela eta, ondorioz, era infinitesimalean azter daiteke: horrenbestez idatzi ahal izan da beroaren aldaketa diferentziala, nahiz eta ez-zehatza izan.

Ordezkatuko dut *prozesuari buruzko informazioa:*

$$0 = dU - \delta W$$

- *sistemari buruzko informazioa:*

Gas idealean berori bi modu baliokideetan idatzi dut, bi aldagai termodinamiko independenteen sorta ezberdinak erabilita, (T, V) eta (T, p) :

$$\delta Q = C_V dT + p dV$$

$$\delta Q = C_p dT - V dp$$

$$0 = C_V dT + p dV$$

$$0 = C_p dT - V dp$$

Prozesuari buruzko informazioa ere bai dagoela:

Iruzkina:

Puntu honetan, horietako edozein integratu daiteke, prozesuari dagokion adierazpen lortzeko (T, V) edo (T, p) diagrametan, hurrenez hurren. Bi adierazpen horietan prozesuari buruzko informazioa ($\delta Q = 0$) eta sistemari buruzko informazioa ($dU = C_V \wedge \delta W = -p dV$) dago.

Dena dela, biak erabiliko ditut *aldiberean*, bieran dT desagertaraziz. Horretarako, dT duten eskuineko atalak, ezkerrean pasatuz, honako idatziko dut:

$$C_V dT = -p dV$$

$$C_p dT = +V dp$$

Elakrren artean zatituz eta berridatziz, honako hau lortzen dut:

$$\frac{C_p}{C_V} \cdot V dp = -p dV$$

Gas idealetan, dakigunez, C_p eta C_V konstanteak dira, beraz, haien arteko zatidura ere bai. Gainera, behin baino gehiagotan agertuko denez, izena dauka bero-ahalmenen arteko zatidurak: *koefiziente adiabatikoa*, honako hau:

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V}$$

Hortaz, aurreko ekuazio diferentziala era honetan idatz dezaket:

$$\gamma \cdot V dp = -p dV$$

4. Integratu lortutako ekuazio diferentziala:

Aldagaiak banatuta daudenez, erraz integratu daiteke, honako hau lortuz:

$$p V^\gamma = C$$

Iruzkina:

Arestian aipatu dudanez, (T, p) adagaietan lortu nahi izanez gero *prozesu adiabatikoen edierazpena*, egoera-ekuazioa, mekanikoa, baino ez da ordezkatu behar. Orduan, idatz dezadan prozesuari dagokion adierazpenean egoera-ekuazioa honako era honetan idatzita: $p = p(T, V)$, hots, hauxe: $p = \frac{nRT}{V}$.

$$\left[\frac{nRT}{V} \right] \times V^\gamma = C \quad \Rightarrow \quad T V^{(\gamma-1)} = \frac{C}{nR} \equiv (C')$$

Integratzen badut honako ekuazio diferentziala:
 $0 = C_p dT - V dp$
 $C_p dT = V dp$

Idatz dezadan $V = V(T, p) \equiv V = \frac{nRT}{p}$, egoera-ekuzioa erabilita, aurreko adierazpena (T, p) aldagaietan idazteko.

$$C_p dT = \frac{nRT}{p} dp \quad \Rightarrow \quad \frac{C_p}{nRT} dT = \frac{1}{p} dp$$

Aldagaiak banatuta daudenez, erraza da honaino heltzea:

$$T \frac{C_p}{nR} = C p$$

Kontuan hartuta *Mayer-en* eralzioa, gas idealean: $C_p - C_v = nR$, honako era honetan idatz dezaket aurreko adierazpena, γ koefiziente adibatikoaren definizioa erabilita:

$$T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = C$$

Berdin antzeko prozedurari segituz, honako hau lor **dezaket**, (T, V) aldagai independenteen sortaren funtzioan:

$$T V^{1-\gamma} = C$$

Lortutako prozesuen adierazpide grafikoa, p/V diagraman

Lortu berri dudan prozesuari dagokion malda p/V diagraman lortzea ariketa interesantea da. Horretarako, gas idelaren prozesu adiabatikoen adierazpena p/V diagraman, $p = p(V)$ forman idatzi eta deribatu baino ez da egin behar.

Adieraz dezadan bada prozesuaren malda (diagramako edozein puntutan):

$$pV^\gamma = C \quad \Rightarrow \quad p = \frac{C}{V^\gamma}$$

Bi aldeak deribatuz gero, honako hau lortzen da:

$$dp = C \cdot \gamma V^{-\gamma-1} dV \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{p}{V}}$$

Iruzkina: Prozesu isotermikoen forma, p/V diagraman

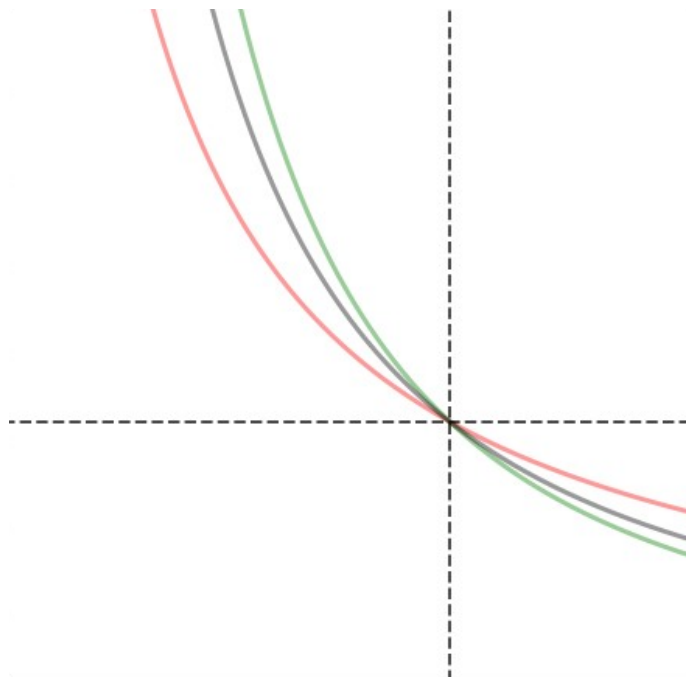
Prozesu isotermoen adierazpen matematikoa p/V diagraman oso erraza da ondorioztatzea. Horretarako, egoera-ekuazioa mekanikoari erreparatu behar da:

$$\left. \begin{array}{l} pV = [nR]T \\ T = T_0(\text{konstante}) \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{pV = [nR]T_0}$$

Kalkulatuko dut prozesu isotermoei dagokien malda, aurreko kasuan egin dudan moduan eta haiei dagokienarekin alderatzeko:

$$dp = C \cdot \gamma V^{-1} dV \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V}}$$

Gas idealaren indize adiabatikoa, dela monoatomikoa zein diatomikoa, beti da $\gamma > 1$. Beraz, edozein kasutan, p/V diagramako edozein puntutan prozesu adiabatikoei dagokien malda prozesu isotermoei dagokiena baino handiagoa da balio absolutuan, bi kasuetan, negatiboak izanik. Hortaz, puntu beretik pasatzen diren lerro adiabatikoa eta isoterma honako era honetan irudikatu behar dira:



3. 5. Prozesu politropikoak, gas idealetan

Lau prozesuren azterketa, gas idealetan:

Isotermoa

Aldameneko irudiak adierazi duen moduan, bereizte-horma diatermanoz inguraturiko gas ideala dugu esku artean; T_0 tenperaturako bero-iturriarekin ukipen termikoan eta hasierako P_i presioko presio-iturriarekin ere kontaktuan. Iturriaren presioa P_f balioraino kuasiestatikoki aldatu da.

Lortu ondokoak:

1. Transferitutako lana,
2. trukaturiko bero-kantitatea, eta
3. gasaren barne-energiaren aldaketa.

Ebazpena

Erantzunen ordena aldatuko dut.

- Bero-iturriarekin ukipenean gertatzen den prozesuan tenperatura konstantea da; prozesu isotermoa da, beraz.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = c_V n R \Delta T \\ \Delta T = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\Delta U = 0}$$

- Tenperatura konstantea denez, *prozesuaren ibilbidea* finkatuta dago eta lana, esaterako (diferentzial ez-zehatza) kalkulatu daiteke, ibilbidean integratuz. Kalkulatuko dut lana. Horretarako, $p = p(T, V)$ funtzioa, prozesuarena, adieraziko dut.

$$W = - \int \frac{nRT}{V} dV$$

eta tenperatura konstantea denez:

$$W = - \int nRT \frac{1}{V} dV$$

$$\boxed{W = - nRT \ln \frac{V_f}{V_i}}$$

edo, egoera-ekuazioa erabilia:

$$W = -nRT \ln \frac{p_i}{p_f}$$

- Azkenik, beroa kalkulatzeko, prozesu osoari, makroskopikoari, lehen printzipioa aplikatuko diot, diferentziaz kalkulatu daitekeela esaten da:

$$Q = -W$$

Interpretatu dezadan aurreko emaitza. Bero-iturriarekin ukipen termikoan gertatu den prozesua denez, tenperatura konstantea da. Ondorioz, gas idealaren barne-energiaren edukia ezin da aldatu: hasierakoa bukaerakoaren berdina da. Baina, gas ideala espantsioantu da; hau da, lana egin du (kanporatu du). Horrek energiaren edukia beheratuko du. Beherapena bero-iturritiko bero-xurgapenak konpentsatuko du. Barne-energiaren edukia aldatu gabe lana egin ahal izateko bero xurgatu behar du bero-iturritik. Beroa lan bihurtuko da, sistema tartekari moduan erabilia.

Isobaroa

M masako eta s sekzioko pistoi batek horma diatermano eta iragaztezinezko zilindro bertikal batean dagoen 1 mol gas itxi du. Bero-iturrien segida infinituarekin ukipean jarritz, T_1 -etik T_2 -ra pasatu da gasaren tenperatura.

Lortu ondokoak:

1. Hasierako eta amaierako egoeren presioa eta bolumena,
2. Q , W eta ΔU .

C_V eta C_P konstanteak dira, pistoiaren beste aldean hutsa dago; eta, azkenik, grabitateak soilik du eragina pistoiaren gainean.

Ebazpena

Tenperatura era kuasiestatikoan aldatzeko, bero-iturrien sorta batekin ukipen termikoan jarri behar da sistema. Kasu honetan, zilindroa ixten presio konstantea eragingo duen pistoia dago; beraz, gertatuko den prozesua presio konstantekoa da, isobaroa $P = \frac{Mg}{s}$, esan bezala. Tenperaturak gora egiten duen heinean, presioa konstante adenez, bolumenak ere bai gora egingo du: proportzionalak dira bolumena eta tenperatura (egoera-ekuazio mekanikoa).

1. Bolumena kalkulatzeko egoera-ekuazioa erabiliko dugu:

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p}$$

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow V_f = \frac{nRT_f}{p} \Rightarrow \boxed{V_f = \frac{s}{Mg} nRT_f}$$

2. Barne-energia kalkulatzeko, egoera-funtzioa denez (diferentzial zehatza), berdin dio nolakoa izan den prozesua, zer ibilbidetan gertatu den. Egoera-ekuazio termikoaren bidez lor daiteke *beti* barne-energiaren aldaketa.

$$\Delta U = c_V n R \Delta T \Rightarrow \boxed{\Delta U = c_V n R (T_f - T_i)}$$

3. Lanari dagokionez, kontuan hartuko dut prozesua isobaroa izan dela:

$$W = - \int p dV \Rightarrow W = - p \int dV \Rightarrow W = - p \Delta V \Rightarrow$$

$$W = - \frac{Mg}{s} \frac{s}{Mg} nR(T_f - T_i) \Rightarrow \boxed{W = - nR(T_f - T_i)}$$

4. Beroa kalkulatzeko, berriro ere bai diferentziaz egingo dut:

$$Q = c_V nR(T_f - T_i) - \{-nR(T_f - T_i)\} \Rightarrow Q = (c_V + 1)nR(T_f - T_i) \Rightarrow \boxed{Q = c_p nR(T_f - T_i)}$$

Konturatu behar da, zuzenean kalkulatu daitekeela, kasu honetan, gas idealak trukatu duen beroa, ezaguna baita nola gertatu den prozesua, presio konstantean. Orduan, koefiziente esperimentalaren definiziotik abiatuta lor daiteke, kasu honetan, presio konstanteko bero-ahalmena.

Azken adierazpena idazteko gas idealearen *Mayer-en* erlazioa erabili dut: $c_p = c_V + 1$.

Edo: $C_p = C_V + nR$.

Isokorora

Aurreko ariketako sistema berbera dugu; beraz, gas ideala dugu esku artean. Kasu honetan bolumena konstante mantenduko dut; horretarako, pistoiaren gainean area era jarraituan botako da.

Lortu:

1. Botatako are-kantitatea,
2. Q , W eta ΔU .

Ebazpena

Oraingo honetan, berriro ere, bero-iturrien sorta erabiliz, sistemaren tenperatura aldatuko da T_1 etik T_2 ra; baina, bolumena konstante mantenduz. Tenperatura-aldaketak berarekin lotuta dakarren bolumen-aldaketa (presioa konstante mantenduz), presioa aldatuz konpentsatuko dugu. Kasu honetan, presioak segituko dio tenperaturari: $pV = nRT \Rightarrow p \propto T$, $\frac{nRT}{V}$ konstantea baita.

1. Betiko eran, barne-energiari berdio dio prozesu mota:

$$\Delta U = c_V nR \Delta T \Rightarrow \boxed{\Delta U = c_V nR(T_f - T_i)}$$

2. Lana kalkulatzeko oso erraza da, bolumena konstantea baita.

$$W = - \int p dV \Rightarrow W = - p \int dV \Rightarrow W = - p \Delta V \Rightarrow W = 0$$

bolumena konstantea baita.

3. Azkenik, beroari dagokionez, lanik egin ez duenez sistemak, barne-energiaren aldaketaren berdina da.

$$Q = \Delta U \Rightarrow \boxed{Q = c_V nR(T_f - T_i)}$$

Baina hori argi zegoen: bolumen konstanteko prozesua izanik, ezaguna ibilbidea, eta trukatuako beroa lortu daiteke C_V bero-ahalmena zuzenean integratuz:

$$C_V \equiv \frac{\delta Q}{dT} \Rightarrow \delta Q = C_V dT \Rightarrow Q = C_V \Delta T$$

Aurreko ariketan gertatu den modu berean ere, oraingo honetan bero-kantitatea lortzeko, prozesua gertatu den baldintzak kontuan hartuz, zuzenena kalkulatu daiteke: presioa konstante mantenduz edo bolumena konstante mantenduz, bero-ahalmenaren definizioa aplikatuz:

$$\int \delta Q = \int C_{\text{baldintzak}} dT$$

Adiabatikoa

Aurreko ariketako zilindroko hormak adiabatikoak direla onartuko da. Hasierako tenperatura T_i da.

1. Zenbateko masa-kantitate gehitu behar diogu pistoiari kuasiestatikoki bukaerako tenperatura $T_f = kT_i$ izateko?
2. Lortu Q , W eta ΔU .

Ebazpena

Prozesua adiabatikoa da; eta, beraz, sistemaren oreka-egoera ezaugarrituko dituzten aldagai guztien balioak aldatuko dira; ez edozein modutan, jakina, ondoko adierazpenetako bati segituz:

$$TV^{\gamma-1} = C$$

Egoera-ekuazioa bera eta horietako bigarrena erabiliko dut, bukaerako oreka-egoerarekin lotutako aldaien balioak kalkulatzeko:

- Hasierako egoera: $(T_i, p_i = \frac{Mg}{s}, V_i = \frac{nRT_i}{\frac{Mg}{s}})$
- Bukaerako egoera: $(T_f = kT_i, p_f = \frac{(M + \Delta m)g}{s}, V_f = \frac{nRT_f}{p_f})$

$$\left. \begin{array}{l} p_f = p_i \left(\frac{T_i}{T_f} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} \\ p_f = \frac{(M + \Delta m)g}{s} \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\Delta m = M \left[k^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} - 1 \right]}$$

1. Prozesua adiabatikoa izan denez, honako hau bete da:

$$\boxed{Q = 0}$$

2. Lehen Printzipioa aplikatuz, ondoko hau izango dugu: $\Delta U = W$

$$\Delta U = c_V n R (T_f - T_i) \Rightarrow \boxed{\Delta U = W = c_V n R \Delta T}$$

Iruzkina:

Aurreko horiek guztiak lortzeko badago beste modurik. Lehen printzipioaren adierazpen diferentziala izan daiteke abiapuntua. Jakina, horretarako, ondorioztatutako adierazpenetatik egokia aukeratu behar da; hots, aztergai den prozesuarekiko aldagai termodinamiko independente egokituak erabiltzen dituen.

Esaterako, prozesu itsotermoaren kasuan, prozesua bera deskribatuta dago T eta P erabilia: hasierako eta bukaerako egoeren presioaren balioak aipatzen ditu eneuntuatuak, batetik, eta, bestetik, prozesua isoterma denez, tenperatura konstantea da, beraz, dT nulua da. Orduan, prozesua aztertzeko aldagai termodinamiko *egokituak* dira zalantzarik gabe P (balioak ezagunak dira) eta T (berarekin lotutako atalak ez baitu ekarpenik egiten).

Honako hau da erabili beharreko lehen printzipioaren adierazpen diferentziala:

$$\delta Q = C_p dT + \left[-(C_p - C_V) \frac{\kappa_T}{\alpha} \right] dp$$

$$\left. \begin{array}{l} \delta Q = C_p dT + \left[-(C_p - C_V) \frac{\kappa_T}{\alpha} \right] dp \\ dT = 0 \Rightarrow C_p dT = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\delta Q = \left[-(C_p - C_V) \frac{\kappa_T}{\alpha} \right] dp}$$

Sistemari buruzko informazioa erabilia:

$$\left. \begin{array}{l} \delta Q = \left[-(C_p - C_V) \frac{\kappa_T}{\alpha} \right] dp \\ \alpha = \frac{1}{T} \\ \kappa_T = \frac{1}{p} \\ (C_p - C_V) = -nR \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\delta Q = \left[-nR \frac{T}{p} \right] dp}$$

Baina $T = T_0$ eta aurreko ekuazio diferentziala zuzenean integratu daiteke:

$$\delta Q = \left[-nR \frac{T}{p} \right] dp \Rightarrow Q = -nR T_0 \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right)$$

Puntu horretan, egoera-ekuazioa (mekanikoa) erabil daiteke berriro eta arestian lortutako emaitza berreskuratu:

Beste prozesuei dagokionez honako hauek dira lehen printzipioaren adierazpen **egokiak**, aldagai termodinamikoek dagokienez:

Isobaroa

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= C_p dT + \left[-(C_p - C_V) \frac{\kappa_T}{\alpha} \right] dp \\ dp &= 0 \\ \alpha &= \frac{1}{T} \\ \kappa_T &= \frac{1}{p} \\ (C_p - C_V) &= -nR \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{C_p dT}$$

Jakina, horixe da modua presio konstantea denean, horrek defintzen du ibilbidea diferentzial ez-zehatza kalkulatzeko, sistemak trukatu duen bero kalkulatzeko. Bestetik, kasu berezi $\Delta U = C_V \Delta T$ denez, gertatu den prozesua edozein izanda ere, hots, nahiz eta prozesuan presioa izan den konstante, barne-energiaren aldaketa ezaguna da. Gainera, lehen printzipioaren adierazpena (finitua, prozesu osoari dagokiona) aplikatuz, ondorioztatuko da lanari dagoekiona balioa. Dena dela, beti kalkulatu daiteke oso erraz, presio konstante izanik, honako hau baita: $W = -p_0 \Delta V$.

Isokoroa

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= C_V dT + \left[\frac{C_p - C_V}{v\alpha} \right] dV \\ dV &= 0 \\ \alpha &= \frac{1}{T} \\ \kappa_T &= \frac{1}{p} \\ (C_p - C_V) &= -nR \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{\delta Q = C_V dT}$$

Jakina, horixe da modua bolumena konstantea denean, horrek defintzen du ibilbidea diferentzial ez-zehatza kalkulatzeko, sistemak trukatu duen bero kalkulatzeko. Sistemak ez du lan mekanikorik egin, bolumena ez baitu aldatu. Beraz, barne-energiaren aldaketa da trukatu duen beroa. Dena dela, kasu berezi honetan argi zegoen, gas idealean $\Delta U = C_V \Delta T$ baita.

Adiabatikoa

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= \left[\frac{C_p}{v\alpha} \right] dV + \left[\frac{\kappa_T}{\alpha} C_V \right] dp \\ \delta Q &= 0 \\ \alpha &= \frac{1}{T} \\ \kappa_T &= \frac{1}{p} \\ (C_p - C_V) &= -nR \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{0 = \left[\frac{C_p}{v\alpha} \right] dV + \left[\frac{\kappa_T}{\alpha} C_V \right] dp}$$

4. Termodinamikaren Bigarren Printzipioa

4. 1. Sarrera

Dagoeneko bi printzipio aztertu dituzte: Zero eta Lehen printzipioak. Interesantea da konturatzeko aipatutako printzipioek aldagai termodinamiko bana dutela lotuta: tenperatura eta barene-energia, hurrenez hurren. Zero printzipioak adierazten du sistemek (sistema termodinamikoek) duten ezaugarri bat ukipen termikoei dagokienez eta tenperatura-funtzioak ezaugarritzen ditu egoera termikoak, hots, ukipen termikoen ondorioz sistemak lortzen dituzten egoerak. Lehen printzipioa da energiaren kontserbazioaren printzipioa baina zero printzipioari esker sistemek duten askatasun-gradu termikoaren bidez trukatzeko duten energia (bero moduan, jakin dugunez) baita ere kontuan hartuz. Printzipio honek sistemen beste propietate bat jartzen du jokoan: barne-energia. Eduki fisikoari dagokionez hauxe da lehen printzipioak adierazten digu zer prozesu gerta daitezkeen: gerta daitezkeen prozesuetan energiak kontserbatu behar du, derrigorrean.

Ikusiko denez, bigarren printzipioak beste aldagai termodinamikoa bat jarriko du jokoan: entropia, nahiz eta ikusiko duzun moduan, entropia bera bigarren printzipioaren ondorio den; hots, bigarren printzipioak ez du entropia behar. Printzipioak adierazten du izadian asimetria bat dagoela: *prozesu batzuk berez noranzko batean gertatzen dira baina ez dira berez gertatzen kontrako noranzkoan.*

Aldameneko irudian adierazita daude sistema isolatu, unibertsoa bera, hortaz, bati dagozkion zenbait egoera. Adierazpide grafikoa kualitatiboa da oso, baina, arras argigarria. Bertikalean adierazi dira aztertu beharreko unibertsoari dagozkion *energiak* eta horizontalean, egoerak; esaterako, egoera termikoak, tenperaturaren balioez adieraziko direnak. Lehen printzipioaren arabera horizontal berean dauden egoerak lotzen dituen edozein prozesu gerta daiteke, horizontal berean dauden egoerek barne-energiaren eduki berbera baitute. Baina, bigarren printzipioak adierazten du horietan, zeintzuk gerta daitezkeen berez. Esaterako, irudian geuzien bidez adierazi dira berezko prozesuak, hau da, *A* egoeratik *B* egoerara berez (*eskua sartu gabe*) eraldatu daiteke sistema; eta hortik, *C* egoerara... Aldiz, unibertso horrek ezin du *berez* *A* egoera berreskuratu *B* egoeratik, edo *C* egoeratik...

"La especie elegida", J. L. Arsuaga e Ignacio Martínez, ISBN 9788499983141

Capítulo 11: La inteligencia social

6. Tamaño del cerebro y tamaño del grupo social

En otro capítulo de este libro nos hemos preguntado para qué sirve ser bípedo, es decir, qué tipo de adaptación es ésta y con qué nicho ecológico está relacionada. Ya vimos que la respuesta no es fácil. Sin embargo, nadie se pregunta para qué sirve ser inteligente. Estamos tan convencidos de que la inteligencia es un don que nos hace superiores a cualquier otra

forma viviente que no nos preocupamos por su valor adaptativo. Sin embargo, la expansión cerebral es una especialización como la de cualquier otro órgano, y la selección natural la ha favorecido porque presentaba ventajas en el contexto del nicho ecológico de los homínidos en los que se produjo (que no fueron todos, como se ha visto). ¿Cuáles fueron esas ventajas?

Hay dos momentos de la evolución humana en los que se produce una marcada expansión del tamaño cerebral, que podría ponerse en relación con cambios significativos en las pautas sociales.

La primera de estas expansiones se produce con el *Homo ergaster*, donde el volumen cerebral pasa de representar aproximadamente un tercio del valor promedio de nuestra especie, como en los australopitecos y parántropos, a llegar hasta los dos tercios (el *Homo habilis* ocuparía una posición intermedia). La segunda gran expansión tiene lugar en el último medio millón de años, y produce los enormes cerebros de nuestra especie y de los neandertales.

El aumento del volumen cerebral comporta, como hemos visto, un cambio en la alimentación, porque afecta a un tejido energéticamente costoso. En consecuencia, se incorporan a la dieta en cantidades sustanciales las proteínas y grasas animales. A diferencia de algunos vegetales muy abundantes (aunque poco energéticos), estos recursos no se distribuyen de manera continua en el medio, ni son fáciles de obtener, por lo que aumenta el tamaño del territorio a recorrer y el tiempo de búsqueda. Al mismo tiempo, desde el *Homo ergaster* los ritmos de crecimiento se sitúan ya próximos a los nuestros, lo que supone un período de dependencia infantil más prolongado que en antropomorfos y homínidos anteriores. Todo esto implica que difícilmente una madre podría hacerse cargo, ella sola, de varias crías al mismo tiempo. Por este motivo es posible que el gran cambio social se produjera en el *Homo ergaster*, aunque algunos autores sostienen que tuvo lugar en la segunda gran expansión cerebral, la nuestra y la de los neandertales.

Izadiko asimetria, esperientziaren arabera...

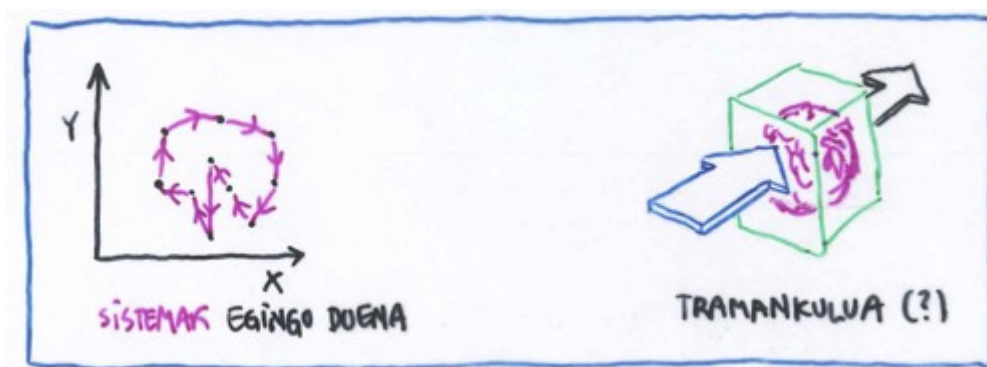
Lana → beroa transformazio mota

Bi harri elkar igurtziko ditut urperatuta daudela. Bi harrien arteko marruskaduraren aurkako nik egin beharreko lana harrien baerne-energia bihurtzen da eta honek, harrien tenperatura jasotzeko joera du. Baina, kontuz, harriak urperatuta daudenez eta, onartuta, ura bero-iturria dela (haren masa oso handia delako), orduan, harrien eta uraren arteko ukipen termikoa dagoenez, berehala kanporatuko da energia uretara, bero moduan, harrietatik. Uraren egoera termikoa ez da aldatuko, esan bezala bero-iturria baita. Orduan, harrien egoera termikoa ez da aldatu. Onartuko dut, baita ere, harrien egoeraren gainerako ezaugarriak ez direla aldatzen, nahiz eta marruskadura egon: dena da ideala eta harrien egoera ez da aldatzen. Hortaz, eragin dudan prozesuaren ondorioa hauxe da: nik egindako lan mekanikoa oso-osorik urak jaso duen bero bihurtu da, harrien marruskadurari esker eta haiek tartekari direla, hots egoera aldatu gabe. Horren beste adibide bat da zirkularaztea korrante elektrikoa uretan murgilduta dagoen erresistentzia elektriko baten barrena. Jakina, ura bero-iturritzat hartuko dut eta onartuko dut korrante elektrikoaren zirkualzioak ez duela erresistentzia elektrikoaren, sistemaren, egoera aldatuko. Kasu honetan ere bai, egindako lan elektriko osoa erresistentziari esker uretara pasatu da oso-osorik. Berrito ere, lana, elektrikoa oraingo honetan, bero bihurtu da eta bihurtze hori egoera aldatu ez duen sistema batek egin du.

4.2. Zikloak eta makina termikoak: motorrak, hozkailuak eta bero-punpak

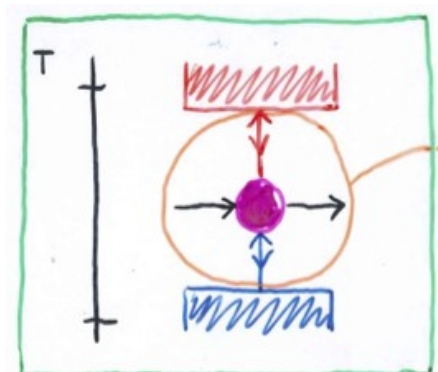
Aurreko atalean aipatu dudan moduan, zenbait baldintza betetzeko, prozesu sinpleen segidak, azpiprozesuz osatutako prozesu konplexuak eragin behar dira. Azpiprozesu konplexu horien ondorioz aztertzen ari den sistemaren egoera berreskuratzen bada, hots, hasierako egoera eta bukaerakoa berbera izanik prozesu konplexuaren bidez **zikloa** bete dela esaten da.

Esaterako, betiko moduan inolako orokortasunik galdu gabe, onartuko dut aztergai dudan sistema bi askatasun-graduko dela. Beraz, dagokion konfigurazio-espazioa da plano, beheko irudian adierazita dagoena. Demagun X eta Y direla aldagai termodinamiko independenteak. Irudian adierazitako azpiprozesuz osatutako prozesu konplexuak hasierako egoerara eraman du sistema: zikloa osatuz.



Hori guztia termodinamikoki aztertuz, baina fisikoki azter daiteke ere bai. Hori da eskuineko irudian adierazi dena. Azterketa *fiskoak* kontuan hartzen ditu zikloan gertatu diren *energia-trukeak*: sistemak trukatu duen beroa, egin (jaso) duen lana eta bere barne-energiari gertatu zaion aldaketa; hots, lehen printzipioa aplikatzea da. Tramankulua fisikoan sartzen den gezi handiak adierazten du zikloan *sartzen den energia* eta gezi txikiak, *ziklotik ateratzen dena*. Berdin dio zer motatako tramankulu fisikoa den, kontua da energia kantitate bat sartzen dela eta beste bat ateratzen dela.

Bi azterketak aldi berean adierazteko honako diagrama motak erabiltzen dira.



Horietan goikoaldean gorri koloreko bero-iturria dago eta behe-aldean, aldiz, urdin koloreko beste bero-iturri bat. Irudiaren ezkerrean, bertikalean, tenperatura-ardatza irudikatu da. Horretan, bi tenperatura adierazi dira, T_1 goi-tenperatura, gorri koloreko bero-iturriari dagokiona eta, T_0 behe-tenperatura, urdin kolorekoari dagokiona, lehena bigarren baino handiago izanik, $T_1 > T_0$ ikurrak adierazi duenez. Bi iturrien artean zirkuluak ziklikoki dabilen sistema adierazten du. Azkenik, lau gezi irudikatu dira: sistema eta goi-tenperaturako bero-iturriaren arteko gezi bikoitza, gorria bera; sistema eta behe-tenperaturako bero-iturriaren arteko gezi bikoitz urdina; horizontalean, bi gezi beltz, ezkerretik sisteman sartzen dena eta, eskuinean, sistematik ateratzen dena. Gezi bikoitzek sistema eta bero-iturrien arteko bero-truke *algebraikoak* adierazten dituzte. Barnean dute zeinua: positiboak, sisteman sartuko da energia bero moduan, zein negatibo, sistematik aterako da energia bero moduan, izan daitezke. Horizontaleko gezi beltzek lan adierazten dute: ezkerrekoak sistemari egiten zaion lana eta, eskuinekoak, sistemak egindakoa.

Iruzkina:

Nahiz eta bi bero-iturri baino ez diren adierazi, horrek ez du esan nahi bi bero-iturrik baino ez duela parterik hartu zikloan. Edozein ziklo eratzeko, gehienetan, bero-iturri asko erabili behar da, bestela ezinezkoa da zikloa bideratzea. Irudiko bero-iturriek honako hau adierazten dute: zikloa betetakoan, sistemak efektiboki positiboki eta negatiboki trukatu dituen bero kantitateak. Hots, efektiboki zikloaren ondorioz, sisteman sartu da bero kantitate bat eta atera da beste bero kantitate bat: azpiprozesu denen ondorioz sisteman sartu diren bero kantitate guztien batura, positiboa bera, eta azpiprozesu guztien ondorioz sistematik atera diren bero kantitate guztien batura, negatiboa bera, beti aadieraz daitezke goi-tenperaturan eta behe-tenperaturan dauden bi bero-iturriekin trukaturako bero kantitateen bidez.

Azkenik, lehen printzipioaren adierazpenean idatzitako Q beroa da bi bero kantitate horien arteko batura algebraikoa, zeinua barnekoa bera. Lana, bere aldetik, da sisteman sartutako edo sistematik ateratakoa. Barne-energiari dagokionez, zikloa betetakoan **beti** da nulua, $\Delta U_{zikloa}^{sis} = 0$. Jakina, berne-energia egoera-funtzioa da (diferentzial zehatza) eta berdina zaio ibilbidea, kontau hartzen ditu hasierako eta bukaerako egoerak, eta berdina izanik haiei dagokioen eberne-energiaren balioa berbera da.

Orduan, hori guztiaren ondorioz honako era honetan idatzi behar dut lehen printzipioaren adierazpena, zikloari aplikatuta, beti ere sistemaren erreferentzia-sisteman:

$$Q = -W$$

Kontuz! Horrek ez du esan nahi beroa oso-osorik lan bihurtu denik! Gogoratu, bero dela azpiprozesu denetan gertatu diren bero-trukeen batura algebraikoa, beraz, ez da bero-truke bakarra lan bihurtu dena.

Azken irudian adierazi den eskema erabiliko da hiru *makina termiko* grafikoki adierazteko:

1. Motor

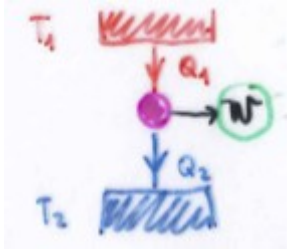
termikoa:

Motor termikoaren helburua da lan egitea. Horretarako, sisteman sartzen den energia, bero moduan, aprobeztatuz, nahiz eta energia, bero moduan, kanporatuko duen Motor termikoarekin lotuta dagoen parametroa da *etekina*:

$$\mu = \frac{|W|}{|Q_1|} \Rightarrow \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|W|}$$

$$\mu = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Neurtzen du: zenbat lan atara den sartutako energia, bero moduan, unitateko.



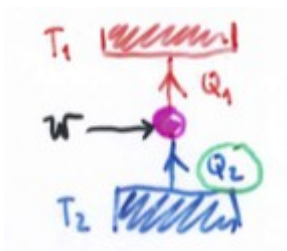
2. Hozkailua:

Hozkailuaren helburua da *gauzak* hoztea. Horretarako, sisteman sartzen den energia, lan moduan, aprobetxatzen du tenperatura beheratu nahi zaion sistemari energia, bero moduan, ateratzeko, eta gainerako energia, bero moduan, kanporatuko du. Hozkailuarekin lotuta dagoen parametroa da *etekina*:

$$\epsilon_h = \frac{|Q_2|}{|W|} \Rightarrow \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|}$$

$$\epsilon_h = \frac{1}{\frac{|Q_2|}{|Q_1|} - 1}$$

Neurtzen du: zenbat bero atara zaion behe-tenperaturako sistemari sartutako energia, lan moduan, unitateko.



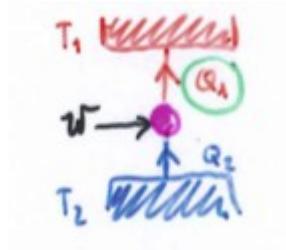
3. Bero-punpa:

Bero-punparen helburua da *gauzak* berotzea. Horretarako, sisteman sartzen den energia, lan moduan, aprobetxatzen du tenperatura handiagotu nahi zaion sistemari energia, bero moduan, sartuz, eta horretarako behar den energia, bero moduan, behe-tenperaturan dagoen bero-iturritik lortuko du. Bero-punparekin lotuta dagoen parametroa da *efizientzia*:

$$\epsilon_{b-p} = \frac{|Q_1|}{|W|} \Rightarrow \frac{|Q_1|}{|Q_1| - |Q_2|}$$

$$\epsilon_{b-p} = \frac{1}{1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}}$$

Neurtzen du: zenbat bero sartu zaion goi-tenperaturako sistemari sartutako energia, lan moduan, unitateko.

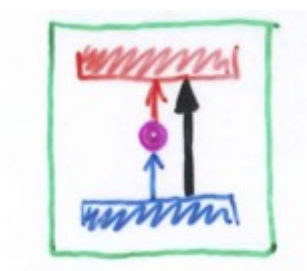


4. 3. Termodinamikaren bigarren printzipioaren enuntziatuak

Termodinamikaren bigarren printzipioa, ikusiko duzunez, modu askotan adieraz daiteke. Izan ere, izadiako asimetriak aurpegi ezberdinak dauzka, enuntziatu banarekin. Segidan, printzipioaren bi enuntziatu aztertuko ditut. Lehengoak biltzen du denok dugun esperientzia; bigarrena azaltzeko, aldiz, beharrezkoak dira motorrak, beraz, ez dago denon esperientzietan. Denok esango dugu bero beti doala *beroago* dagoen sistematik *hotzagodagoen* sistemara; hots, beroa doala tenperaturaren maldan behera. Inork ez du inoiz ikusi sistema bat **berez** hozten, hots, bera baino beroago dagoen ingurunera beroa kanporatzen eta, ondorioz, hozten. Modu berean ere, inork ez du inoiz inon ikusi zoruan, esaterako, geldiunean dagoen pilota, bat-batean eta berez, bote eginez gora egiten. Aldiz, pilota berbera, mahaian egonda eta mahai kenduta, berez, erortzen da zorura, bote eginez, azkenean, geldiunera iritsiko da. Hau da: prozesu batzuk noranzko batean **berez** gertatzen dira eta aurkako noranzkoan ez dira gertatzen, sarreran komentatu dudan moduan.

Calusius-en bigarren printzipioaren enuntziatua

Ez dago prozesurik zeinaren **ondorio bakarra** den gorputz hotzetik gorputz berorako bero-trukea.



Irudiak adierazten du enuntziatua: beroak ezin du berez gorputz hotzetik gorputz berora pasatu, ezin du gora egin tenperaturaren maldan.

Kelvin-en eta Planck-en bigarren printzipioaren enuntziatua

Ez dago prozesurik zeinaren **ondorio bakarra** den lan bihurtzea gorputz batetik hartutako bero guztia.



Irudiak adierazten du enuntziatua: goi-tenperaturan dagoen bero-iturritik ateratako beroaren *zati* bat baino ezin da lan bihurtu, beti utzi behar da zatiren bat behe-tenperaturan dagoen bero-iturriren batean. Horixe da izadiak ordainarazten gaituen zerga: bero ezin da oso-osorik lan bihurtu.

Iruzkina:

Garrantzitsua da oso honi erreparatzea: bi enuntziatuetan **ondorio bakarra** esplizituki aipatzen da. Berori edo horren antzekoa den edo baliokidea den esamoldea erabili ezean, *bideratu* daitekeen prozesuaz ari gara, baina ez *gertatu* daitekeenaz; *bideratu* aditzak erreferentzia egiten badio kanpotik eragindako prozesuari eta *gertatu* aditzak, aldiz, berez gertatu den prozesua adierazten du. Hots, hotz (*hotzago*) dauden sistemak hoztu daitezke eta, ikusi denez, badago oso-osorik beroa lan bihurtzea, baina ez aipatutako hiru ezaugarri haiekin bat etorri, enuntziatuak implizituki behar duena.

Beraz, bereziki eta esplizituki azpimarratzekoa da **ondorio bakarra**, edo horren baliokide diren *eskua sartu gabe...*, *beste sistemaren batean eraginik izan gabe...*, *beste inolako eraginik gabe...*, edozein esamolde erabili behar dela anuntziatuetan; bestela, aipatzen diren prozesuak posibleak baitira, nahiz eta ez berez.

Kontuan izan bigarren printzipioak *berezko prozesuez ari dela*, berezko prozesuen noranzkoaz.

Termodinamikaren bigarren printzipioen enuntziatuen arteko baliokidetasuna

Nahiz eta bigarren printzipioaren aurrko bi enuntziatu oso hurrenko direla eman, jakina, baliokideak dira: izadiko *asimetria* beraren aurpegiak baino ez dira. Ondoren, frogatu egin dut bi horien arteko baliokidetasuna. Ariketa akademikoa da, baina, modu berean, oso ariketa intereantea da ideiak finkatzeko eta bigarren printzipioarekin lotutako kontzeptuen erabileran trebatzeko.

Frogapena egiteko, matematikariena egingo dugu, hots, implikazio bikoitza (\Leftrightarrow) frogatzeko, noranzko

bakoitza frogatuko dut, baina, enuntziatuen ezetatuen aurkako noranzkoak frogatuz.

Clausius-en enuntziatua \implies Kelvin-en eta Planck-en enuntziatua

ez-Kelvin-en eta Planck-en enuntziatua \implies ez-Clausius-en enuntziatua

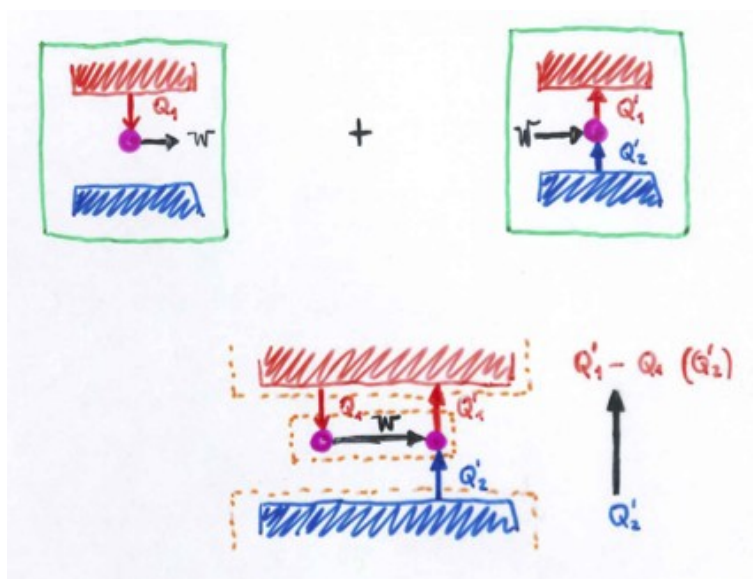
Asmoa da frogatzea Kelvin-en eta Planck-en enuntziatuaren aurka doan motorra existitzen dela onartzen bada, derrigorrean, ondorioz, Clausius-en aurka doan sistema bat existitzen dela onartu behar dela.

Horretarako, irudiaren ezker aldean adierazi denez, Kelvin-en eta Planck-en enuntziatuaren kontra dabilen motorra dago; hots, goi-tenperaturan dagoen bero-iturri bakarretik ateratako bero guztia, oso-oso lan bihurtzen du, behe-tenperaturan dagoen bero-iturri bakarrean ezer utzi gabe. Akoplatu dezadan horrelako motorra *ondo dabilen*, hozkailuarekin; hots, lana eginez sistema bat hoztu daiteke, Clausius-en enuntziatuari segitzen dion hozkailua da. Modu berezian akoplatuko ditugu: ezkerreko motorretik ateratako lan da, hain zuzen ere, hozkailua ibilarazteko beharrezkoa dena. Era idealean, zuzenean batetik ateratako guztia bestean erabiliko da hozteko. Gainera, irudian adierazita dagoen moduan, onartuko dut bi kasuetan, motorrean eta hozkailuan, goi-tenperaturako eta behe-tenperaturako bero-iturrien tenperaturak berdinak direla, hurrenez hurren.

Aplika diezaiodan lehen printzipioa akoplatutako bi elementuez osatutako tramankulu konposatuari. Bero-iturrien tenperaturei buruzko hipotesiak zihurtatzen du bi bero-iturri baino ez dagoela, efektiboki: goi-tenperaturako eta behe-tenperaturako, eta horiekin baino ez ukipen termikoan dagoela sistema gertatzen dela prozesua.

Behe-tenperaturako bero-iturriarekin efektiboki trukutzen den beroa da Q'_2 , sisteman sartzen da. Lan efektiboa nulua da, batetik ateratakoa bestean zuzenean sartzen baita. Azkenik, goi-tenperaturako bero-iturriarekin trukutzen den beroa da $Q'_1 + Q_1$, batekin eta bestearekin trukutzen diren beroen batura algebraikoa.

Beraz, efektiboki, *beste inolako eraginik izan gabe*, **berez**, ondorioz, beroak tenperaturaren maldan gora egin du: $Q'_2 = Q'_1 + Q_1$. Baina horixe da Clausius-en enuntziatuaren aurka egotea. Frogatuta dago bada, ez-Kelvin-en eta Planck-en enuntziatuak \implies ez-Clausius-en enuntziatua dakarrela ondorioz.



Kelvin-en eta Planck-en enuntziatua \Rightarrow Clausius-en enuntziatua

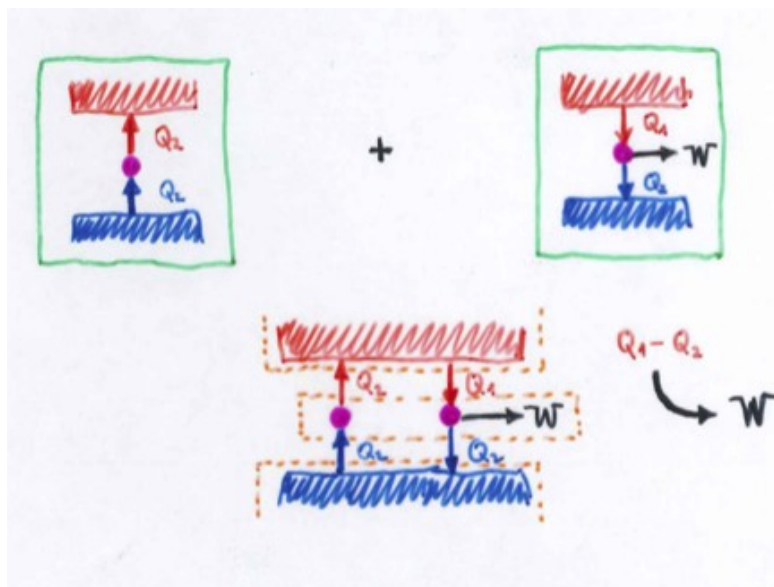
ez-Clausius-en enuntziatua \Rightarrow ez-Kelvin-en eta Planck-en enuntziatua

Aurreko noranzkoa frogatzeko onartu ditudan hipotesi berberak onartuko ditut kontrako noranzko frogatzeko. Makinekin lotutako hipotesiak, beraz, ez dira aldatzen. Oraingo honetan, ezkerreko motorrak Clausius-en enuntziatuaren aurka dabilen makina dugu eta, aldiz, eskuinekoan, Kelvin-en eta Planck-en enuntziatuarekin bat datorrena.

Onartu beharreko hipotesi berri bakarra da *ondo dabilen* motorrak izadiari ordaintzen dion zergaren balioa, energia (bero eran), dela ezkerrekoak behe-tenperaturako bero-iturritik ateratzen duen beroaren balioaren berdina.

Azken hipotesi horrek zihurtatzen du behe-tenperaturako bero-iturriarekin sistemak trukutzen duen bero kantitate efektiboa nulua dela. *Egiten* den lan bakarra da eskuinekoak egiten duena, ondo eginda, gainera. Azkenik, goi-tenperaturako bero-iturri bakarrarekin sistemak efektiboki trukutzen duen beroa da $Q_1 + Q_2$.

Hortaz, efektiboki, behe-tenperaturako bero-iturri bakarrari energia, bero eran, utzi gabe, zerga ordaindu gabe, goi-tenperaturako bero-iturriarekin trukaturako bero kantitate efektiboa da zuzen-zuzen lan bihurtzen dena. Horixe da hain zuzen Clausius-en enuntziatuaren aurka dabilen hozkailua: tramankulu konposatuan ez da zergarik ordaintzen. Baina horixe da Kelvin-en eta Planck-en enuntziatuaren kontra egotea. Frogatuta dago bada, ez-Clausius-en enuntziatuak \Rightarrow ez-Kelvin-en eta Planck-en enuntziatua dakarrela ondorioz.



Iruzkina:

Aurreko bi irudietan agertzen diren bero kantitate denak balioan positiboak dira; gezien noranzkoek adierazten dute zer balio duten, ziklikoki dabilen sistema erreferentzia izanik. Hobeto leudeke $|Q|$ modu horretan adierazita. Horrexegatik, idatzitako adierazpen matematikoetan batuketak algebraikoak dira.

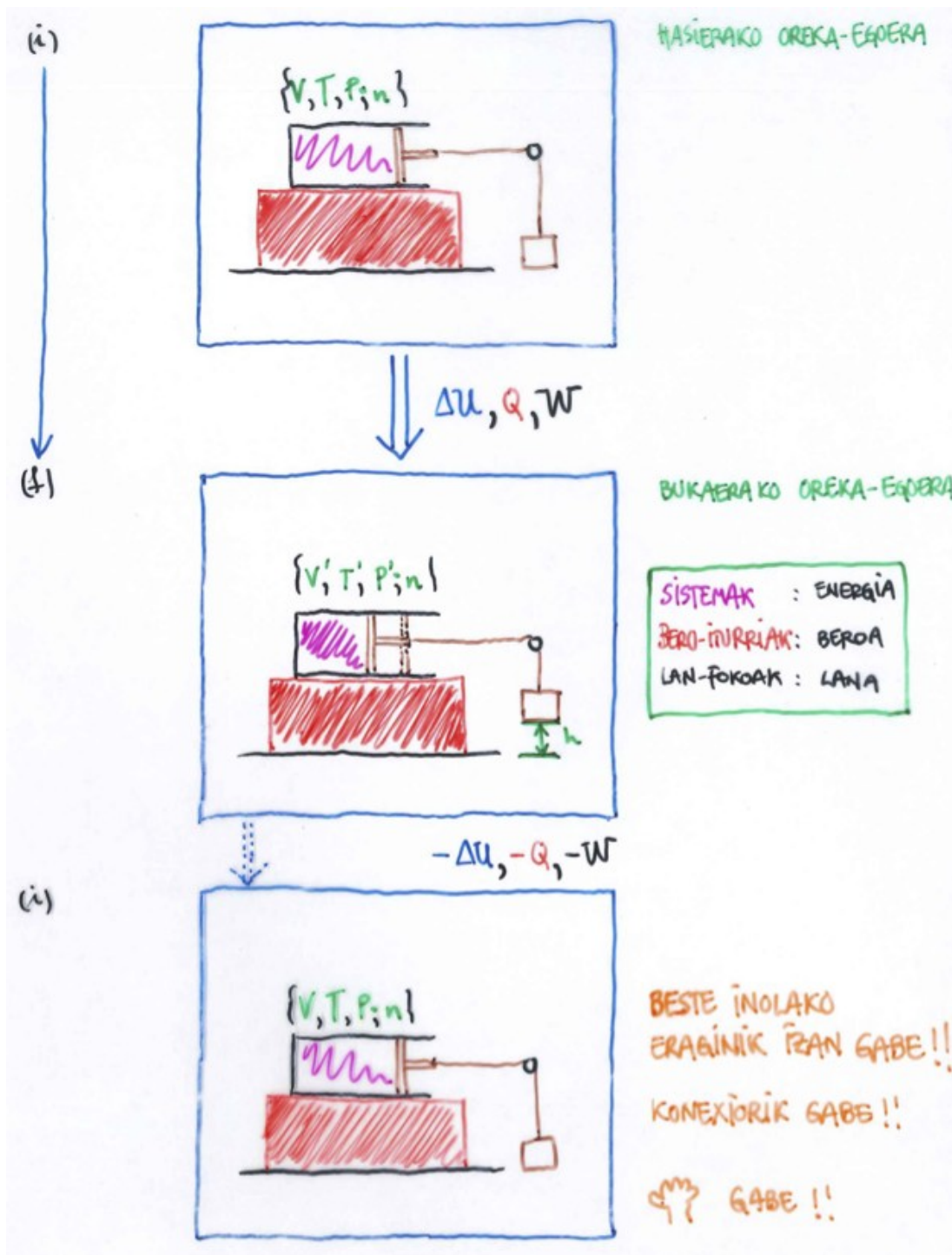
4. 4. Itzulgarritasuna/itzulezintasuna

Orain arte erabili izan ditugun prozesuak, *kuasiestatikoak*, oso bereziak izan dira: sistemen konfigurazio-espazioetako puntuen, fisikoki oreka(termodinamikoko)-egoeren, segidak; asmakizun hutsak, benetan gertatzen ez direnak, baina gertatzen diren prozesuen ezaugarri nagusi batzuk betez, haietan gertatzen diren aldaketa asko kalkulatzeko aukera ematen dituztenak.

Prozesu kuasiestatikoak definitu nituenean, lehen printzipioa aztertzeko, aipatu nuen prozesu kuasiestatikoen definizioan esan gabe zihoala halabeharrezko beste ezaugarri bat: **itzulgarritasuna**. Orduan, aipatu nuen ezinezkoa zela defintzen ari nintzen prozesu haietan energia-barreiatetariak egon, esaterako, ezin zela *marruskadurarik* egon. Justifikatu nuen esanez, barreiatzea dagoenean, sistema eta ingurunea ez diren *bestelako sistemek* parte hartuko dutela prozesuan eta hori ezinezkoa dela kontuan hartzea. Esaterako, sistema hidrostatikoa, gasa ideiak finkatzeko, pistoi batek itxitako zilindro batean sartu eta gasaren zabaltzea aztertu nahi badugu, onartuz zilindroaren eta pistoiaren artean marruskadura dagoela; orduan, zabaltzean, lanerako bi ekarpen egin beharko ditu gasak: pistoia eraman nahi den tokiara eramateko beharrezkoa dena eta, gainera, zilindroaren eta pistoiaren marruskaduraren aurkakoa. Baina horrek zuzenean *sartzen ditu pistoia eta zilindroa prozesuan*: prozesuan parte hartzen dute bi horiek. Aldiz, marruskadurarik gabeko azterketan, zilindroa eta pistoia idealak dira eta gasa konfinatzeko eta zabaltzeko (edo konprimitzeko) baino ez dira erabiltzen. Nolabait esatearren, fisikariaren buruan baino ez daude prozesua aurrera eraman ahal izateko.

Hori guztia kontuan hartuko da hemendik aurrera erabiliko diren prozesuetan, baina, horretarako, prozesu kuasiestatikoen definizioa zehaztu behar da, bigarren ezaugarri batez osatuz: **itzulgarritasuna**. Beraz, denifitutakoan, erabiliko diren prozesuak kuasiestatikoak (sistema eta ingurunearen arteko oreka termodinamikoa ziurtatzen dituzte) izateaz gain, energia-barreiatetarik gabekoak izango dira.

Definizioa egiteko masa konstanteko sistema hidrostatikoa erabiliko dut, bi askatasun-gradukoa bera, termikoa eta mekanikoa. Beraz, bi modutan baino ezin izango du bero oreka(termodinamikoko)-egoera aldatu: beroa trukatzuz edo/eta lana eginez * . Kasurik orokorrean gerta daitezkeen bero-trukeak adierazteko, bero-iturri bakarra erabiliko dut; nahiz eta sistemari eragingo diodan prozesuan hainbat bero-truke egon daitekeen, positiboak zein negatiboak. Bero-iturri horrekin trukatu duen beroa da benetan trukatu duen bero kantitateen batura algebraikoa: baliokidea. Lanari dagokionez, berdin antzeko esan daiteke; hots, nahiz eta kasurik orokorrean hainbat tramankuluri lotuta dagoela sistema lan egin edo jaso ahal izango duen, tramankulu bakar bati lotuko diogu. Lan-iturri bakarra erabiliko da egindako lan efektiboak, lan guztien (positiboak zein negatiboak) batura algebraikoa adierazteko. Horixe da hain zuzen beheko irudian adierazi dena.



Prozesu bat eragingo diogu sistemari. Esan bezala, bero-trukeak eta lanak egingo/jasoko ditu sistemak. Lehen printzipioa aplikatuz gero prozesu osoari, sistemaren barne-energiaren edukiaren aldaketa da ΔU ; trukaturako beroa, Q ; eta, egindako lana, W .

Sistema (i) oreka-egoeratik (f) oreka-egoerara pasarazi du prozesuak.

Demagun posiblea dela aurreko prozesuan, (i)-tik (f)-rako noranzkoan gertatu diren aldaketa denak kontrako noranzkoan joandakoan berreskuratuta daitezkeela. Hau da, posiblea dela sistema bera hasierako egoerara bultaraztea (f)-tik (i)-ra, horretarako bero-iturriekin gertatu diren bero-truke denak aurkako

noranzkoak gertaraziz eta egin (zentzu orokorrean) diren lan guztiak deseginez eta, modu horretan, bero-iturriak eta lan-iturriak hasierako egoeretara bueltaraziz.

Hasierako egoera berruskuratu badaiteke, sisteman eta bere gertueneko ingurunean, prozesua gertatzeko erabili diren bero-iturri eta lan-iturri denetan, inolako aldaketa gehiagorik aragin gabe (*bestelako aldaketarik eragin gabe...*, *eskua sartu gabe...*), orduan, **prozesu itzulgarria** gertatu dela esaten da: prozesuari itzulgarri deritzogun.

* Egia esateko, ikusiko den moduan, trukatuak dituenak dira askatasun-graduekin lotutako aldagai termodinamiko estentsiboak, berez gertatuko den prozesuan: S entropia eta V bolumena, benetan energia-trukeak, desordenatua eta ordenatua, baino ez direnak, *beroa* eta *lana*, hurrenez hurren.

4. 5. Bigarren Printzipioaren ondorioak

Ohikoa da bi *metodo* erabiltzea 2. printzipioaren ondorioak lortzeko: *metodo aximomatikoa* eta *metodo teknikoa*. Lehenengoan, funtzio matematikoak erabiltzen dira; bigarrenan, aldiz, motorrak eta hozkailuak, hots, *laborategira joan behar da*. Gainera, bigarrenak, ziklo mota berezi bat behar du: *Carnot-en zikloa*, ikusiko denez. Hori definituta eta berari dagozkion bi ezaugarri ondorioztatuta, lehenengo metodoari segituz ondorioztatutako denak lor daitezke. Dena dela, *entropia funtzioaren existentzia* baino ez dut frogatuko azken honi segituz, behin *Clausius-en Teorema* azaldu dudala.

Lehenegori segituz 5 ondorio aztertuko ditut, honako hauek:

1 Berezko prozesuak itzulezinak dira

Liburuak sailkatzen ditu berez gertatzen diren prozesuak eta prozesu moten honako zerrenda hau proposatzen du:

1. kanpoko eta barneko itzulezintasun mekanikoko prozesuak

kanpokoak

- egoera aldatzen ez duen sistema baten bidezko prozesu istermikoak, lana bihurtzen dutenak bero-iturri baten barne-energia
 - bero-iturri batekin ukipen termikoan dagoen likido likatsua irabaitzea
 - bero-iturri batekin ukipen termikoan dagoen solido elastiko baten deformazio inelastikoa
 - bero-iturri batekin ukipen termikoan dagoen erresistentzia elektrikoan zeharreko korrante elektrikoaren igarotzea
 - bero-iturri batekin ukipen termikoan dagoen material magnetiko baten histeresi magnetikoa

Horrelako kasuetan guztietan, sistema eta haren ingurune hurbila hasierako egoerara bueltarazteko, bestelako eraginik izan gabe, hots, eragin den prozesuan gertatu diren aldaketa denak oso-osorik bueltarazteko, bero-iturriak trukatu duen energia bero moduan, oso-osorik lan

bihurtu beharko litzatek, bestelako eraginik izan gabe, eta hori, bigarren printzipioaren arabera ezinezkoa da.

- sistema baten barne-energi bihurtzea lan adibatikoa
 - termikoki isolatuta dagoen likido likatsua irabiatzea
 - termikoki isolatuta dagoen solido elastiko baten deformazio inelastikoa
 - termikoki isolatuta dagoen erresistentzia elektrikoan zeharreko korrante elektrikoaren igarotzea
 - termikoki isolatuta dagoen material magnetiko baten histeresi termikoa

Horrelako kasuetan guztietan, sistemaren tenperatura jaso egin da. Beraz, hasierako egoerara pasarazteko, sistemaren berne-energiaren gutxiagotzea, hasieran gertatu den handiagotzearen berdina, zeinuz kontrakoa, gertatu behar da sistematik bero atereaz; azkenik, bero hori guztia lan bihurtu behar da.

Argi dago, horietan guztietan likatasunak, marruskadurak, inelastikotasunak, erresistentzia elektrikoak, histeresi magnetikoak eta berdin antzeko fenomenoek parte hartzen dutela. Fenomeno horiei **barreiatzaile** deritze eta horietan *lana barreiatzen da*.

barnekoa

- sistema baten barne-energia, lehenik, energia mekaniko bihurtzen da eta, ondoren, berriro barne-energia
 - *zabaltze askea*: gas (ideal zein ez, hots, zein erreal) baten hutsaren kontrako zabaltzea
 - *estrangulazio-prozesua*: gas (ideal zein ez, hots, zein erreal) baten horma porotsuaren zeharkatzea
 - tinkatuta dagoen kableak egiten duen karraska ebakitzera
 - xaboi-geruzaren apurtzea zulatutakoan

Lehenegoa aztertuko dut, gasa ideala dela onartuz. Zabaltze askean sistemak ez dauka ingurunerik, ez termikoa ezta mekanikoa ere ez. Masa konstanteko gas ideala da sistema, bi askatasun-gradukoa bera: termikoa eta mekanikoa. Planteatutako prozesuan erabat isolatuta dago sistema. Ingurunerik ez dagoenez, ez termikoa eta mekanikoa ere ez, gertatu den gauza bakarra da sistemaren egoera *mekanikoa* aldatu dela. Gas idealaren definizioaren arabera, egoera *termikoa* ez da aldatzen zabaltze askean. Orduan, hasierako egoera (mekanikoa) berreskuratzeko, bestelako eraginik sorrarazi gabe, gasa konprimitu behar da, hasierako bolumena berreskura dezan. Jakina, kuasiestatikoki konprimitzean eta onartuz ez dagoela marruskadurarik pistoia eta zilindroaren artea, orduan, kanpo-gailuren batek lan egin beharko luke eta horrek egindako lanaren adinako energia bero moduan atera beharko litzateke bero-iturri batetik eta oso-osorik lan bihurtu

2. kanpoko eta barneko itzulezintasun termikoko prozesuak

3. itzulezintasun kimikoa

2 Gainazal adiabatiko itzulgarrien existentzia

Hasieran esan dudan moduan, 2. printzipioaren eneuntziatu asko dago, printzipioare alderdi ezberdinak plazaratzen dituztenak. Ondoren, metodo axiomatikoaren testuinguruan, normalean aipatzen den beste eneuntziatu bat da *Caratheodory-ren* enuntziatua, arras abstraktua bera, honako hau: *edozein sistemaren edozein oreka-egoeraren inguruan daude prozesu adiabatiko itzulgarrien bidez lortu ezin diren oreka-egoerak*. Beste modu batean adieraztita: *elkar ebakitzen ez diren gainazaletan gertatzen dira prozesu adibatiko itzulgarriak*. Ondorioz, beraz, gainazal adiabtiko itzulgarriak existitzen dira, gainera, sistema ororen kasuan. Horixe da frogatuko dudan.

Hasi aurretik, dena dela, iruzkin garrantzitsua aipatu behar dut.

Itzulgarritasuna deifinitu dudan arte, *zerbait* egiteko, kalkuluak egiteko, erabili diren prozesuak izan dira prozesu kuasiestatikoak. Prozesu kuasiestatikoa izan ezean ez dago ziurtatuta sistema oreka-egoeretatik pasatzen denik eta, hortaz, ezin dira sistemari osoari dagozkion propietateen balio ezagunak erabili, egoera-ekuazioen bidez. Halere, kuasiestatikoak izateaz gain, implizituki, *itzulgarriak* izan dira baita ere. Nahiz eta definitu gabeko kontzeptua izan lehen printzipioa aurkeztu baino lehen, marrusakaduraren moduko efektuak aipatu ditut, desagertarazteko. Sistema konfinatzeko gailuek, sistema hidrostatiakoak konfinatzeko erabili ohi diren pistoidun zilindroek esaterako, *marruskaduradunekoak* badira, orduan, gasa zabaltzean esaterako, pistoia kanporaraztean, zilindroaren eta pistoiaren arteko marruskadura dagoenez, gasaren egiten duen lanak bi ekarpen izango ditu: pistoia hasierako egoeratik bukaerako egoerara eramateko behar besteko lana eta marruskadura-lana. Gainera, marruskadura-lan hori, bero moduan askatuko da. Horrek esan nahi du pistoiak eta zilindroak parte hartzen dutela prozesuan, hots, energiaren balantzean haiek egindako ekarpena kontuan hartu behar da. Beste modu batean adierazita, zilindroan konfinatuta dagoen gasaren erreferentzia-sisteman kokatuta: prozesuan egiten den lana eta trukutzen den beroa ez da soilik bere egoera aldatzeko eta, ondorioz, lehenengo printzipioaren adierazpenean kontuan hartu behar dira.

Honek guztiak ez du esan nahi ezinezko denik aipatu ditudan prozesuak aztertzea: aztertu daitezke inolako arazorik gabe, beti ere sistema termodinamikotzat hartuz *zilindroak*, *pistoiak* eta abarreko sistemak, hots, haiekin lotutako informazio termodinamikoa ezagutuz. Azterketa errazteko asmoz eta aipatutako gasean baino ez fokatzeko, prozesuak idealizatzen dira, energiaren balantzetik gainerakoak desagertaraziz. Baina, ondorioz, implizituki bada ere, onartzen da, orokorrean, ez dagoela *energia-barreiaketarik*, beraz, implizituki onartzen da prozesuak kuasiestatikoak izateaz gain itzulgarriak direla.

Gainazal adiabatiko itzulgarrien existentzia bi modutan frogatuko dut:

1. bi askatasun-graduako sistemaren kasuan
2. bi askatasun-gradu baino gehiagoko sistemaren kasuan

Lehenengo kasuan, lehenengo printzipioa baino ez da behar, ikusiko denez; bigarrenetan, aldiz, bigarren printzipioa behar da frogapena egiteko.

1. Bi askatasun-graduko sistema.

Azter dezadan masa konstanteko sistema orokor bat, bi askatasun-graduko bera, termikoa eta beste bat. Azkenarekin lotutako aldagai termodinamiko intentsiboa eta estentsiboa Y eta X dira, hurrenez hurren.

Idatz dezadan sistema horrek egin dezakeen prozesurik orokorrean lehen printzipioaren adierazpen diferentziala, honako hau:

$$\left. \begin{array}{l} \delta Q = dU - \delta W \\ \delta W = Y dX \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\delta Q = dU - Y dX}$$

Aldagai independente moduan T temperatura eta X aldagai estentsiboa aukeratuz gero, honako hau lortzen da, barne-energiaren adierazpena idatziz:

$$\left. \begin{array}{l} U = U(T, X) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_X dT + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T dX \\ \delta Q = dU - Y dX \end{array} \right\} \Rightarrow \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_X dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T - Y\right] dX$$

Baina, prozesuak adiabatiko izan behar duenez, $\delta Q = 0$ bete behar du:

$$\delta Q = 0 \Rightarrow 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_X dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T - Y\right] dX$$

Azken hori ekuazio diferentziala da eta, printzipioz, integratu daiteke:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_X dT = -\left[\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T - Y\right] dX$$

$$\boxed{\frac{dT}{dX} = \frac{\left[Y - \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_T\right]}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_X}}$$

$$\sigma = \sigma(T, X) \Rightarrow \boxed{\sigma(T, X) = C}$$

Lortu dut, beraz, prozesu adiabatiko kuasiestatiko (eta aldi berean itzulgarriak direnei) dagokien forma T eta X diagraman. Horretarako erabili dudun tresna bakarra lehenengo printzipioa baino ez da izan, gas idelalaren kasuan egindako moduan eta zenbait ariketetan ere bai egindakoaren antzera.

2. Bi askatasun-gradu baino gehiagoko sistema.

Orokortasunik galdu gabe, hiru askatasun-graduko sistema aztertuko dut: termikoa eta bi orokor, azken horiekin lotutako aldagai termodinamiko intentsibo eta estentsibo (Y, X) eta (Y', X') izanik, hurrenez hurren. Honako hau da aldagai termodinamikoaren sorta, beraz: $\{T, Y, X, Y', X'\}$ eta, jakina da, askatasun-graduek egoera-ekuazio bana dutela lotuta, hortaz, honako bi hauek idatz ditzaket * :

$$\left. \begin{array}{l} \{T, Y, X, Y', X'\} \\ f(T, Y, X) = 0 \rightarrow Y = Y(T, X) \\ f'(T, Y', X') \rightarrow Y' = Y'(T, X') \end{array} \right\} \Rightarrow \{T, X, X'\}$$

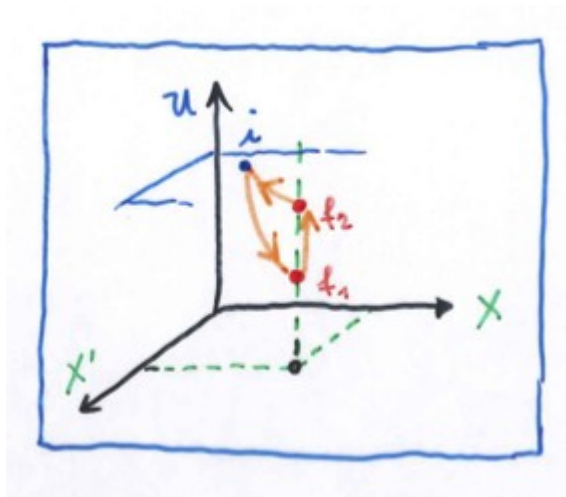
Bestela, honako hau idatz dezaket baita ere: $T = T(U, X, X')$. Hau da, aldagai independenteen sortan U berne-energia sartu dezaket, beste edozein aldagairen moduan, aldagai *egokia* baita,

edozein sistemaren kasuan definitu baitaiteke eta sistema horren propietatea adierazten baitu. Aldagai independenteen sorta hori bada, hanako da lehenengo printzipioaren adierazpen diferentziala, prozesu itzulgarriari dagokiona, jakina, eta aldagai independentetzat U , X eta X' hartuta:

$$\delta Q = dU - YdX - Y'dX'$$

Adierazpen horetan, dagoeneko ordezkatu dut bi askatasun-gradu orokorrekin lotutako lan infinitesimalaren adierazpenak: $\delta W = YdX$ eta $\delta W = Y'dX'$, hurrenez hurren. Adierazpen hori erabilia egingo dut ondorengo azterketa.

Erreparatu beheko irudiari. Hiru askatasun-graduako sistema aztertuko dudanez, harekin lotutako konfigurazio-espazioak hiru dimentsio ditu, bana aldagai independenteko: U , X eta X' .



Demagun i eta f_1 ikurrez adierazten ditudala sistemarekin lotutako oreka-egoerak, *prozesu adiabatico itzulgarri bati segituz lotutakoak haiek*. Gainazal adibatiko itzulgarrien existentzia frogatzeko, honako hau frogatuko dut: f_2 bada f_1 oreka-egoeraren bertikal berean dagoen sistemari dagokion beste oreka-egoera bat, orduan, ***ezinezkoa da i oreka-egoeratik f_2 oreka-egoerara prozesu adiabatico itzulgarriari segituz sistema eraman.***

Hots, hipotesis $i \rightarrow f_1$ prozesua adiabatico itzulgarria bada, $i \rightarrow f_2$ ezin da izan adibatiko itzulgarri.

Frogapena egiteko, onartuko dut $i \rightarrow f_2$ badala adibatiko itzulgarri eta, ondorioz, kontraesan batean eroriko naiz; izan ere, bigarren printzipioaren kontrako porzesua onartzera behartuko nau bigarren hipotesi horrek: jakina, ezinezko da.

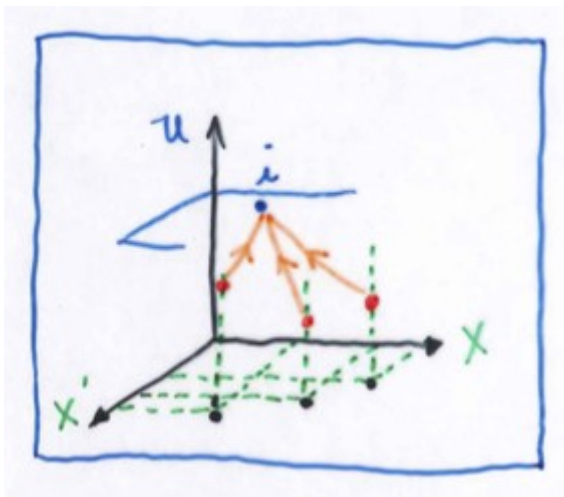
3. Eratu dezadan honako hiru azpiprozesu hauez osatutako zikloa:

1. $i \rightarrow f_1$, hipotesis, **adibatiko** **itzulgarri**
 adiabatico denez, ez da berorik trukutzen, nahiz eta lana egiten den $(X, X')_i \neq (X, X')_{f_1}$
 baita; lan adiabatico, beraz: $\Delta U_{i \rightarrow f_2} = W^{ad}$.
2. $f_1 \rightarrow f_2$,
 bertikal berean dauden bi oreka-egoera lotzen dituzenez $(X, X')_{f_1} = (X, X')_{f_2}$ da eta,
 hortaz, ez da lanik egiten. Orduan, lehen printzipioa kontuan hartuta, sistemak energia
 irabazi behar du, $Q > 0$ moduan, bere barne-energiak gora egiten baitu *bertikalean gora*
 eramandakoan sistema.
3. $f_2 \rightarrow i$, **adibatiko itzulgarri**, onartuta. Onartu dut $i \rightarrow f_2$ adiabatico itzulgarria dela,
 beraz, kontrako noranzkoko adiabatico itzulgarri izango da baita ere.
 Lehenengo azpiprozesuan gertatu dena gertatzen da kasun honetan ere bai: lan adiabatico,
 beraz: $\Delta U_{f_2 \rightarrow i} = W^{ad}$.

Zikloan aplikatzen bada lehenengo printzipioa, honako hau idatzi behar da:

$$\left. \begin{aligned}
 Q &= \Delta U - W \\
 Q_{i \rightarrow f_1} + Q_{f_1 \rightarrow f_2} + Q_{f_2 \rightarrow i} &= \boxed{Q_{f_1 \rightarrow f_2} > 0} \\
 (\Delta U)_{i \rightarrow f_1} + (\Delta U)_{f_1 \rightarrow f_2} + (\Delta U)_{f_2 \rightarrow i} &= Q_{f_1 \rightarrow f_2} \equiv \boxed{(\Delta U)_{ziklo} = 0} \\
 W_{i \rightarrow f_1} + W_{f_1 \rightarrow f_2} + W_{f_2 \rightarrow i} &= W_{i \rightarrow f_1} + W_{f_2 \rightarrow i} \equiv \boxed{W_{osoan}^{ad}}, W_{f_1 \rightarrow f_2} = 0
 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{Q_{f_1 \rightarrow f_2} (> 0) = W_{osoan}^{ad}}$$

Horren arabera, hortaz, zikloan sisteman sartu den beroa ($\equiv W_{osoan}^{ad}$) oso-osorik lan bihurtu da (W_{osoan}^{ad}), bestelako eraginik izan gabe. Baina, bigarren printzipioaren (Kelvin-en eta Planck-en enununtziatua) arabera, ezinezkoa da. Ondorioz, bigarren hipotesia onartzeak bigarren printzipioaren aurka narama: ezin dut onartu. Korolariora da: i egoeratik prozesua adiabatico itzulgarrien segituz lor daitezkeen oreka-egoerak gainazal batean egon behar dira, bere buruari ebakitzen ez dion gainazal batean, hain zuzen.



Azken ondorioa da honako hau:

$$\sigma = \sigma(U, X, X')$$

Edo beste hau, T temperatura U barne-energiaren ordean erabilita aldagai independenteen sortan:

$$\sigma = \sigma(T, X, X')$$

Edozein sistemaren kasuan existitzen dira gainazal adibatiko itzulgarriak.

* Kontua da, askatasun-gradu termikoari lotuta bi aldagai termodinamiko daudela baita ere: T temperatura, intentsiboa bera, orain arte erabili izandakoa eta, estentsiboa, oraindik definitu gabe dagoena, bigarren printzipioaren ondorioa baita: S entropia. Edozein kasutan, hiru askatasun-graduko sistema izanik, aldagai termodinamikoaren sorta osoa da $\{T, S, Y, X, Y', X'\}$, eta esan bezala, hiru egoera-ekuazio dago eta sortatik 3 *aldagai independente baino ez dago*, jakina, esaterako goian arestian aipatu den sorta bera.

Iruzkina:

Frogatu dut, beraz, edozein sistemaren kasuan definitu daitezkeela *gainazal adibatiko itzulgarriak*, hots, existitzen dela honako funtzio hau: $\sigma(T, X, X')$, (T, X, X') sortaren funtzioan idatzita, esaterako. Benetan existitzen den funtzioa da σ , diferentzial zehatza bera: sistemaren propietate bat adierazteko egokia da, hortaz, aldagai termodinamiko *egokia* da σ . Izan ere, aurreko $\sigma(T, X, X')$ funtzioari, era formalean, gutxienez, buelta eman diezaioket eta aldagai independenteen sortan σ bera sartu, honako hau izateko: $T = T(\sigma, X, X')$.

3 δQ -ren faktore integratzailea

δQ faktore integratzailearen esangura fisikoa

4 Kelvin temperatura-eskala

5 Entropia funtzioaren existentzia

Laburbilduma

Adibidea: gas idelaren entropia

4. 6. Carnot-en zikloa

Lortu ditut bigarren printzipioaren bost ondorio metodo axiomatikoari segituz. Orain, horietatik bi ondorio berlortuko ditut metodo teknikoari segituz. Ohikoa da sailkapen hori egitea. Metodo teknikoari ekiteko funtsezkoa den zikloa aztertu behar da: *Carnot-en zikloa*.

Carnot-en Zikloa da lau azpiprozesu itzulgarri, bi adiabatiko eta bi isotermino, osatutako zikloa.

Zikloa izanik ez da beharrezkoa sistemarik aipatzea. Dena dela, irudikatzeko bai hartu behar da kontuan sistema, hots, ziklikoki arituko den sistemaren konfigurazio-espazioan irudikatzeko, sistema bera finkatu behar da. Halere, sistema orkorra erabil daiteke eta, orokortasunik galdu gabe, bi askatasun-gradu baino ez duen sistema izan daiteke. Esaterako, bi askatasun-gradu baino ez duen sistemaren konfigurazio-espazioa X eta Y aldagai termodinamikoaren bidez adierazita badago, honako hau da Carnot-en zikloaren adierazpide grafikoa:

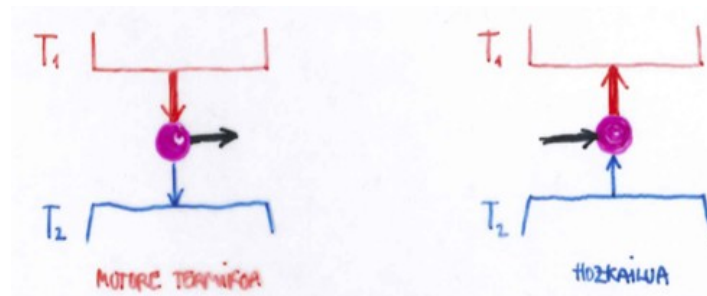


Jakina, prozesuen adierazpena lortzeko lehen printzipioaren adierazpen diferentziala ($\delta Q = dU - \delta W$, zeinean $\delta Q = 0$ egin den, adiabatiko itzulgarrien kasuan) integratu behar da eta, horretarako, sistemaren informazioa behar da, egoera-ekuazioen bidez. Prozesu isoterminoaren adierazpen alortzeko, egoera-ekuazioa(k) erabili behar dira berebat.

Zikloaren definizioa kontuan hartuz, zenbait iruzkin egoki da:

1. Ziklo itzulgarri da. Lau azpiprozesu osatutako zikloa da eta horiek denak itzulgarriak dira, beraz, zikloa bera itzulgarria da. Ondorioz, *buelta* eman diezaiotegu, alderantzikatu daiteke, bi norazkotan aztertu daiteke modu berean.
2. Zikloan, bi bero-iturrik baino ez du parte hartzen. Hala da. Lau azpiprozesu horietatik bi adiabatikoak (itzulgarriak, azpimarratzeko ezaugarria) dira eta horietan, jakina, sistemak ez du berorik trukutzen, adiabatikoki isolatuta baitago. Gainera, beste bi azpiprozesuak isoterminoak (itzulgarriak) dira, hots, temperatura konstantekoak eta horiek, badakigu, bero-iturriekin ukipen termikoan gertatzen dira. Bero-iturriek *temperatura bana finkatzen* dute: goi-temperatura eta behe-temperatura, eta horiek *lotuz*, bi prozesu adiabatiko eratzen dira.

Orduan, honeko hauek dira erabili beharreko eskemak (adierazpide grafikoak) Carnot-en zikloari segitzen dion makinak, temikoa eta hozkailua, esan bezala itzulgarria denez zikloa bi noranzkotan ibil baitaiteke:



Iruzkina: Esan dut bada, kasu honetan bi bero-iturrik baino ez duenez parte hartzen, zikloa oso berezi baita, bero-iturriekin bero kantitate bana trukutzen da: geziek adierazten dute horiek irudian, gorriak adierazten du goi-tenperaturan dagoen bero-iturriarekin trukutzen dena, sisteman sartzean positibo (motor termikoa) eta sistematik ateratzean negatibo (hozkailua); urdinak adierazten du behe-tenperaturan dagoen bero-iturriarekin trukutzen dena, sistematik ateratzean negatibo (motor termikoa) eta sartzean positibo (hozkailua).

3. Carnot-en zikloaren adierazpeide grafikoa T / S diagraman. Oso erraza da adierazpeide grafikoa T / S diagraman ez baitugu behar zikloki dabilen sistemari buruzko informaziorik:

Inportantea da konturatzea, aldiz, beste edozein diagramatan irudikatzeko, hots, beste edozein aldagai termodinamiko erabilita zikloa adierazteko, beharrezkoa dela ezagutzea nolakoak diren sistema horri dagozkion gainazal adiabatiko itzulgarriak eta gainazal isotermo itzulgarriak. Esaterako, ideaik finktzeko, demagun ziklikoki gas ideala dabilela. Orduan, badakigu gainazal adiabatiko itzulgarriak eta isotermo itzulgarriak dagokien adierazpena edozein aldagai termodinamiko independenteren funtzioan. Aukeratuko ditut P eta V aldagai independentetzat: masa konstanteko gas idealak bi askatasun-gradu baino ez ditu!

- gainazal adiabatiko itzulgarria: $p V^\gamma = C_S$
- gainazal isotermo itzulgarria: $p V = C_T$

Irudia *ondo* egiteko, kontuan hartu puntu beretik igarotzen diren lerro adiabatikoaren eta isotermoaren malden arteko balio erlatiboa: lerro adiabatikoari dagokion malda da $-\gamma \frac{p}{V}$ eta, isotermikoari dagokiona, $-\frac{p}{V}$, eta $\gamma > 1$ enez, *negatiboagoa* da adiabatikoa isotermoa baino.

4. Etekinaren adierazpena.

Motor termiko eratzeko norazkoan aztertzen badut Carnot-en zikloa, motor termikoaren etekina definitu daiteke, orokorrean, gaiaren hasieran egin nuen moduan, honako hau da etekinaren adierazpena: $\mu = \frac{|W|}{|Q_{sartu}|}$. Hots, etekinak neurtzen du zenbat energia lortzen den lan moduan, bero moduan *efektiboki* sartutako energia-unitateko. Gainera, lehen printzipioa ziklo osoari aplikatuz gero, honako hau idatziko dut: $Q_{osoa} = -W$, zikloa izanik $\Delta U = 0$ baita. Beste alde batetik, Q_{osoa} da ziklikoki dabilen sistemak trukatu duen bero kantitate osoa, goi-tenperaturan dauden bero-iturrietatik jaso duen eta behe-iturriek kanporatu dien beroen batura algebrakoa, orokorrean,

Carnot-en zikloaren kasuan, aldiz, bi bero-iturrik baino ez duenez parte hartzen, bi bero kantitatek baino ez du parte hartzen, eta honako hau idatz daiteke:

$$Q_{osoa} \equiv Q_{goi - ten} + Q_{behe - ten} \Rightarrow Q_{osoa} = |Q_{goi - ten}| - |Q_{behe - ten}|$$

Aintzakotzat hartuko dut, orain, prozesu isotermikoak itzulgarriak direla eta horietan trukaturako beroa zeharkako eran lortu daitekeela entropia kalkulatzuz. Hortaz, $dS = \frac{(\delta Q)_{IG}}{T}$ denez, prozesu isotermiko batean T konstantea denez,

$$\int dS = \frac{1}{T} \int_{IG} \delta Q \Rightarrow \Delta S = \frac{1}{T} Q \Rightarrow Q = T \Delta S$$

Beraz, honako hau da etekinaren adierazpena:

$$\mu_{Carnot} = \frac{T_{goi} |\Delta S_{goi - ten \rightarrow behe - ten}| - T_{behe} |\Delta S_{behe - ten \rightarrow goi - ten}|}{T_{goi} |\Delta S_{goi - ten \rightarrow behe - ten}|} \Rightarrow \mu_{Carnot} = 1 - \frac{T_{behe} |\Delta S_{behe - ten \rightarrow goi - ten}|}{T_{goi} |\Delta S_{goi - ten \rightarrow behe - ten}|}$$

Baina $|\Delta S_{behe - ten \rightarrow goi - ten}| = |\Delta S_{goi - ten \rightarrow behe - ten}|$ (ikus arestian aztertu den zikloaren T / S diagrama), orduan, honako hau da etekinaren adierazpena:

$$\mu_{Carnot} = 1 - \frac{T_{behe}}{T_{goi}}$$

Iruzkina: Azken adierazpen horretan ez da sistemari buruzko informaziorik agertzen, beraz, etekinak ez dauka ziklikoki dabil sistemarekiko mendekotasunik. Adierazpenean tenperaturak baino ez dira agertzen, beraz, bi temperaturen arteko Carnot-en zikloari segituz doazen bi sistemekin lotutako etekinen balioak berdinak dira.

Berdin dio zer sistema erabiltzen den: zikloa definitzen dituzten bi temperaturek finkatzen dute etekina.

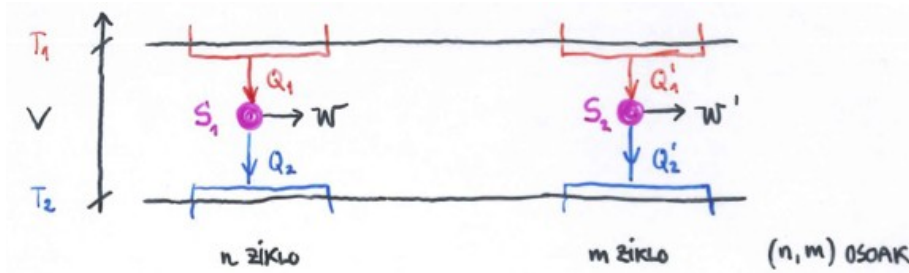
a) Carnot-en motorren etekinak ez dauka sistemarekiko mendekotasunik

Aurreko irudian oinarritutako kalkuluak frogatzen du edozein sistema erabilia Carnot-en zikloari segitzen dion moter termiko batean, maotorrarekin lotutako etekina finkoa dela: Carnot-en zikloa definitzen dituzten bi temperaturek finkatzen dute. Dena dela, badago beste modu batean frogatzea eta horixe da atal honetan egingo dudana.

Horretarako, Carnot-en ziklo berberari segitzen dioten bi motor aztertuko ditut. Hots, temperatura-bikote berbera dugu bi motorren kasuan, eta ezberdintasuna dator biek sistema bana dutela ziklikoki ibilaraztetik. Sistemak ezberdin izateak ondorioz dakar energia trukatzeko modua ezberdina izango dela haietan, gutxienez, bero moduan trukatzeko dutenean. Beraz, irudian adierazi denez, sistemek bina bero kantitate izango dute: goi-tenperaturan dagoen bero-iturriarekin ukipen termikoan daudela trukatzeko dutena, Q_1 eta Q'_1 , hurrenez hurren; eta behe-tenperaturako bero-iturriarekin ukipen termikoan daudela trukatzeko dutenak, Q_2 eta Q'_2 , hurrenez hurren. Motor termikoen etekinaren adierazpena $\mu = 1 - \frac{|Q_{behe}|}{|Q_{goi}|}$ denez, bien etekina berdina dela frogatzeko, honako hau frogatu behar dut:

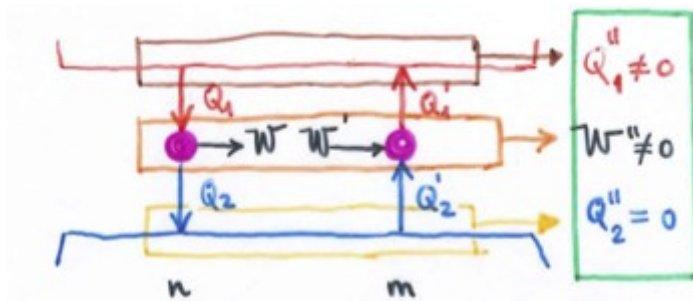
$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{|Q'_2|}{|Q'_1|}$$

Honako irudi honek laburbiltzen ditu bi motorrek dituzten ezaugarriak.



Carnot-en zikloa itzulgarria denez, Carnot-en motor termikoa (motorra) itzulgarria da. Ondorioz, buelta eman diezaiokegu, hots, hozkailu moduan erabil daiteke. Ezaugarri horretaz baliatuko naiz frogapena egiteko.

Akoplaturako ditut bi *motorrak*, baina bat hozkailu moduan dabilela, beheko irudian adierazi dudan moduan.



Esan bezala, bero moduan energia-trukea modu ezberdinean egingo dute eta, beraz, esaterako Q_2 eta Q_2' ezberdinak izango dira. Dena dela, *beti* aurkitu daitezke bi zenbaki, n eta m , honako baldintza hau betetzen dutenak:

$$n Q_2 + m Q_2' = 0 \Rightarrow n|Q_2| = m|Q_2'|$$

Hau da, lehenengo motorrak n ziklo betetakoan behe-tenperaturan dagoen bero-iturriari ematen dion bero kantitatea ($n Q_2$) eta bigarrenak m ziklo betetakoan, ematen diona ($n Q_2'$) berdin egin ditzaket. Bikote horrek definituko du bi motorrek osatuta eraikitako motor konposatuari dagokion ziklo bakar bat. Gainera, onartutako baldintzak eta akoplamenduak, hozkailu eta motor termikoa akoplatzen dira, onartuta, eta motor konposatuaren zikloari lehen printzipioa aplikatuta: $(Q = \Delta U - W)_{konposatua}$, $\Delta U_{konposatua} = 0$, zikloa baita, orduan, hau da ondorioa:

$$Q_{konposatua} (\equiv [n|Q_1| + m|Q_1'|] - [n|Q_2| + m|Q_2'|]) = 0 = -W_{konposatua}$$

Honako hau idatzi beharko dut:

$$[n|Q_1| + m|Q_1'|] = -W$$

Orain, bigarren printzipioak finkatzen dio ezkerreko bero kantitate efektiboari zeinua: negatibo izan behar du. Positibo balitz, bigarren printzipioaren aurka dabilen motorra eraikita baitkenuke, hots, motor konposatuak goi-tenperaturan dagoen bero-iturriarekin ukipen termikoan dagoela *jasotako energia, bero moduan* (jasotzen du, positiboa dela onartzen ari baitnaiz!) oso-osorik eta bestelako eraginik izan gabe (ondorio bakarra izanik hori) lan mekaniko bihurtuko luke. Baina hori ezinezkoa da. Beraz,

$$[n|Q_1| + m|Q_1'|] < 0$$

Motorrak itzulgarriak dira. Azter dezadan bada motor konposatua aurreko moduan akoplatuta baina, oraingo honetan, hozkailu moduan lehenengo arituko da eta, bigarrena, motor termiko moduan. Baldintza berbera onartuko dut akoplamendua egiteko:

$$n Q_2 + m Q'_2 = 0 \Rightarrow n|Q_2| = m|Q'_2|$$

Aurreko akoplamenduaren kasuna egindako azterketa eginez gero honako hau ondorioztatzen da:

$$-[n|Q_1| + m|Q'_1|] = -W$$

Eta, berriro ere, bigarren printzipioak finkatzen dio zeinua, ezkerreko atalari, **zeinua eta guzti**:

$$\boxed{-[n|Q_1| + m|Q'_1|] < 0}$$

Bi ondorioak bateragarri izateko modu bakarra da identikoki nulua izatea, honako hau betetzea:

$$[n|Q_1| + m|Q'_1|] = 0$$

Eta horren ondorioa da, onartutako baldintzarekin batera, frogatu nahi zenez:

$$\boxed{\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{|Q'_2|}{|Q'_1|}}$$

b) Carnot-en motorraren etekina maximoa da finkatutako bi temperaturen artean

Horretarako, temperatura berberen artean, $T_1 > T_2$ betetzen dute haiek, arituko diren bi motor erabiliko ditut: lehenengoa Carnot-en motorra da eta bestea, ez. Hots, bigarrenaren ezaugarri nagusia da itzulgarria ez dela, nahiz eta, zikloan, bi temperaturek baino ez duten parterik hartzen.

Bi motorrei dagokien etekinen adierazpenak honako hauek dira:

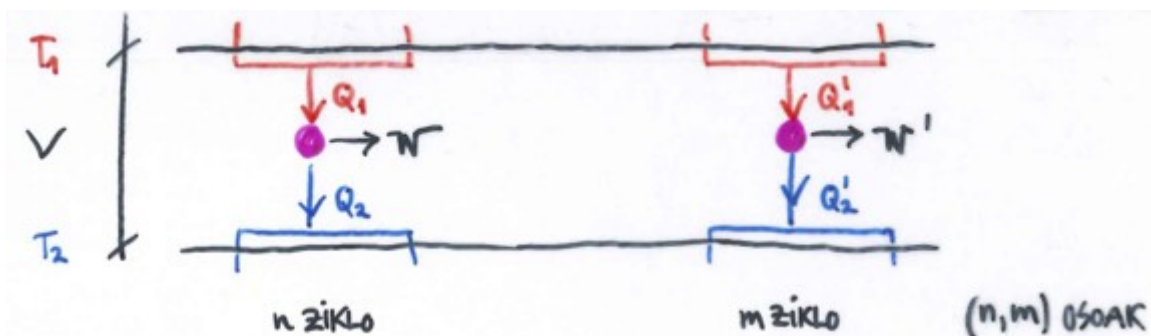
$$\mu_{Carnot} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \left(\equiv 1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$\mu_{Itzulezina}^* = 1 - \frac{|Q'_2|}{|Q'_1|}$$

Orduan, nahi dudun frogatzeko, $\mu_{Carnot} > \mu_{Itzulezina}^*$, honako hau frogatu behar dut:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} < \frac{|Q'_2|}{|Q'_1|}$$

Honako irudi honek laburbiltzen ditu bi motorrek dituzten ezaugarriak.



Oraingo honetan berebat, motor koposaturik osatuko dut, modu berezi-berezi batean: Carnot-en motorra itzulgarria denez, buelta eman diezaioket eta hozkailu modura ibiltarazi, horrela akoplatuko ditut. Gainera, aurrekoan egin dudako moduan, honako hau betetzen dela onartuko dut, *beti* aurkitu baitaitezke baldintza betetzen duten bi zenbaki oso, n eta m :

$$n Q_2 + m Q'_2 = 0 \Rightarrow n |Q_2| = m |Q'_2|$$

Motor koposatuaren *zikloa* da Carnot-en *hozkailuaren* n ziklo eta motor itzulezinen m ziklo betetakoan definitutakoa. Orduan, aurreko argumentazio berbera erabilia, goi-tenperaturan dagoen bero-iturriarekin ukipen termikoan dagoela *sistema* trukatzeko duen bero kantitatearen zeinua bigarren printzipioak finkatzen du eta negatiboa da:

$$n Q_1 + m Q'_1 \leq 0$$

(*Berdintza beteko da bigarrena itzulgarria bada.*)

Hipotesiko baldintza eta ondorioztatutakoa kontuan hartuz, honako hau idatz dezaket:

$$\left. \begin{array}{l} n Q_2 + m Q'_2 = 0 \Rightarrow n |Q_2| = m |Q'_2| \\ n Q_1 + m Q'_1 \leq 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{\frac{|Q_2|}{|Q_1|} \leq \frac{|Q'_2|}{|Q'_1|}}$$

Clausius-en Teorema

Clausius-en Teorema laburbilduta dago honako adierazpen honetan:

$$\oint \frac{\delta q}{T} \leq 0 \Rightarrow \oint \frac{\delta q}{T} = 0 \Rightarrow \oint \frac{\delta q}{T} < 0$$

Hortik abiatutako oso erraza da *Entropia-funtzioa* ondorioztatzea, Clausius-ek egin zuen moduan.

Teoremaren frogapena eta entropia-funtzioaren ondorioztatzea zuok egin behar duzue.

4. 7. Entropia-emendioaren Printzipioa

Beheko taulan laburbiltzen dira arestian erabili den berezko prozesuen sailkapeneko prozesuetako entropia-aldaketaren kalkuluak. Berezko prozesuak izanik, horietan zehar ez dago entropia kalkulatuzea, entropiaren eragiketa-definizioaren arabera. Beraz, taulako prozesuak aukerako prozesu itzulgarri bana dute, zeinean zehar kalkulatu den haiei dagokien entropia-aldaketa.

Emaitza orokorra da **aztertutako prozesu itzulezin guztietan unibertsoaren entropia-aldaketa beti dela positibo**:

$$\Delta S_{Unibertso} > 0$$

Kalkulu horiek guztiek ez dute frogatzen berez gertatzen diren prozesu denetan unibertsoaren entropiak handiago egin behar denik: egiaztatze hutsa da, kasuz kasu kalkulatuak emaitzen laburbilduma. Dena dela, badago frogatzea berezko prozesu itzulezin orotan entropiak gora egiten duela, nahiz eta ez dudako frogatuko. Frogatuko dudako bakarra da:

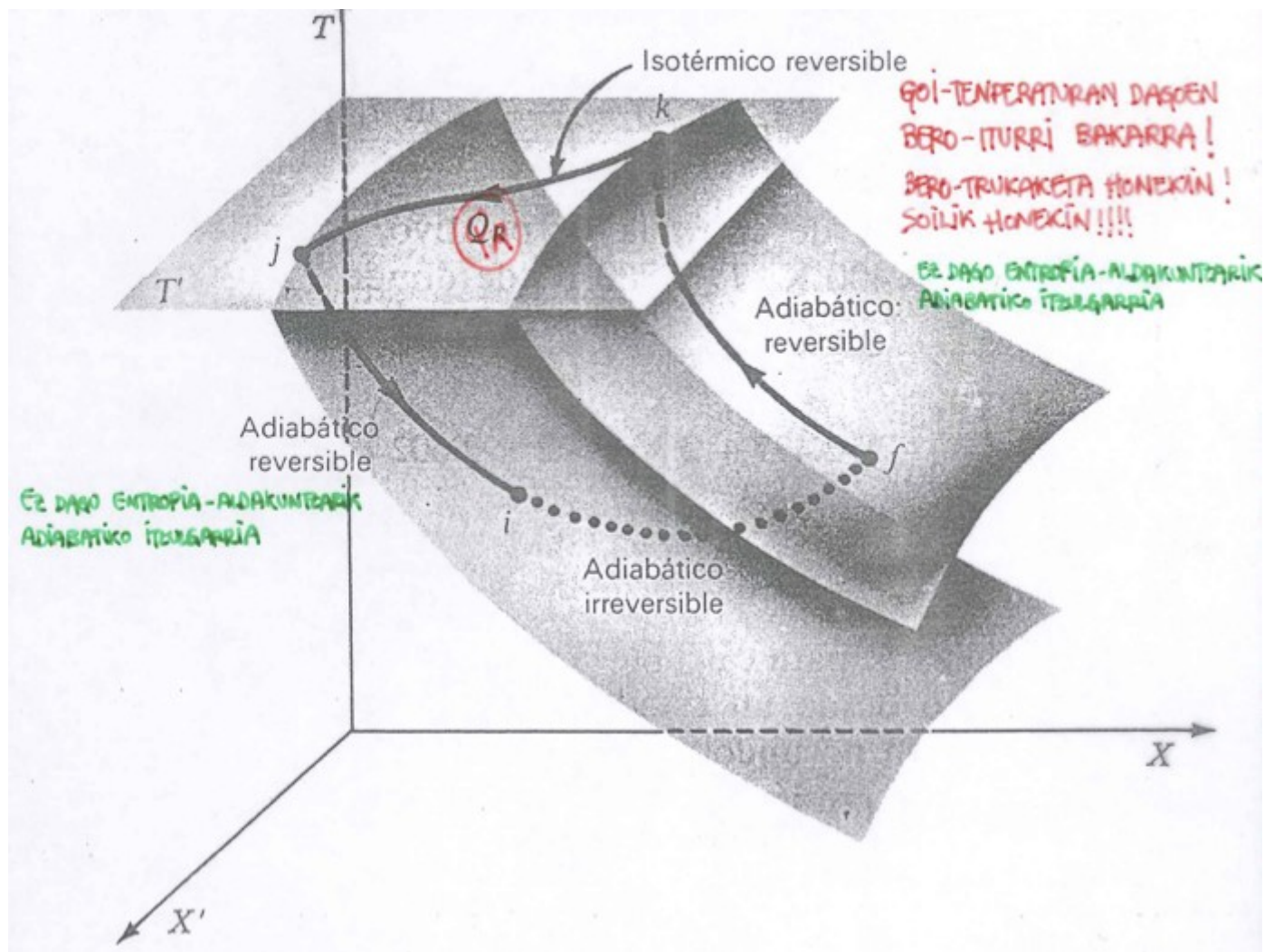
adiabatikoki isolatutako sistema prozesu (adiabatiko) itzulezinari segituz gero, i oreka-egoeratik f oreka-egoerara, sistemaren entropia-aldaketa positiboa da

Iruzkina: Prozesu itzulezina bada, ez da kuasiestatiko eta energia barreitzen da; edo ez da kuasiestatiko eta ez dago energia-barriaketarik; edo kuasiestatikoa da, baina energia barreiatzen da. Hots, itzulgarritasunerako bi baldintzak ez dira betetzen; edo bata edo bestea ez da betetzen. Hiru kasuetan ez da itzulgarria prozesua. Baina, edozein kasutan, hipotesiz adiabatikoa denez, ez da beroa trukutzen eta, lana egitekotan, lana adiabatikoa da, hau da, barne-energiaren aldaketaren berdina.

Lana egiteko kasu bakarra da kuasiestatiko izatea baina energia barreiatzarekin. Baina energia barreiatzen bada, orduan, *beroa trukutzen da*, baina ezinezkoa da, adiabatikoa baita. Orduan, derrigorrean, itzulezinasuna dator ez baita kuasiestatiko eta, hortaz, ez da lanik egiten. Beraz, sistemak ez dauka lan egiteko inolako loturarik, ez lan egiteko elkarrekintzarik ingurunearekin: ez dauka ingurunerik, **unibertsoa** da.

Frogatuko dut, beraz, unibertso batek prozesu adiabatikoa itzulezinari segitzen badio, unibertsoaren entropia-aldaketak gora egiten duela.

Inolako orokortasunik galdu gabe, aztertuko dudana sistema hiru askatasun-gradukoa dela onartuko dut. Hori horrela, sistemari dagokion konfigurazio-espazioa hiru dimentsiokoa da eta askatasun-graduak adierazteko aldagai termodinamikoak (T, X, X') sortakoak direla onartuko dut, orokortasuna galdu gabe oraingo honetan ere ez. Ikus beheko irudia.



Irudian adierazita daude i hasierako oreka-egoera eta f bukaerako oreka-egoera. Esa bezala, prozesu adiabatiko itzulezinaren bidez lotuko ditut biak, irudiko lerro ez-jarraitua. Frogapena egiteko ziklo bat eratuko dut. Horretarako, aipatutako bi oreka-egoeretatik igarotzen diren gainazal adiabatiko itzulgarriak aukeratuko ditut eta, horiek lotzen, gainazal isotermo itzulgarria, irudiko T' temperaturako plano horizontala. Aukeratutako gainazaletan kurba bana irudikatuko dut, irudian adierazita dagoen modura: horrela bada, itxiko dut zikloa: i -tik f -ra, prozesu adiabatiko itzulezina; f -tik k -ra, prozesu adiabatiko itzulgarria; k -tik j -ra, prozesu isotermo itzulgarria eta, azkenik, j -tik i -ra, prozesu adiabatiko itzulgarria.

Entropiaz ari naizenez, aztertuko dut sistemaren entropia-aldaketa zikloan, hots, azpiprozesuetako entropia-aldaketan batura, honako hau:

$$\Delta S_{ziklo} = \Delta S_{i \rightarrow f} + \Delta S_{f \rightarrow k} + \Delta S_{k \rightarrow j} + \Delta S_{j \rightarrow i}$$

Baina, $\Delta S_{ziklo} = 0$, zikloa baita.
 Gainera, $\Delta S_{f \rightarrow k} = \Delta S_{j \rightarrow i} = 0$ prozesu adiabatiko itzulgarriak baitira, gainazal adiabatiko banatan gertatzen dira haiek.

Orduan, hau da ondorioa:

$$\Delta S_{i \rightarrow f} + \Delta S_{k \rightarrow j} = 0 \Rightarrow \Delta S_{i \rightarrow f} = -\Delta S_{k \rightarrow j} \Rightarrow \boxed{\Delta S_{i \rightarrow f} = \Delta S_{j \rightarrow k}}$$

Orduan, $\Delta S_{i \rightarrow f}$ aldaketaren zeinua, ezezaguna, eta $\Delta S_{k \rightarrow j}$ -rena, ondoren kalkulatuko dudana, berdina dira.

Zikloa betetakoan, energiaren balantzea (lehenengo printzipioa) aztertuko dut, $\Delta S_{j \rightarrow k}$ aldaketaren zeinua lortzeko:

$$(Q = \Delta U - W)_{\text{zikloa}}$$

Zikloa denez, $(\Delta U)_{\text{zikloa}} = 0$, beraz, honako hau idatz dezaket:

$$(Q = -W)_{\text{zikloa}}$$

Printzipioz, horren arabera, Q bero kantitatea W lan bihurtzen da. Horretarako ez dago arazorik bigarren printzipioarekin, Q kantitatea bada bero efektiboa, zenbait azpiprozesutan trukatuak bero kantitateen arteko batura algebrakoa. Azter dezadan hala den. Zikloa osatuz hiru azpiprozesu adiabatiko dago, zeintzuetan ez den beroa trukutzen, beraz: direla itzulgarri edo itzulezin. Laugarrenean, isoterma bera, baino ez da bero trukutzen. Orduan, azpiprozesu bakarra dago zeinean beroa trukutzen den. Orduan, $Q_{\text{zikloa}} \equiv Q_{k \rightarrow j}$ -ren zeinuak negatibo izan behar du, bigarren printzipioaren abera; positiboa balitz izango baitnu tramankulu bat ziklikoki dabilena zeinaren ondorio bakarra litzatekeen tenperatura batean trukatuak beroa oso-osorik lan bihurtuko lukeena: ezinezkoa, bigarren printzipioaren arabera.

Beraz, zeinuz negatibo da T' tenperaturan dagoen bero-iturriarekin sistemak trukutzen duen beroa.

Prozesua itzulgarria denez entropiaren eragiketa-definizioa erabil daiteke, hots: $dS = \frac{\delta Q_{IG}}{T}$; prozesu finituan, honako hau:

$$\Delta S = \int_{IG} \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \Delta S_{j \rightarrow k} = \int_{T^j}^{T^k} \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \Delta S_{j \rightarrow k} = \frac{1}{T^j} \int_{T^j}^{T^k} \delta Q \rightarrow \boxed{\Delta S_{j \rightarrow k} = T^j \ln \frac{Q_j}{Q_k}}$$

Bigarren printzipioak finkatu dio zeinua $Q_{k \rightarrow j}$ -ri: negatibo da. Orduan, $Q_{k \rightarrow j} < 0 = -Q_{j \rightarrow k} > 0$. Beraz, honako hau idatze dezaket:

$$\Delta S_{j \rightarrow k} = T' Q_{j \rightarrow k} (>0) \Rightarrow \boxed{\Delta S_{i \rightarrow f} > 0}$$

Eta berori da hain zuzen ere frogatu nahi nuena: prozesu adiabatiko itzulezinari dagokion entropia-aldaketa positiboa dela.

Iruzkina: Inportantea da konturatzea zikloa eratzeko aukeratutako prozesuak, prozesu konkretuak, edozein izan daitezkeela: garrantzizkoa dela soilik aukeratutako gainazaletan egotea. Hots, k puntua, oreka-egoera, j oreka-egoeratik igarotzen den gainazal adiabatiko itzulgarria eta gainazal isoterma itzulgarriaren arteko ebakidura-kurbako edozein izan daiteke. Jakina, berebat j puntua, ere bai: bete beharreko baldintza bakarra da j oreka-egoeratik (eta i egoeratik) igarotzen den gainazal adiabatiko itzulgarriaren eta T' gainazal isotermaoren arteko ebakidura-kurban egotea. Egoera horiek beste edozein izanda, k -tik j -rako prozesuan sistemak trukatuak bero kantitatea ezberdina izango da (beroak ez du galtzen bere *ez-zehaztasuna*), baina bigarren printzipioaren arabera bere zeinua, edozein kasutan, modu berean finkatuta dago: negatibo da beti.

Eta nahiz eta sistemak trukutzen duen beroa, aukeratutako prozesu isoterma itzulgarria beste bat izan, eta nahiz prozesu horietan guztietan hasierako eta bukaerako oreka-egoerak ezberdinak izan, prozesu horietan guztietan entropia aldaketa beti da berdina: prozesu horiek

guztiek gainazal adiabatiko itzulgarri berberak lotzen dituztelako, S entropia bereko (σ bereko, hasierako azalpenean!) gainazal lotzen baitituzte.

Iruzkina: Honenbestez, frogatuzat emango dut entropia-emendioaren *printzipioa*: **prozesu itzulezin ororen ondorioz, edozein unibertsoaren entropia-aldaketa positiboa da; prozesua itzulgarria bada, entropia-aldaketa nulua da:**

$$\Delta S^{Unibertso} \geq 0 \Rightarrow \begin{cases} \text{IE} \\ = \text{IG} \end{cases}$$

Kontuan izan **unibertsorearen** entropia-aldaketaren zeinua finkatzen duela bigarren printzipioak. Baina, unibertsorearen entropia-aldaketa beti da sistemaren eta haren ingurunearen entropia-aldaketen batura *algebraikoa*, honako hau:

$$\Delta S^{unibertso} \equiv \Delta S^{sis} + \Delta S^{ing}$$

Beraz, entropia-aldaketen edozein konbinazio baliagarri da, haien batura algebraikoa positiboa bada:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S^{Unibertso} \geq 0 \\ \Delta S^{unibertso} \equiv \Delta S^{sis} + \Delta S^{ing} \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} \Delta S^{sis} > 0 + \Delta S^{ing} > 0 \\ \Delta S^{sis} > 0 + \Delta S^{ing} < 0 \quad \wedge \quad |\Delta S^{sis}| > |\Delta S^{ing}| \\ \Delta S^{sis} < 0 + \Delta S^{ing} > 0 \quad \wedge \quad |\Delta S^{sis}| < |\Delta S^{ing}| \end{cases}$$

Azkenik, horrek *aplikazio* izugarri garrantzitsua du:

Berezko prozesuek eragin ditzakete berez gertatzen ez direnak. Horrela dabil bizitza, esaterako, edo pentsamendua...: berez gertatzen diren erreakzio kimikoetatik energia lortuz berezkoak ez diren **maldan gorako piloten igotzeak** lortzeko.

4. 8. Lan Maximoa:

Beheko irudiak laburbiltzen du Lan Maximoaren Teorema aztertzeko erabiliko ditudan hiru hurbilketa: grafikoa, kualitatiboa eta kuantitatiboa.

$Q = \Delta U - W$
 $(Q = \Delta U - W)^{in} \Rightarrow (-\Delta U)^{in} = -(Q + W)^{in}$
 $= -Q^{in} - W^{in}$
 $= Q^{out} + W^{out}$

$\delta Q = dU - \delta W$
 $(\delta Q = dU - \delta W)^{in}$
 $(-dU)^{in} = -(\delta Q + \delta W)$
 $-dU^{in} = \delta Q^{in} + \delta W^{in}$
 $0 = dU + \delta Q^{in} + \delta W^{in}$
 $\delta W^{in} = -dU - \delta Q^{in}$

$(-\Delta U)^{in} = Q^{out} + W^{out}$ 1P (EKP)

finkzioari
 ↓
 maximizatu
 ↓
 minimizatu
 ↓
 minimizatu

$\Delta S^{om} = \Delta S^{in} + \Delta S^{out}$ 2P (EEP)

$dS + \frac{\delta Q^{in}}{T^{in}} \geq 0$
 $\frac{\delta Q^{in}}{T^{in}} \geq -dS$
 $-\frac{\delta Q^{in}}{T^{in}} \leq dS$
 $-\delta Q^{in} \leq T^{in} dS$

$\delta W^{in} \leq -dU + T^{in} dS$
 $\delta W^{in} \leq -\delta Q - \delta W + T^{in} dS$
 $\delta W^{in} = -T dS - \delta W + T^{in} dS$

$\delta Q = dU - \delta W$
 $dU = \delta Q + \delta W$
 $-dU = -\delta Q - \delta W$
 $T dS \quad T^{in}$

1 Lan Maximoa: grafikoki

2 Lan Maximoa: kualitatiboki

3 Lan Maximoa: kuantitatiboki

4 Lan Maximoa: adibideak

4. 9. Energia ez-erabilgarria

Askotan entzun izan dugu *energia aurrezteko*. Besterik gabe esanda, esaldi horrek ez dauka inolako zentzuri, zentzu *fisikorik*, jakina. Ez da ezer egin behar energia aurrezteko: energia, edozein unibertsoaren energia, **berez** mantentzen da konstante: horixe da, hain zuzen, lehen printzipioaren eduki fisikoa, energiaren kontserbazioa. Hortaz, guk geuk ez dugu ezer egin behar energia aurrezteko, kontserbatzeko.

Beste kontu bat da, askotan aipatu izan dudana moduan iraskagaian, **bestarik gabe** gehitzea edo bestelako zerbaitez osatzea ohiko esaldi hori. Adibidez, *lan egiteko egokia den energia aurreztu behar da*. Kasu horretan, lehen printzipioak ez dauka ezer esateko. Aztertu dudana moduan, lehen printzipioak onartzen du energia kontserbatu egiten dela, hobeto esateko, soilik eratu daitezke prozesuak zeintzuetan unibertsoaren energia ez den aldatzen. Baina, aipatu dudanez, bigarren printzipioaren beharra dago (bestela ez legoke!) eta, horren arabera, berezko prozesuak (horiek ere bai energia kontserbatzen dute, jakina), norazko batean baino ez dira gertatzen; eta berez gertatzen diren prozesuak *erabil* daitezke: **aprobetxatu daitezke lan egiteko**, *maldan behera doazenez, behera doazela, agian, (zerbait) bestela gora berez egingo ez zuen zerbait altxatu dezakete*. Berez gertatzen den prozesua, aurkako norazkoan ere bai *gerta* daiteke, baina, horretarako, eskua sartu behar da. Noranzko bietan gertatzen den unibertsoaren energia-aldaketa berbera da, baina, zer esan daiteke entropia-aldaketari buruz? Aztertu dut berezko prozesuak itzulezinak direla eta prozesu itzulezinetan unibertsoaren entropiak gora egiten du. Unibertsoaren entropiaren gorakadak barneratu dezake sistemaren baten entropiaren beherakada, arestian aipatutako maldan beherako erortzeak altxatu dezakeela zerbait. Dena dela, berezko prozesuan unibertsoaren entropiak gora egiten badu, kontrako noranzkokoan behera egingo duela argi dago.

Berezko prozesua lan egiteko erabil daiteke, haien aurkakoetan, aldiz, lana egin behar da. Lan egiteko aproposa den energia aurrezte da egokiena eta hori da prozesu itzulezinetan, berez gertatzen baitira haiek, trukatzeko dena. Prozesu horiek balio txiki batetik handi batera pasarazten dute entropia. Lana egitearen ikuspuntutik energiak badauka izaera: kalitate handikoa da, entropia txikikoa denean eta, kalitate txikikoa da, entropia handikoa denean.

Kalitate handiko energia aurreztu behar da!

Izadiak ez digu horretan laguntzen, horrexegatik badauka zentzua esaldiak. Izan ere, izadiak kontra egiten digu, berez gertatzen diren prozesuetan entropia gora egiten duenez, energiaren kalitatea gutxiagotuz doa, lan egitearen ikuspuntutik, jakina.

Degradatuz doa energia

Horri guztiari buelta emanda, honako hau ere bai esan daiteke: prozesu itzulezin bat gertatzen den bakoitzean energiaren zati bat **ez-erabilgarri** bihurtzen da, lan egitearen ikuspuntutik. Prozesu itzulezinek sorrarazten duten energia ez-erabilgarri horren balioa lor daiteke. Horixe da hain zuzen egingo dudana.

Horretarako, zenbait urrats emango dut:

1. Adibidea.

Q energia kantitatea T_1 temperaturako bero-iturrian dago, zenbatekoa da egoera horretatik atera daitekeen lan maximoa?

Onartu dut eskura daukadala T_0 temperaturan dagoen bero-iturria, T_0 da lor dezakedan temperaturarik txikiena. Orduan, Q bero-kantitatea erabiliz atera dezakedan lan maximoa, bi bero-iturri izanik, bi horien artean *Carnot-en* zikloari segituz ziklikoki dabilen edozein sistema erabilia eratutako motorrak kanporatuko duena, honako hau:

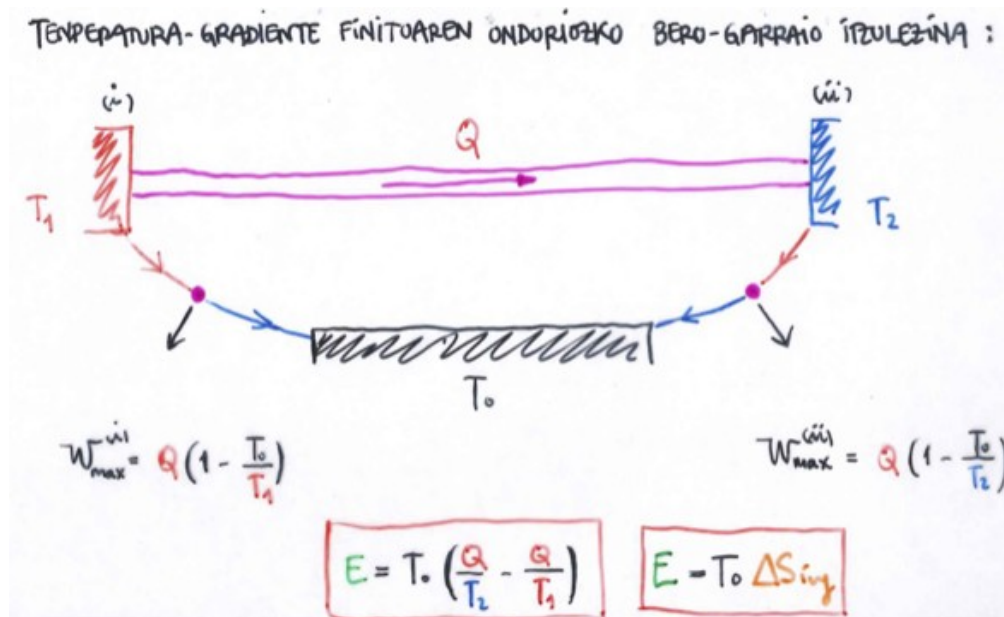
$$W_{max} = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right)$$

Behin, Q hori T_0 temperaturako bero-iturrian dagoela, ezin da *gehiago* erabili lana ateratzeko, T_0 temperaturako bero-iturria temperatura txikieneko baita, hipotesiz. Beraz, eragindako prozesuaren ondorioz, Q energiak ez dauka lan egiteko gaitasunik, *lan egiteko prozesua* eratu aurretik bazeukana. Horren moduko berezko prozesua gertatutakoan, ematen du unibertsoaren gaineko eragina dela energia kantitateren bat, $E (\equiv T_0 \Delta S^{uni})$ ez-erabilgarri bihurtzea.

2. Adibidea.

Prozesu itzulezin arruntaren azterketa: bi bero-iturrien arteko Q bero-kantitatearen garraioa, egoera aldatzen ez duen sistema tartekarian zehar

Aztertuko dut oso arrunta den prozesu itzulezina: bi bero-iturrien arteko bero-garraioa, hots, prozesuaren bidez pasaratzen da Q bero-kantitatea (energia) T_1 temperaturan dagoen bero-iturritik T_2 dagoen bero-iturrira, $T_1 > T_2$. Horretarako, bi bero-iturriak elkarren arteko ukipen termikoan ezarri behar dira bereizte-horma diatermoa erabiliz, besterik gabe, beraz. Kasu honetan, erabiliko dudana *horma* da egoera aldatuko ez duen sistema: sisteman barrena bero-iturri batetik bestera temperaturan maldan behera pasaraziko dut Q .



Kalkulatuko dut prozesu itzulezin horrekin lotutako unibertsoaren entropia-aldaketa. Prozesuan parte hartzen, unibertsoa osatzen, bi bero-iturriak eta sistema bera daude; denek egiten dute entropiarako ekarpena:

$$\Delta S^{uni} = \Delta S^{T_0, b-i} + \Delta S^{T_1, b-i} + \Delta S^{sis}$$

Onartu dudana hipotesia da sistemak ez duela prozesuan egoera aldatzen, beraz, $\Delta S^{sis} = 0$.

Bestetik, edozein bero-iturritan gertatzen den entropia-aldaketa da: $\Delta S^{b-i} = \frac{Q^{b-i}}{T^{b-i}}$. Orduan, eta

kontuan hartutako goi-tenperaturako bero-iturriak beroa galtzen duela eta, behe-tenperaturakoak, irabazi, honako hau da unibertsoari dagokion entropia-aldaketa, Q beroaren garraio itzulezina gertatutakoan:

$$\Delta S^{uni} = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} \Rightarrow \boxed{\Delta S^{uni} = Q\left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right)}$$

Kalkulatu ditzadan, eta alderatu, Q beroa T_1 tenperaturako eta T_2 tenperaturako bero-iturrietan dagoela zer lan maximo lor daitezkeen. Horretarako onartuko dut, aurrekoan egin dudan moduan, eskura dezakedan tenperatura txikieneko T_0 tenperaturako bero-iturria erabil dezakedala. Beraz, lan maximoak lortzeko, *Carnot-en* ziklo bana ezarri behar dut T_1 et T_0 eta T_2 eta T_0 tenperatura-bikoteetako tenperaturen artean. Ziklo horiei segituz eraturako motorren lan maximoak, eta haien arteko diferentzia, honako hauek dira:

$$\left. \begin{aligned} W_{max} &= Q\left(1 - \frac{T_1}{T_1}\right) \\ W_{max}^{(T_1, T_0)} &= Q\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) \\ W_{max}^{(T_2, T_0)} &= Q\left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} W_{max}^{(T_1, T_0)} - W_{max}^{(T_2, T_0)} &= Q\left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) - Q\left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) \\ W_{max}^{(T_1, T_0)} - W_{max}^{(T_2, T_0)} &= Q\left(-\frac{T_0}{T_1} + \frac{T_0}{T_2}\right) \Rightarrow W_{max}^{(T_1, T_0)} - W_{max}^{(T_2, T_0)} = QT_0\left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right) \\ \boxed{W_{max}^{(T_1, T_0)} - W_{max}^{(T_2, T_0)} \equiv E = T_0 \Delta S^{uni}} \end{aligned} \right.$$

Prozesu itzulezin berezi horren kasuan, beraz, ez-erabilgarritzat jo beharreko energia da: $E = T_0 \Delta S^{uni}$, unibertsoan prozesuan gertatutako entropia-aldaketarekiko proportzionala bera.

3. Teoremaren

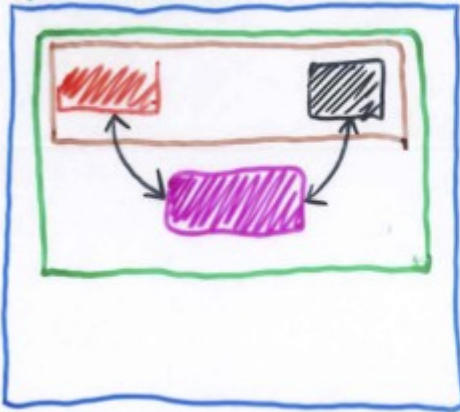
frogapena.

Sistema orokorra aztertuko dut. Sistemak lan (mekanikoa, esaterako) egin dezake eta hori adierazteko mekanikoki lotuko dut tramankuluren bati: horixe izango da sistemaren *gertuko* ingurune mekanikoa. Sistemak, gainera, beroa truka dezake eta hori adierazteko bero-iturri batekin ukipen termikoan ezarriko dut: horixe izango da sistemaren *gertuko* ingurune termikoa. Prozesu itzulezina eragingo dut. Prozesu horretan, sistemaren *gertuko inguruneak* W lana egingo du (ingurune mekanikoak lana *emango dio* sistemari), sistemaren barne-energia aldatuko da, U_i -tik U_f -ra, eta sistemaren eta bero-iturriaren artean Q beroa trukutzen da.

Datu horiek guztiak kontuan hartuz, lehen printzipioaren adierazpena idatziko dut:


$$Q = U_f - U_i$$

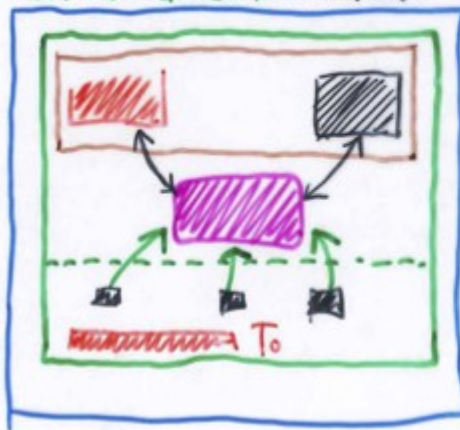
ERA IRREVERSIBEL : PROSESUA BEREZ GERTATV DA



$$Q = (U_f - U_i) - W$$

$$\Delta S_o = (S_f - S_i) + \Delta S_{\text{ing.H}} > 0 (S_f - S_i)$$

ERA IRREVERSIBEL : BEREZKO PROSESUAN GERTATV DEN BERBERA , BAINA IQ: 



$$\Delta S_o = \{(S_f - S_i) + \Delta S_{\text{ing.H}}\} + \Delta S_{\text{ing.L}}$$

$$= (S_f - S_i) + \Delta S_{\text{ing.L}} = 0$$

5. Formalismo-aldaketa

5. 1. Sarrera

Gai honetatik aurrera ez dugu *irizpidea* aldatuko, makroskopikoki aztertuko dira sistemak, baina bai aldatuko dugu gauzak egiteko modua. Orain arte, nolbait esatearren, laboategira *joan* naiz, *Zemansky-ekin* batera eta zenbait saiakuntza egin dut. Horietatik, ondorioak atera ditugu eta horietako batzuk *printzipiotzat* hartu ditugu:

1. Zero Printzipioa: *temperatura* aldagaiarekin lotuta, egoera termikoa ezaugarritzen du.
2. Lehen Printzipioa: *energia* (barne-energia, izan ere) aldagaiarekin lotuta, energiaren kontserbazioaren printzipioa baino ez dena.
3. Bigarren Printzipioa: *entropia* aldagaiarekin lotuta, berezko prozesuen noranzkoaz informatzen diguna.

Horietan guztietan oinarriturik, abiapuntuan *postulatu* batzuk onartuko ditugu, *Callen-i* segituz eta inolako ondoriorik lortu gabe teoriarekin lotuta, teoria bera garatu egingo dugu beste formalismo batean. Postulatuak definituko dute **Oinarrizko ekuazioa** eta horixe izango da edozein sistemaren kasuan abiapuntua, ezagutzekotan, berak barneratzen baitu, ikusiko denez, sistemari buruzko informazio dena. Oinarriko ekuazioa ezagutu ezean, ez dago aukera sistema oso-osorik ezagutzeko, baina, agian, haren alderdi batzuk ezagutzeko besteko informazioa dago, egoera-ekuazioen bidez, esaterako.

Edozein kasutan, ez dugu fisika berririk egingo, baizik eta orain artekoa beste moduan bateaz aztertuko dugu, erraztuz, hala bada, oinarrizko problemaren ebazpena, edo haren barianteak.

Honako hauek dira onartuko ditugun postulatuak:

1. Postulatuak : *oreka-egoeren definizioa*

Sistema bakunei dagozkien egoera bereziak existitzen dira eta, irizpide makroskopikoa erabiliz, honako aldagai termodinamikoen bidez ezaugarrituko dira:

1. U barne-energia
2. V bolumena
3. N_k osogaien mol kopuruak

Horrela definitutakoak dira *oreka-egoera lotuak*; hots, kanpoko eraginen batek finkatutakoak.

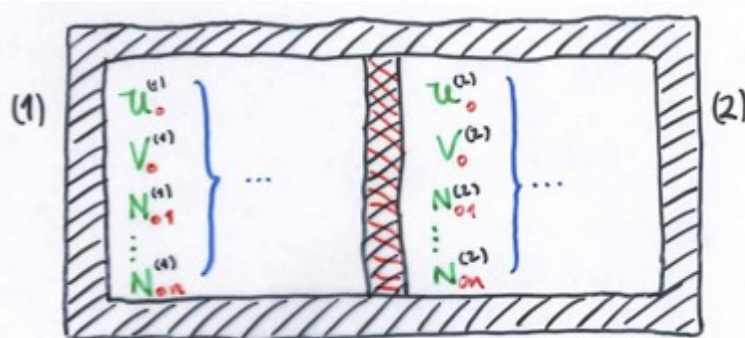
Iruzkinak:

1. Postulatuak onartzen du orain arteko *sistema hidrostatikoen* kasuan, zer modutan ezaugarritu behar diren **edozein kasutan existitzen diren oreka-egoerak**: horiek finkatzeko, sistemaren deskribapenean parte hartzen duten **aldagai estentsibo** guztien, balioak ezagutu behar dira, eta soilik estentsiboenak.

- erabili beharreko aldagaiak estentsibo izan behar dute
 - oreka-egoerak existitzen dira
2. Sistema orokor baten kasuan berebat onartzen da oreka-egoerak existitzen direla eta haiek ezaugarritzeko aldagai estentsibo guztien balioak behar direla, soilik estentsiboenak. Hortaz, sistema elastikoaren kasuan, esaterako, honako hau da aldagaien sorta: $\{L, S, N\}$.

3. Termodinamikaren oinarrizko problema:

- Sistema hidrostatikoz osatutako sistema konposatua.



Irudian adierazi da aztertuko dudako sistema konposatua. Adiabatico, iragaztezin eta finko den pistoiak bi gunetan banatu du erabat isolatuta dagoen zilindroa, unibertsoa, beraz. Guneetan sistema hidrostatikoa bana jarri dut, mota berekoak, zein ez, izan daitezke eta, irudian argi dagoenez, osagai askotarikoak izan daitezke.

Betiko moduan, *hasierako egoera ezagututa eta prozesuren bat erangidakoan, sistema konposatuaren bukerako egoera auresatea da helburua*: horretan datza oinarrizko problemaren ebazpena. Testuinguru berri honetan, prozesuak eragiten dira *barne-loturaren bat askatuz*. Bestalde, esan bezala, egoerak ezaugarritzeko, sistema hidrostatikoa, $\{U, V, N_k\}$ sortako aldagai estentsiboen balioak ezagutu behar dira. Beraz, hasierako egoera ezaguna bada, horiek dira hain zuzen ere, ezagutzen direnak, azpisistemetan: $\{U_i^1, V_i^1, (N_k^1)_i\}$ eta $\{U_i^2, V_i^2, (N_k^2)_i\}$. Barne-loturaren bat askatutakoan, martxan jartzen da prozesua, eta azpisistemek *zerbait trukatu ahal izango dute*. Esaterako, demagun barneko pistoiak isoterma bihurtzen dudala: azpisistemek termikoki elkar ikusiko dute eta, agian, energia trukatu dute bero moduan. Energia-trukea bukatutakoan, orduantxe lortuko da *bukaerako oreka-egoera lotua*, finkatzeko helburutzat geneukana. Beraz, energia-trukea, bero moduan, baino ez denez egon, bukaerako egoera ezaugarritzeko honako bi sorta hauek ezagutu behar dira: $\{U_f^1, V_{f=i}^1, (N_k^1)_{f=i}\}$ eta $\{U_f^2, V_{f=i}^2, (N_k^2)_{f=i}\}$.

Erreparatu aurreko formalismo eta oraingo honen arteko aldeari: aurreko formalismoak ez zuen exigitzen oreka-egoerak ezaugarritzeko aldagaien sorta jakin bat izatea eta, ondorioz, *komenigarriena* aukeratzea zegoen. Esaterako, aztertutako kasuan, diatermo bihurtutakoan bereizte-horma azpisistemek beroa trukatu zutela jakinik, egoera termiko berri berbera lortzeko, errazena zen T temperatura erabiltzea egoerak adierazteko, egoeren alderdi hori baino ez baita

aldatzen prozesuaren ondorioz. Formalismo honetan, aldiz, oraindik ez dakigu nola dagoen definituta T temperatura eta, hala ere, formalismoak esan digu nola adierazi oreka-egoera berria: *emazkidazu, bada, U aldagaien balioak, nahiko dut horrekin.* (Jakina, formalismoak badaki balio horiek erabilia nola lortu temperatura.)

Iruzkina Kontura zaitez zer eogki aukeratu diren formalismo berriko aldagaiak: estentsiboak. Edozein barne-loturaren askatzeak martxan jartzen duen prozesuan beti trukutzen dira aldagai estentsiboak eta, truke horren ondorioz haiekin lotutako aldagai intentsibo konjokatuen balioak berebat aldatzen dira; baina, kontuz! bukaerako egoeran, azken horiek dira, intentsiboak haiek, azpisistemen artean berdintzen direnak. Formalismo honek ez digu ezer esan aldagai intentsiboek buruz, oraindik, baina aurreko formalismotik ezaguna da oreka-egoeretan parametro intentsiboek balio finko, eta homogeneousak sistema osoan, dituzteela. Aurreko adiebidean, beraz, energia trukatu da bero moduan (aurreko formalismoan entropia trukatu dute azapisistemek) eta *intuitiboki* eta, formalismoak finaktuta berebat, bukaeran temperatura berean egongo dira, egoera termiko berean, beraz.

- Orokorrean.

Oreka-egoera lotuan dagoen edozein sistema isolatuan, barne-loturaren bat askatutakoan, zein oreka-egoeratan bukatuko du sistema?

- hasierako oreka-egoera lotua
- barne-loturaren bat askatzen da: martxa jartzen da berezko prozesu bat
- bukaerako oreka-egoera lotua (edo ez) lortu
Horretarako, **itxitura-baldintzak** kontuan hartu behar dira

2. Postulatua : *entropia-funtzioaren existentzia, printzipio estremala*

S ikurrez adierazitako Entropia Funtzioa existitzen da, zeinak honako hauek betetzen dituen:

1. edozein sistema hidrostatikori dagozkio parametro estentsibo guztien funtzioa da
2. sistema hidrostatikoen oreka-egoera guztietan definituta dago
3. propietate hau dauka:
barne-loturarik ez dagoen kasuan, aldagai estentsiboen balioek entropia maximizatuko dute, maximizazioa egoera lotuekiko egingo dute

Horrela definitutakoa da **oinarrizko ekuazioa.**

Oinarrizko ekuazioa, onartutakoaren arabera, oreka-egoera denetan definituta dagoenez eta, aurreko postulatuen arabera, oreka-egoerak ezaugarritzeko sistemaren deskribapenean parte hartzen duten aldagai estentsiboen balioak finkatu behar direz, halaber, honako era idatzi behar da oinarrizko ekuazioa:

$$S = S(U, V, \{N_k\})$$

Iruzkinak:

1. Hiztegi kontua: $S = S(U, V, \{N_k\})$ da oinarrizko ekuazioa eta $\{U, V, \{N_k\}\}$ haren akdagai naturalak. Hori guztia osagai anitzeko sistema hidrostatiokoaren kasuan.
2. Bestelako sistemetan berebat definitzea dago oinarrizko ekuazioa. Esaterako, osagai bakarreko sistema magnetikoaren kasuan, honako hauek dira aldagai estentsiboak $\{U, M, \dots\}$, S entropiaren aldagai naturalak: $S = S(U, M, \dots)$.
3. Oinarrizko ekuazioa, definizioz (beherago argituko denez), sistemari buruzko informazio guztia dauka. Hots, oinarrizko ekuazioa ezagututa sistemarekin lotutako edozer, edozer egindakoan, iragarri ahal izango da. Bereziki, argitu eta aztertuko denez, egoera-ekuazioak eta koefiziente esperimentalak barneratzen ditu oinarrizko ekuazioak. Jakina, horrexegatik horrela deritzo: **oinarrizko**.

3. Postulatua : entropia-funtzioaren ezaugarriak

Sistema konposatuen entropia da:

1. azpisistemekiko **batukor**
2. funtzio **jarraitu** eta **deribagarri**
3. barne-energiarekiko **funtzio monotono gorakor**

Iruzkinak:

1. Batukorra denez:

- Sistema konposatuari dagokion entropia-funtzioa eraikitzen da batuz azpisistemen entropia-funtzioak:

$$S = \sum_{\alpha=1}^N S^{(\alpha)}$$

- Azpisistemen entropia-funtzioak azpisistemaren deskribapenean parte hartzen duten aldagai estentsiboekiko soilik mendekotasuna dauka:

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_n^{(\alpha)})$$

- Oinarrizko ekuazioa da **lehen ordenako funtzio homogeneoa**: eskalaketa. Oinarrizko ekuazioko aldagaiak denak estentsiboak direnez, funtzioa bera ere bai: entropia estentsioa da. Jakina, hori ezaguna da, baina formalismoak barneratu behar du.

$$S(\lambda U, \lambda V, \dots) = \lambda S(U, V, \dots)$$

2. Funtzio **jarraitu** eta **deribagarri** denez:

- Gutxienez, era formalean, honako hau egin daiteke:

$$S(U, V, N_1, \dots) \rightarrow U(S, V, N_1, \dots)$$

Hau da, U barne-energia funtzioa eraiki daiteke, S entropia-funtziotik abiatuta (esan deenez, gutxienez era formalean, beti ez da kasua izango). Hortaz, $U = U(S, V, N_1, \dots)$ oinarrizko ekuazioa da, S entropia-funtzioaren erabat baliokidea. Batean dagoen

informazioa bestean dago ere bai. Biek barneratzen dute sistemari buruzko informazio osoa. Hala izanik, honako notazio hau erabili ohi da:

- $S = S(U, V, N_1, \dots)$ da **oinarrizko ekuazioa adierazpen entropikoan**
- $U = U(S, V, N_1, \dots)$ da **oinarrizko ekuazioa adierazpen energetikoan**

3. Barne-energiaren **funtzio monotono gorakorra** denez, honako hau idatzi ahal da:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, \dots} > 0$$

Edozein sistemaren kasuan beti gertatzen da hori. Egia esateko, ikusiko denez, baldintza hori izadiak berak finkatzen du eta, beraz, ez dauka sistemarekiko inolako mendekotasunik.

4. Postulatua : entropia-funtzioaren propietateak tenperatura txikietan

Hirugarren printzipioarekin lotutako postulatua da.

5. 2. Prozesuen adierazpen matematikoa (I): Oinarrizko ekuazioaren diferentziala

Oinarrizko ekuazio energetikoa

Arestian aipatu da S eta U oinarrizko ekuazio entropikoaren eta energetikoaren arteko baliokidetasuna. Bata buruz esaten dena besteari buruz esan daiteke modu berean. Orduan, orokortasunik galdu gabe, bata zein bestea erabil daitekeenez, oinarrizko ekuazioaren adierazpen energetikotik abiatuko naiz prozesuen adierazpen matemaikoa lortzeko. Ondoren, adierazpen entropikora eramango dut azterketa.

Edozein sistemaren U barne-energia da egoera aldatzeko sistemak duen energia-edukia: *galdu edo irabazi dezake*, horretarako, bere askatasun-graduak erabiliz. Formalismo berriak finkatzen ditu zer aldagai termodinamiko erabili behar diren aldagai independenteen sortan, estentsiboak: horiek dira, beraz, sistemaren askatasun-graduekin lotutako aldagai termodinamikoak. Orduan, sistemaren egoera-aldaketa orokorrenari dagokion barne-energiaren aldaketa (orokorrena bera), lortuko da oinarrizko funtzioaren aldagai (estentsiboak haiek) guztien aldaketa independeteak eraginda.

Orokortasunik galdu gabe, osagai anitzeko sistema hidrostatikokoaren kasuan honako hau da U barne-energiaren aldaketa orokorrena:

$$U(S, V, N_1, N_2, \dots) \Rightarrow dU$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N_1}\right)_{S, V, N_2, \dots} dN_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial N_m}\right)_{S, V, N_1, \dots, N_{m-1}} dN_m$$

Askotan erabiliko da U abiapuntutzat prozesuak aztertzeko eta, beraz, askotan agertuko dira U oinarrizko ekuazioaren, funtzio matematikoaren, lehen ordenako deribatu partzialak (*deribatuak*, laburtzeko). Hori horrela, deribatu horiek *izena* dute:

- $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots} \equiv T = T(S, V, N_1, \dots, N_m)$ **Tenperatura funtzioa**
- $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots} \equiv -p = p(S, V, N_1, \dots, N_m)$ **Presio funtzioa**

- $\left(\frac{\partial U}{\partial N_1}\right)_{S, V, N_2, \dots} \equiv \mu_1 = \mu(S, V, N_1, \dots, N_m)$ **Potenzial kimikoa funtzioa**
- ...
- $\left(\frac{\partial U}{\partial N_m}\right)_{S, V, N_1, \dots, N_{m-1}} \equiv \mu_m = \mu_m(S, V, N_1, \dots, N_m)$ **Potenzial kimikoa funtzioa**

Beraz, definizioak kontuan hartuta, honako eran idatz daiteke U barne-energiaren diferentziala:

$$dU = T(S, V, N_1, \dots) dS - p(S, V, N_1, \dots) dV + \mu_1(S, V, N_1, \dots) dN_1 + \dots + \mu_m(S, V, N_1, \dots) dN_m$$

Edo *garbiago* ikusteko, honako era honetan:

$$dU = T dS - p dV + \sum_{k=1}^m \mu_k dN_k \rightarrow \boxed{dU = T dS - p dV + \sum_{k=1}^m \mu_k dN_k}$$

Iruzkinak:

1. Kontuan izan, gorago azpimarratu dudanez, $\{T, p, \mu_1, \dots, \mu_m\}$ sortakoak funtzioak direla.
2. Oinarrizko ekuazioa *lehen ordenako funtzio homogeneoa* denez, bere lehen ordenako deribatu partzialak (*lehen ordenako deribatuak*) **zero ordenako funtzio homogeneoak** dira: aldagai intentsiboak. Orokorrean, P ikurra erabiliko dut (*Callen-i* segutuz) aldagai (parametro, magnitude) intentsiboak adierazteko. Beraz, zero ordenako funtzio homogeneo izateak hoanok hau esan nahi du:

$$P(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_m) = P(S, V, N_1, \dots, N_m)$$

3. Oso egokiak dira, beraz, izaeraz, egoera-ekuazioak izateko eta, hain zuzen, halaxe da: formalismo berrian oinarrizko ekuazioaren lehen deribatu partzialak dira egoera-ekuazioak, honako hauek, osagai bakarreko sistema hidrostatiakoaren kasuan, adierazpen energetikoan:

- $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} \equiv T = T(S, V, N)$
- $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N} \equiv -p = p(S, V, N)$
- $\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V} \equiv \mu = \mu(S, V, N)$

4. Aurreko definizioak egokiak dira soilik oinarrizko ekuazioa *bere aldagai naturalan idatzita bada*; bestela, ez. Hau da, aġdagai independenteen sortan U barne-energiar dagozkion aldagai naturalak ez badaude, bata ez bada natural nahikoa da, orduan, definizioz, ez dago oinarrizko ekuazioa eta, ondorioz, haren deribatuak ez dira egoera-ekuazioak.

Horrek ez du esan nahi ezin direnik idatzi honelako hauek:

$$U = U(T, V, N), \quad U = U(T, S, N), \quad U = U(\mu, p, V)$$

Horietan erabilitako aldagai independenteen sortak $\{T, V, N\}$, $\{T, S, N\}$ eta $\{\mu, p, V\}$ zilegi da oso erabiltzea baina, orduan:

- aldagai independenteen sortakoak ez direnez barne-energiaren aldagai naturalak, lortutako funtzio horiek ez dira oinarrizko ekuazioa
- baizik eta **egoera-ekuazioak**

- Hurrengo deribatuak idaztean, $U = U(T, V, N)$ onartzen ari naizenez, adierazpenen eskuinean ez daude aldagai intentsiboak:
 - $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, N} \neq -p$
 - $\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T, V} \neq \mu$

Barne-energiaren diferentziala era laburtuan idatz daiteke, bi urratsetan egin dut.

1. Orokorrean, izendatuz aldagai estentsiboak eta intentsiboak, askatasun-gradu termikoarekin lotutakoak izan ezik, X eta P , hurrenez hurren, m osagaiko sistema hidrostatiakoaren kasuan:

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^{1+m} P_j dX_j$$

Adierazpen horretan, $P_1 \equiv -p$ eta $P_{2 \rightarrow m} \equiv \mu_{2 \rightarrow m}$

2. Askatasun-gradu termikoa ere bai era laburtuan idatziz, kasu berberean:

$$dU = \sum_{j=0}^{1+m} P_j dX_j$$

Adierazpen horretan, $P_0 \equiv T$, $P_1 \equiv -p$ eta $P_{2 \rightarrow m} \equiv \mu_{2 \rightarrow m}$

Ekar dezadan aurreko formalismoan lehen printzipioaren adierazpena (jakina, prozesu itzulgarrien kasuan!):

$$TdS = dU - \delta W \rightarrow dU = TdS + \delta W \left(\equiv \sum_{k=a-g} Y_k dX_k \right) \rightarrow \boxed{dU = \sum_{k=\text{substack{termiko \\ +(a-g)}} Y_k dX_k}$$

Aurrekoaren baliokidea dena. Orduan, espero zenez, formalismo berriak era ezberdinean adierazten ditu aurrko formalismokoak, baina era baliokidean; besteak beste, energiaren kontserbazioaren printzipioa bera.

Prozesuen adierazpen matematikoa (II): Oinarrizko ekuazioaren diferentziala

Oinarrizko ekuazio entropikoa

Esan dudanez, U eta S , haien aldagai naturaletan idatziz gero, aztergai den sistemaren oinarrizko ekuazio energetikoa eta entropikoa (adierazpen energetikoan, adierazpen entropikoan) dira, hurrenez hurren, erabat baliokide: bietan dago informazio berbera, sistemari dagokion dena. Baliokideak izanik, bata zein bestea erabil daiteke prozesuak adierazteko, era simetrikotan. Aldagai-sortetakoak orokorrean izendatuz, estentsiboak adierazteko X , askatasun-gradu termikoarekin lotutakoa barne, $S \equiv X_0$ eta, intentsiboak adierazteko P , termikoarena barne $T \equiv P_0$, honako hauek guztiak idatz daitezke:

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_n), \quad S \equiv X_0 \quad U = U(X_0, X_1, X_2, \dots, X_n) \quad P_j \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{X_0, \dots, \emptyset, \dots, X_n} \quad \{j=0, 1, \dots, n\} \quad dU = TdS + \sum_{j=1}^n P_j dX_j \quad S = S(U, X_1, X_2, \dots, X_n), \quad U \equiv X_0 \quad S = S(X_0, X_1, X_2, \dots, X_n) \quad F_j \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial X_j} \right)_{X_0, \dots, X_n}$$

partial X_{j} right X_{0} , \dots , $\boxed{\wedge{j}_{\emptyset}}$, \dots , X_{n} $\hspace{0.5cm}$ $\{ \small{j=0, 1, \dots, n} \}$ $\llbracket 0.5cm \rrbracket \boxed{dS = \sum\limits_{j=0}^n F_{k} \, dX_{k} } \} \} \}$

Eta adierazpenetako *parametro intentsiboen* arteko loturak haonako haue dira (egiaztatu):

$$F_0 \equiv \frac{1}{T_0} \quad F_k \equiv - \frac{P_k}{T} \quad j = 1, \dots, n$$

5. 3. Termodinamikaren oinarrizko problemaren ebazpena

Bigarren postulatuan onartu da *S* entropiaren honako propietate hau:

barne-loturarik ez dagoen kasuan, aldagai estentsiboen balioek entropia maximizatuko dute

- maximizazioa oreka-egoera lotuen espazioan egin behar da
- maximizazioa itxitura-baldintzak kontuan hartuz egin behar da

Orduan, termodinamikaren oinarrizko problema aurkeztu dudanean esan dudanez: hasierako oreka-egoera ezaguna da, barne-loturaren bat askatzen dut, martxan jarriz berezko prozesua, zeinean, itxitura-baldintzen arabera, sistemak ahal izango dituen aldagai estentsiboak trukatu dituen (*libreak direnak*); aldagai estentsibo horiek erea askean lortuko dituzten balioek entropia maximo egingo dute eta, gainera, trukaturako aldagai estentsiboekin lotutako aldagai intentsibo konjokatuek balio berberak izango dituzte. Horrela definitzen da bukaerako oreka-egoera, iragarri beharrekoa.

iragarri beharreko bukaerako oreka-egoeran:

- trukatu ahal izan diren aldagai estentsiboen balioen banaketa berria dago, *oreka berria* definitzen du berak
- trukatu ahal izan diren aldagai estentsiboekin lotutako aldagai intentsibo konjokatuen balioak berdinak dira trukea egin duten azpisistemetan
- gainera, entropia maximoa da

aldagai estentsiboen banaketa berriak aldagai intentsibo konjokatuen balioen berdintza dakar, entropia maximizatzeke asmoz

Horixe da dagoen tresna bakarra sistemak berez lortuko duen bukaerako oreka-egoera iragartzeko: *entropiaren printzipio estremala*.

Iruskinak: **Printzipio estremalaren erabilera praktikoa**

1. Arras zentzukoa da formalismo berriko tresna. Aurreko formalismotik ezaguna da berez gertatzen diren prozesuak itzulezinak direla; eta, berebat, prozesu itzulezinetan unibertsoaren entropiak gora egiten duela. Bi horiek bat eginez: berezko prozesuetan itzulezinak izanik unibertsoaren entropia handiagotuko da eta *berez* eboluzionatzen utziz gero unibertsoari lor dezakeen entropiaren balio handiena lortuko du. Lortuko ez balu da oreka-egoera loturen batean *gelditu* delako, kanpoko

itxitura-baldintzek batek eraginda; itxitura-baldintza hori askatuta, segituko luke eboluzionatzen, berez, eta entropia handiagotzen.

2. Bi kontzeptu erabiltzen ari naiz: ezberdinak baina lotuta daudenak. Alde batetik, *entropia maximizatu behar da, maximoa da* bukaerako oreka-egoeran entropia eta, beste alde batetik, *printzipio estremala*. Entropia maximoa bada bi baldintza matematiko betetzen ditu entropia-funtzioak: bere lehen deribatu osoa, dS , nulua da: $dS = 0$ eta bere bigarren deribatu osoa, d^2S , negatiboa da: $d^2S < 0$. Printzipio estremalak lehen baldintza baino ez du kontuan hartzen: edozein *estremok*, maximoa dela, minimoa dela edo inflexio-puntua dela, denetan (entropia-)funtzioaren lehen deribatu osoa nulua da. Beraz, eta hemen dago gakoa, barne-loturaren bat askatutakoan iragarri beharreko bukaerako oreka-egoera finkatzeko entropia-funtzioaren lehen deribatu nulua dela baino ez da erabiliko, honako hau, era laburtuan idatzita, bi osagaiko sistema hidrostatiakoaren kasuan, esaterako, gauzak errazteko asmoz, eta onartuz barne-loturak askatzean askatasun-gradu denak martxan jarri direla:

$$dS = \sum_{j=0}^{2+2} \left(\frac{\partial S}{\partial X_j} \right)_{X_0, X_1, X_2, X_3} dX_j$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial X_0} \right)_{X_1, X_2, X_3} dX_0 + \left(\frac{\partial S}{\partial X_1} \right)_{X_0, X_2, X_3} dX_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial X_2} \right)_{X_0, X_1, X_3} dX_2 + \left(\frac{\partial S}{\partial X_3} \right)_{X_0, X_1, X_2} dX_3$$

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{p}{T} dV + \frac{\mu_1}{T} dN_1 + \frac{\mu_2}{T} dN_2$$

Barne-loturaren bat askatutakoan delako horrek adierazten badu sistemaren bereizte-horma adiabatiko eta ez-higikor izatetik diatermo eta higikor izatera pasarazi dudala, esan bezala, orduan, sistemak trukatu ahal izango ditu U barne-energia eta V bolumena, baina inondik inora ez mol kopuruak. Beraz, aurreko adierazpen orokorra errazten da itxitura baldintzak kontuan hartuz:

- itxitura-baldintzak: $dU \neq 0$, $dV \neq 0$, $dN_1 = dN_2 = 0$

- adierazpen

erraztua:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{p}{T} dV$$

Barne-lotura askatzen da unibertsoan. Hasierako sistema unibertsoa bazen, eta horixe da adibidean aztertzen ari naizen kasua, bereizte-horma diatermo eta higikor bihurtzeak lotzen du sistema bero-iturri (efektibo bakar) batekin eta lan-iturri (efektibo bakar) batekin. Maximoa da, jakina, unibertsoaren entropia. Beraz, aurreko dS bihurtzen da dS^{sis} eta horri gehitu behar zaio ingurunearen entropia-aldaketa. Aztertutako kasuan, bi *zati* dituen inguruneak, horiek ekarpen bana egingo dute ingurunearen entropiarako:

$$\left. \begin{array}{l}
dS^{sis} = \left(\frac{1}{T}\right)^{sis} dU^{sis} + \left(-\frac{p}{T}\right)^{sis} dV^{sis} \\
dS^{ing} = \left(\frac{1}{T}\right)^{ing} dU^{ing} + \left(-\frac{p}{T}\right)^{ing} dV^{ing} \\
dS^{uni} = dS^{sis} + dS^{ing} \\
dS^{uni} = 0 \\
dU^{uni} = dV^{uni} = 0 \\
dU^{uni} = dU^{sis} + dU^{ing} \\
dV^{uni} = dV^{sis} + dV^{ing}
\end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l}
dU^{ing} = -dU^{sis} \\
dV^{ing} = -dV^{sis}
\end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l}
0 = \left(\frac{1}{T} dU - \frac{p}{T} dV\right)^{sis} + \left(\frac{1}{T} dU - \frac{p}{T} dV\right)^{ing} \\
dU^{ing} = -dU^{sis} \\
dV^{ing} = -dV^{sis} \\
0 = \left[\left(\frac{1}{T}\right)^{sis} - \left(\frac{1}{T}\right)^{ing}\right] dU^{sis} - \left[\left(\frac{p}{T}\right)^{sis} - \left(\frac{p}{T}\right)^{ing}\right] dV^{sis}
\end{array} \right.$$

3. Zer esan nahi du bukaerako oreka-egoeran entropia maximoa dela? Bukaerako oreka-egoeran nor bere burua kokatuz gero, entropia maximoa denez, haren lehen deribatu osoa nulua da, prozesuko askatasun-graduekin lotutako aldagai termodinamiko estentsibo guztiekiko lehen deribatua, 2. puntuko azken adierazpenean, honako hau:

$$0 = \left[\left(\frac{1}{T}\right)^{sis} - \left(\frac{1}{T}\right)^{ing}\right] dU^{sis} - \left[\left(\frac{p}{T}\right)^{sis} - \left(\frac{p}{T}\right)^{ing}\right] dV^{sis}$$

Kontuan izan $\frac{1}{T}$ eta $\frac{p}{T}$:

- *funtzioak direla, aldagai estentsiboen funtzioak*, sistemaren kasuan, honako hauek (ingurunearen kasuan berdin antzekoak):

- $\frac{1}{T} = \frac{1}{T}(U, V, N_1, N_2)$
- $\frac{p}{T} = \frac{p}{T}(U, V, N_1, N_2)$

- *nuluak direla*, maximoan kokatu baitugu unibertsoa, hots, aldagai estentsiboen banaketa berrien balioek egiten dute aurreko adierazpeneko kortexeteetako koefizienteak nulu. Baldintza horrek askatuko ditu aldagai estentsiboen balioak banaketa berrian:

- $\left[\left(\frac{1}{T}\right)^{sis} - \left(\frac{1}{T}\right)^{ing}\right] = 0 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{1}{T}\right)^{sis}(U_f, V_f, (N_1)_i, (N_2)_i) = \left(\frac{1}{T}\right)^{ing}}$
- $\left[\left(\frac{p}{T}\right)^{sis} - \left(\frac{p}{T}\right)^{ing}\right] = 0 \Rightarrow \boxed{\left(\frac{p}{T}\right)^{sis}(U_f, V_f, (N_1)_i, (N_2)_i) = \left(\frac{p}{T}\right)^{ing}}$

Hasierako oreka-egoera guztiz ezaugarrituta dago:

1. Oinarrizko ekuazioa/egoera-ekuazioak ezagunak dira

$$S^j = S^j(U^j, V^j, N_1^j, \dots, N_n^j) \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l}
\left(\frac{1}{T}\right)^j = \left(\frac{1}{T}\right)^j(U^j, V^j, N_1^j, \dots, N_n^j) \\
\left(\frac{p}{T}\right)^j = \left(\frac{p}{T}\right)^j(U^j, V^j, N_1^j, \dots, N_n^j) \\
\left(\frac{\mu}{T}\right)_1^j = \left(\frac{\mu}{T}\right)_1^j(U^j, V^j, N_1^j, \dots, N_n^j) \\
\dots \\
\left(\frac{\mu}{T}\right)_n^j = \left(\frac{\mu}{T}\right)_n^j(U^j, V^j, N_1^j, \dots, N_n^j) \\
\boxed{\left(\frac{\mu}{T}\right)_i^j = \left(\frac{\mu}{T}\right)_i^j(U^j, V^j, N_1^j, \dots, N_n^j)}
\end{array} \right. \quad S^j = S^j(U^j, V^j, N_1^j, \dots, N_n^j)$$

2. Aldagai estentsibo guztien balioak ezagunak dira hasierako oreka-egoeran:

$$\{U_0^j, V_0^j, (N_1^j)_0, \dots, (N_n^j)_0\} \quad j = 0, 1, \dots, m$$

Barne-loturaren bat askatuz prozesua eragin da; hots, sistema konposatuaren askatasun-graduren bat martxa jarri da.

Askatasun-graduarekin lotutako bikotearen balioak $(P, X) [= (intentsibo, estentsibo)]$ aldatuko dira:

Sistema koposatuaren azpisistemek X *aldagaiak* trukatu dituzte, **itxitura-baldintzak** utziko dieten moduan.

P aldagai intentsiboen balioak azpisistemetan berdinu arte (**itxitura-baldintzak utziko duten moduan**).

entropia maximizatze ko asmoz

Kontuz: Aldagai intentsiboen balioak berdintzen ez badira, lortutako bukaerako oreka-egoera da lotua, hots, kanpotik finkatutako eta ez sistemak berez lortuko lukeena, nahiz eta martxan jarri den prozesua berezkoa izan.

$$\{U_f^j, V_f^j, (N_1^j)_f, \dots, (N_n^j)_f\} \quad j = 0, 1, \dots, m$$

Oreka-egoera berri ekarriko du ondorioz:

$$\{(P_k^1)_f = (P_k^2)_f = \dots = (P_k^m)_f\} \quad k = 0, 1, \dots, n$$

zeinean **entropia maximoa den**

5. 4. Oinarrizko ekuazioaren eraikuntza

Behin baino gehiagotan aipatu izan dudanez, oinarrizko ekuazioak, matematikoki ezaugarri oso interesantea eta inportantea dauka: lehen ordenako funtzio homogeneoa da. Ezaugarri horren eduki fisikoa da oinarrizko ekuazioak adierazten duen propietate fisikoa dela magnitude, propietate, termodinamikako hiztegia erabilia, aldagai, estentsiboa. Baina ezaugarri horreka badauzka beste ondorio batzuk, besteak beste, oinarrizko ekuazioaren lehen deribatu partzialak zero ordenako funtzio homogeneoak direla, aipatu dudanez, eta horiek dira formalismo berrian egoera-ekuazioak. Oinarrizko ekuazioak definizioz, sistemari buruzko informazio osoa dauka.

Oinarrizko ekuazioa ezagututa, lehen ordenako deribatu partzial guztiak kalkulatu daitezkeenez, egoera-ekuazio denak eskuratu daitezke. Beraz, sistemari buruzko informazioari dagokionez, baliokideak dira oinarrizko ekuazioa eta egoera-ekuazio denak. Hots, onartuta funtzio matematiko baten lehen ordenako deribatu partzial denak ezagutzen direla, beti berreskuratu daiteke, integratuz, funtzioa bera (integrazio konstante bat salbo). Fisikoki: sistema bati dagozkion egoera-ekuazio denak ezagututa, askatasun-graduek bana definitzen dute ezaguna denez, oinarrizko ekuazioa eraiki daiteke, integratuz.

Zaila izaten da ezagutzea sistemen oinarrizko ekuazioa. Askotan, teorikoki proposatzen dira, ikuspegi mikroskopikoaz baliatuz, hots, *Fisika Estatistikoa* landuz; baina, ohikoena da zenbait egoera-ekuazio

ezagutzea, ez denak, beti ez baita erraza laborategian saikuntzak egitea sistemarekin lotuta dauden askatasun-gradu guztiak aztertuz. Hortaz, ohikoena da ez ezagutzea sistemari buruzko informazio osoa. Horri aurre egiteko *ariketa akademikoa* planteatu eta ebatziko dut. Bidean, formalismoarekin lotutako zenbait ideia garatuko ditut eta, *hopefully*, argitu eta, finkatu.

Aztertuko dudan sistemaren oinarrizko ekuazioa ez da ezaguna, baina haren egoera-ekuazio *denak bat izan ezik* ezagunak dira

Eraiki al daiteke oinarrizko ekuazioa?

Egoera-ekuazio denak ezagutzen ez badira, sistemari buruzko informazioa faltan dago: ariketa honetan, falta den egoera-ekuaziorekin lotutakoa. Beraz, inoiz ezingo da lortu, *berreskuratu*, oinarrizko ekuazioa, abiapuntuan baitago informazio-falta hori. Dena dela, lortu ahal izango da oinarrizko ekuazioaren *gainazalaren eitea*, sistemaren konfigurazio-espazioan; nahiz eta ezin izango den gainazala bera konfigurazio-espazioan *finkatu*.

Ariketa akademikoaren helburua da: $n - 1$ egoera-ekuazioetatik abiatuta, n izanik sistemaren askatasun-graduen kopurua, oinarrizko ekuazioa (ia-ia oinarrizko ekuazioa, haren zatia) lortzea.

Horretarako, oinarrizko ekuazioaren lehen ordenako homogeneotasunaz baliatuko naiz: *zuzenean, Euler-en ekuazioaren bidez, eta, zeharka, Gibbs-en eta Duhem-en erlazioaren bidez.*

Euler-en ekuazioa: oinarrizko ekuazioa, lehen ordenako funtzio homogeneo

Gibbs-en eta Duhem-en erlazioa: egoera-ekuazioak, zero ordenako funtzio homogeneo

Laburbilduma:

Euler-en ekuazioa, adierazpen energetikoan eta adierazpen entropikoan:

- 1.
- 2.

Proposatzen dudan oinarrizko ekuazioa eraikitzeke metodoak honako bi aldaera dauzka:

- Integratu oinarrizko ekuazio molarren diferentziala
- Idatzi oinarrizko ekuazioa, N agertaraziz
- *Gibbs-en eta Duhem-en erlazioa* erabili falta den parametroa intentsiboa (egoera-ekuazioa) lortzeko
- *Euler-en ekuazioan* sartu

5. 5. Formalismo berriaren laburbilduma

Informazioari dagokionez:

1. Oinarrizko ekuazioa ezaguna bada, sistemari buruzko informazio dena ezaguna da. Deribatuz, egoera-ekuazioak lortzen dira eta haien deribatuak dira koefiziente esperimentalak.

- $U = U(S, V, N)$ **Oinarrizko ekuazioa**
Informazio osoa

2. Egoera-ekuazio denak ezagutzen badira, oinarrizko ekuazioa lor daiteke, integratuz, beraz, informazio osoa dago egoera-ekuazio denetan:

- $T = T(S, V, N) \Rightarrow T = T(s, v)$ **Egoera-ekuazioak:**
- $p = p(S, V, N) \Rightarrow p = p(s, v)$ **informazio partziala**
- $\mu = \mu(S, V, N) \Rightarrow \mu = \mu(s, v)$ **Informazio osoa**

Informazio osoa: sistemaren deskripzio termodinamiko osoa.

Informazio partziala: oinarrizko ekuazioaren *zati* bat eskuratu daiteke, integratuz, baina *beti* dago informazio eza, abiapuntuan zegoena ezin da gainditu: oinarrizko ekuazioaren gainazala eskuratu daiteke baina ezin da konfigurazio-espazioan kokatu.

Aldagai independenteen sorta:

$\{S, V, N\}$ da : beti dira estentsiboak.

Abiapuntuan, $U = U(S, V, N)$

$T = T(S, V, N) \Rightarrow S = S(T, V, N)$

$U = U(S(T, V, N), V, N) \Rightarrow U = U(T, V, N)$

$U = U(T, V, N)$

Baina kontuz!! Ordezkapen soilak ez du *arazoa* konpontzen. Azken hori ez baita oinarrizko ekuazioa baizik eta egoera-ekuazioa!

$U = U\left(\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N}, V, N\right)$

Aukerako formulazioen baliokidetasuna

1. **Kualitatiboki**

2. **Fisikoki**

3. **Matematikoki**

Legendre-ren transformazioak

1. **Matematikoki**

2. **Fisikoki: aukerako formulazioak**

3. **Potentzial Termodinamikoak**

$$H \equiv U[p]$$

Oinarrizko ekuazioa U Potentzial Termodinamikoa

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots) \quad H = H(S, p, N_1, N_2, \dots)$$

$$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, N_1, \dots}$$

$$H = U + pV \quad U = H - pV$$

U eta V kanporatuz H eta p kanporatuz

hauxe dugu: hauxe dugu:

$$H = H(S, p, N_1, N_2, \dots) \quad U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$$

$$dH = T dS + V dp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$$

$$F \equiv U[T]$$

Oinarrizko ekuazioa U Potentzial Termodinamikoa

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots) \quad F = F(T, V, N_1, N_2, \dots)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots} \quad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N_1, \dots}$$

$$F = U - TS \quad U = F + TS$$

U eta S kanporatuz F eta T kanporatuz

hauxe dugu: hauxe dugu:

$$F = F(T, V, N_1, N_2, \dots) \quad U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$$

$$dF = -S dT - p dV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$$

$$G \equiv U[T, p]$$

Oinarrizko ekuazioa U Potentzial Termodinamikoa

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots) \quad G = G(T, p, N_1, N_2, \dots)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots} \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, N_1, \dots}$$

$$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, N_1, \dots}$$

$$G = U - TS + pV \quad U = G + TS - pV$$

U, S eta V kanporatuz G, T eta p kanporatuz

hauxe dugu: hauxe dugu:

$$G = G(T, p, N_1, N_2, \dots) \quad U = U(S, V, N_1, N_2, \dots)$$

$$dG = -S dT + V dp + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$$

5. 6. Potentzial Termodinamikoaren Printzipio Estremalak

Formalismo berriaren hasieratik aipatu dut oinarrizko ekuazioaren adierazpen entropikoa eta energetikoa baliokideak direla, barneratzen duten informazioari dagoekionez, nahiz eta, modu ezerberdinean gordetzen duten informazio berori: batetik zein bestetik ondorioztatzen diren egoera-ekuazioak, esaterako, ezberdinak dira. Esan dut *simetrikoak* direla adierazpenak. Printzipio estremala oinarrizko ekuazioaren adierazpen entropikoan definitzen da, nahiz eta, ikusi denez, *zuzenean transladatu* daitekeen

adierazpen energetikora: entropiaren maximoa, energiaren minimoa da. Inportantea da oso konturatzea, arestian azaldu dudanez, edozein sistemaren edozein oreka-egoera modu berean interpretatu daitekeela entropiaren maximotzat zein energiaren minimotzat: kontuz, bada, oreka-egoera esperimentalki lortu den moduarekiko mendekotasuna baitauka interpretazioak:

1. Entropiaren maximotzat hartuz, oreka lortu da entropia maximizatuz. Fisikoki, unibertsoak berez (libreki) lortzen du bukaerako oreka-egoera, unibertsoaren energia kontante mantenduz.
2. Energiaren minimotzat hartuz, oreka lortu da energia minimizatuz. Fisikoki, sistemak ez du berez (libreki) lortzen bukaerako oreka-egoera, unibertsoaren entropia kontante mantentzen denez, era itzulgarrian eragin da prozesua, derrigorrean; beraz, eskua sartuz.

Lehenego kasuan, baldintza esperimentalek *gomedatzen* dute S potentzial termodinamikoaren printzipio estreamala erabiltzea, unibertsoaren U barne-energia konstantea baita. Bigarren kasuan, berriz, baldintza esperimentalek *proposatzen* dute U potentzial termodinamikoaren printzipio estreamala erabiltzea, unibertsoaren S entropia konstantea baita.

Hori guztia ezaguna da arestian egindako azterketari segituta: baldintza esperimentalek finkatzen dute potentzial termodinamikoetan zein den egokien; horretarako, besteak beste, definitu dira potentzial termodinamikoak. T tenperatura konstantea dela eragindako prozesuan; erabil ezazu T tenperatura aldagai termodinamikoaren sortan, hots, erabili F potentzial termodinamikoak (*Helmholtz-en* energia askea bera) zeinaren aldagai *naturaletan* T dagoen. T eta P direla konstante eragindako prozesuan: formalismoak aholkatzen du G *Gibbs-en* energia askea erabiltzean, bere aldagai *naturaletan* T eta P baitaude. Ondo da, beraz; ***baina nola erabili behar dira formalismoaren araberrako baldintza esperimentaletara ondoen egokitzen diren potentzial termodinamiko horiek?*** Horixe da gakoa. Abiapuntuko bi potentzial termodinamikoetan argi dago erantzuna: printzipio estreamala, maximoa eta minimoa, entropian eta energian, prozesu itzulezinetan eta prozesu itzulgarrietan, hurrenez hurren. *Printzipio estreamala da tresna bakarra*. Berebat gainerako potentzial termodinamikoetan printzipio estreamala da tresna bakarra.

Horixe da atal honen helburua: S -tik U -ra printzipio estreamala transladatu den modura gainerako potentzialetara transladatzea. Egia esateko, ez dut frogapenik egingo: proposatuko ditut potentzial termodinamikoaren printzipio estreamalen formak eta egiaztatuko dut zenbait adibidetan proposatutakoak egokiak direla.

Irudian adierazi dira potentzialen aldagai naturalen sortak, osagai bakarreko sistema hidrostatiakoaren kasuan:

- $F = F(T, V, N)$ erabiliko da T tenperatura finkoa denean prozesuan, beraz, sistema bero-iturri batekin ukipen termikoan dago
- $H = H(S, V, N)$ erabiliko da P presioa konstante denean prozesuan, beraz, sistema presio-iturri batekin ukipen mekanikoan dago
- $G = G(T, p, N)$ erabiliko da T eta P konstanteak direnean prozesuan, beraz, sistema bero-iturri batekin eta presio-iturri batekin ukipenean dago

Onartuko dut eragingo ditudan hiru prozesuetan sistemak berez lortuko duela bukaerako oreka-egoera; beraz, unibertsoaren entropia maximo egingo da. Horixe da kontuan hartu beharreko printzipio estreamala. Dena dela, saituko naiz ***unibertsoari dagokion printzipio estreamal hori*** sistemara transladatzen, ingurunearen *intereseko egoera* ezaguna baita, eta, finkoa.

1. Adibidea

Azter dezadan bada, T eta P konstantean gertatzen den berezko prozesu bat, osagai bakarreko sistema hidrostato baten kasuan, orkotasunik galdu gabe ondorioztatuko ditut denak.

- entropia funtzioaren propietatea, batukorra:
$$\Delta S^{uni} = \Delta S^{sis} + \Delta S^{ing}$$
- bigarren printzipioaren ondorioa, aurreko formalismoan *entropia emendioaren printzipioa*:
$$\Delta S^{uni} \geq 0$$
- sistema eta ingurunearen, *zati termikoa bera* (bero-iturria), arteko bero-trukea:
$$Q^{uni} = Q^{sis} + Q^{ing}$$
- unibertsoak ez du berorik trukutzen, definizioz:
$$Q^{uni} = 0$$
- azken bien ondorioa:
$$Q^{ing} = -Q^{sis}$$
- P konstanteko baldintzatan gertatzen den berezko prozesua denez:
$$Q^{sis} = \Delta H^{sis}$$
- aurrekoarekin batera:
$$Q^{ing} = -\Delta H^{sis}$$
- ingurune termikoa bero-iturria denez:
$$\Delta S^{ing} = \frac{Q^{ing}}{T^{ing}(\rightarrow T)}$$
- aurrekoarekin batera:
$$\Delta S^{ing} = -\frac{\Delta H^{sis}}{T}$$
- entropia emendioaren adierazpenean ordezkaturata:
$$\Delta S^{uni} \equiv \left(\Delta S^{sis} - \frac{\Delta H^{sis}}{T} \right) \geq 0$$
- T eta P konstanteko baldintzatan:
$$\Delta G \equiv \Delta H - T \Delta S \Rightarrow \Delta G^{sis} = \Delta H^{sis} - T \Delta S^{sis}$$
- azken biak kontuan hartuz:
$$\Delta G^{sis} = -(\Delta H^{sis} - T \Delta S^{sis}) \equiv T \Delta S^{uni} \quad \boxed{\Delta G^{sis} = -T \Delta S^{uni}}$$

2. Adibidea

Azter dezadan bada, T konstantean gertatzen den berezko prozesu bat, osagai bakarreko sistema hidrostato baten kasuan, orkotasunik galdu gabe ondorioztatuko ditut denak. Prozesuan, sistemak ez du lan mekanikorik egingo, V bolumena ez du trukatu, hots V konstanteko prozesua da berebat.

- entropia funtzioaren propietatea, batukorra:
$$\Delta S^{uni} = \Delta S^{sis} + \Delta S^{ing}$$
- bigarren printzipioaren ondorioa, aurreko formalismoan *entropia emendioaren printzipioa*:
$$\Delta S^{uni} \geq 0$$
- sistema eta ingurunearen, *zati termikoa bera* (bero-iturria), arteko bero-trukea:
$$Q^{uni} = Q^{sis} + Q^{ing}$$
- unibertsoak ez du berorik trukutzen, definizioz:
$$Q^{uni} = 0$$

- azken bien ondorioa:

$$Q^{ing} = -Q^{sis}$$

- V konstanteko baldintzatan gertatzen den berezko prozesua denez:

$$Q^{sis} = \Delta U^{sis}$$

- aurrekoarekin batera:

$$Q^{ing} = -\Delta U^{sis}$$

- ingurune termikoa bero-iturria denez:

$$\Delta S^{ing} = \frac{Q^{ing}}{T^{ing}(\rightarrow T)}$$

- aurrekoarekin batera:

$$\Delta S^{ing} = -\frac{\Delta U^{sis}}{T}$$

- entropia emendioaren adierazpenean ordezkatur:

$$\Delta S^{uni} \equiv \left(\Delta S^{sis} - \frac{\Delta U^{sis}}{T} \right) \geq 0$$

- T , eta V , konstanteko baldintzatan:

$$\Delta F \equiv \Delta U - T \Delta S \Rightarrow \Delta F^{sis} = \Delta U^{sis} - T \Delta S^{sis}$$

- azken biak kontuan hartuz:

$$\Delta F^{sis} = -(\Delta U^{sis} - T \Delta S^{sis}) \equiv T \Delta S^{uni} \quad \boxed{\Delta F^{sis} = -T \Delta S^{uni}}$$

Aurreko adibidea eta *Lan Maximoa*

$$dS^{uni} = dS^{sis} + dS^{ing} \geq 0$$

Adierazpen horri printzipio estremalaren interpretazioa eman diezaioket: sistema eta ingurunearen arteko oreka dagoenean, = berdintza dago. Sistema eta ingurunea elkarren arteko ukipen orokorrean daude (masa-trukea izan ezik), beraz, beroa (*entropia*) eta lana (mekanikoa izanik, *bolumena*) trukatu dezakete. δQ^{sis} eta δW^{sis} dira sistemak trukaturako eta egindako, biek diute zeinu barne, beroa eta lana, hurrenez hurren. Berdin antzekoak izango dira ingurunearenak: δQ^{ing} eta δW^{ing} . Horiek guztiak kontuan hartuz lehen printzipioaren adierazpena sistema eta ingurunearen kasuetan, honako hauek dira:

$$dU^{sis} = \delta Q^{sis} + \delta W^{sis} \quad dU^{ing} = \delta Q^{ing} + \delta W^{ing}$$

Eta *unibertsoa* unibertsoa denez, honako hauek idatz ditzaket:

$$\delta W^{sis} = -\delta W^{ing} \quad \delta Q^{sis} = -\delta Q^{ing}$$

Bigarren printzipioaren ondorioa da honako hau:

$$T dS = \delta Q_{IG} \geq \delta Q_{IE} \quad \delta W_{IG} \leq \delta W_{IE}$$

Beraz, azken hirurak kontuan hartuz, hauxe idatziko dut:

$$dU^{sis} - T dS^{sis} = \delta W_{IG}^{sis} \leq \delta W_{IE}^{sis}$$

Eta tenperatura konstantea bada, honako era honetan berridatz daiteke aurreko adierazpena:

$$d(U^{sis} - T dS^{sis}) \equiv dF^{sis} = \delta W_{IG}^{sis} \leq \delta W_{IE}^{sis}$$

3. Adibidea

Azter dezadan bada, P konstantean gertatzen den berezko prozesu bat, osagai bakarreko sistema hidrostato baten kasuan, orkotasunik galdu gabe ondorioztatuko ditut denak. Prozesuan, sistemak ez du lan berorik trukatu, S entropia ez du trukatu, hots S^{sis} konstanteko prozesua da berebat.

- entropia funtzioaren propietatea, batukorra:

$$\Delta S^{uni} = \Delta S^{sis} + \Delta S^{ing} (\equiv \Delta S^{ing})$$

- bigarren printzipioaren ondorioa, aurreko formalismoan *entropia emendioaren printzipioa*:

$$\Delta S^{uni} \geq 0$$

- sistema eta ingurunearen, *zati termikoa bera* (bero-iturria), arteko bero-trukea:

$$Q^{uni} = Q^{sis} + Q^{ing}$$

- unibertsoak ez du berorik trukatu, definizioz:

$$Q^{uni} = 0$$

- azken bien ondorioa:

$$Q^{ing} = -Q^{sis}$$

- V konstanteko baldintzatan gertatzen den berezko prozesua denez:

$$Q^{sis} = \Delta U^{sis}$$

- aurrekoarekin batera:

$$Q^{ing} = -\Delta U^{sis}$$

- ingurune termikoa bero-iturria denez:

$$\Delta S^{ing} = \frac{Q^{ing}}{T^{ing}(\rightarrow T)}$$

- aurrekoarekin batera:

$$\Delta S^{ing} = -\frac{\Delta U^{sis}}{T}$$

- entropia emendioaren adierazpenean ordezkatur:

$$\Delta S^{uni} \equiv \left(\Delta S^{sis} - \frac{\Delta U^{sis}}{T} \right) \geq 0$$

- T , eta V , konstanteko baldintzatan:

$$\Delta F \equiv \Delta U - T \Delta S \Rightarrow \Delta F^{sis} = \Delta U^{sis} - T \Delta S^{sis}$$

- azken biak kontuan hartuz:

$$\Delta F^{sis} = -(\Delta U^{sis} - T \Delta S^{sis}) \equiv T \Delta S^{uni} \quad \boxed{\Delta F^{sis} = -T \Delta S^{uni}}$$

5. 7. Maxwell-en erlazioak

Aipatu dut, behin baino gehiagotan, oinarritzko ekuazioa *lehen ordenako funtzio homogeneoa* dela eta horrek badaukala zenbait ondorio, besteak beste, *Euler-en ekuazioa* edota *Gibbs-en eta Duhem-en* erlazioa edota egoera-ekuazioak zero ordenako funtzio homogeneoak direla. Aipatu dut berebat, oinarritzko ekuazioaren aukerako formazioak, hots, informazio bereko ekuazioak eraiki daitezkeela baina aldagai independenteen sorta ezberdinez deskribatuta: potentzial termodinamikoak, denak oinarritzko ekuazio, partekatzen beraz, ezaugarriak.

Beraz, edozein sistemaren kasuan oinarritzko ekuazioaren forma ezberdinak honako sortakoak dira, osagai bakarreko sistema hidrostatoaren kasuan, beti legez:

$$s = S(U, V, N), u = U(S, V, N), U[T] \equiv F = F(T, V, N), U[p] \equiv H = H(S, p, N), U[T, p] \equiv G = G(T, p, N)$$

u $H = u + p$ $F = u - TS$ $G = u + pV - TS$	$\begin{matrix} T & P \\ S & V \end{matrix}$	BARNE-ENERGIA ENTALPIA HELMHOLTZ-EN FUNTZIOA GIBBS-EN FUNTZIOA												
$\begin{matrix} \mu \\ N \end{matrix}$	$+$ <table border="1" style="border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td style="padding: 5px;">T</td> <td style="padding: 5px;">P</td> <td style="padding: 5px;">u</td> <td style="padding: 5px;">H</td> <td style="padding: 5px;">F</td> <td style="padding: 5px;">G</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">S</td> <td style="padding: 5px;">V</td> <td colspan="4"></td> </tr> </table>	T	P	u	H	F	G	S	V					INTENSIBOAK EXTENSIBOAK
T	P	u	H	F	G									
S	V													
$z = z(x, y)$	$dz = M dx + N dy$ $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$	DIFERENTZIAL BEHATZA												

Irudian agertzen diran potentzial termodinamikoaren definizioak eta *aldagai naturalak*. Berebat ikus daitekeenez, aldagai-sailkapena dago, haien izaeraren arabera: intentsiboak eta estentsiboak.

Potentzial termodinamiko denak, onarriko ekuazioak diren heinean, benetako funtzioak dira, hots, diferentzial zehatzak. Beraz, ezaguna da zenbait baldintza bete behar dutela, besteak beste, haien bigarren ordenako deribatu partzial gurutzatuek berdinak izan behar dute. Orduan, $z = z(x, y)$ funtzioa horietako ezdozein adieraziko badu, orokortasunik galdu gabe, bi aldagai independenteren funtzioan baino ez idatzita, honako baldintza hau bete behar da:

$$dz = M dx + N dy \Rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

Oso interesantea da betekizun hori, irakurketa fisikoa baitu baldintza matematiko huts horrek: **edozein sistema fisikoren aldagaien aldaketak lotuta daude, aldaketa horiek ezin dira edozein modutan gertatu**. Esaterko, hurrengo irudian adierazi dira osagai bakarreko sistema hidrostatiakoaren kasurako potentzial termodinamiko batzuekin lotutako zenbait erlazio.

$$dU = T ds - p dv + \dots \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$$

$$dH = T ds + v dp + \dots \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p$$

$$dF = -s dt - p dv + \dots \Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_t = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$$

$$dG = -s dt + v dp + \dots \Rightarrow \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_t = -\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$$

(...)

Esaterako, lehenari erreparatuz gero:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

esan behar da *era itzulgarrian aldatuz gero bolumena, horrek tenperaturaren daukan eragina eta bolumen konstanteko presioaren aldaketa gainazal adibatiko itzulgarri batetik beste baterakoa berdina direla, balioan, zeinua salbo*. Agian, horrela adierazita ez dauka *galmour* handirik. Baina, zerrendako hirugarrenari erreparatuz oraingoan, honako hau esan daiteke: jakin nahi izanez gero nola aldatzen den sistema baten entropia bolumena aldatutakoan baldintza isotermikoetan, hots, sistema bero-iturri batekin ukipen termikoan dagoela, joan zaitez laborategira eta neurtu nola aldatzen den presioa tenperatura aldatutakoa, bolumen konstanteko baldintzatan. Hots, erabil ezazu egoera-ekuazio mekanikoa. Hau da, laborategian egindako saiakuntzen bidez lor daitezke egoera-ekuazioak, ezaguna da, eta hortik poliki-poliki oinarriko ekuazioa eraiki edo, behintzat, haren zenbait alderdi.

Esan bezala, aipatutako baldintza matematikoa bete behar da bigarren ordenako deribatu partzial guztien kasuan. Hortaz, osagailu bakarreko sistema hidrostatiakoaren kasuan, irudian agertzen diren horiek gutziak definitu ahal dira.

U

$$dU = T dS - P dV + \mu dN$$

 S, V

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, N}$$

 S, N

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V, N}$$

 V, N

$$- \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S, N}$$

 $U[T] \equiv F$

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN$$

 T, V

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, N}$$

 T, N

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V, N}$$

 V, N

$$- \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T, N}$$

 $U[P] \equiv H$

$$dH = T dS + V dP + \mu dN$$

 S, P

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S, N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P, N}$$

 S, N

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S, P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P, N}$$

 P, N

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S, P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S, N}$$

 $U[\mu]$

$$dU[\mu] = T dS - P dV - N d\mu$$

 S, V

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, \mu} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, \mu}$$

 S, μ

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S, V} = - \left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{V, \mu}$$

 V, μ

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{S, \mu}$$

 $U[T, P] \equiv G$

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN$$

 T, P

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, N}$$

 T, N

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T, P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P, N}$$

 P, N

$$\left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T, P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T, N}$$

 V, μ

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T, \mu}$$

MAXWELL-EN ERLAZIOAK

POTENZIAL TERMODINAMIKOA

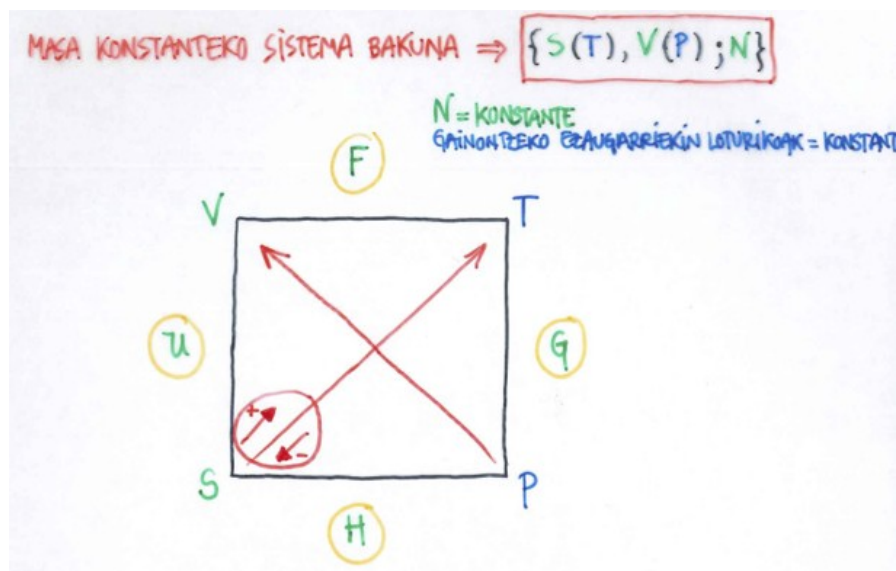
"SISTE NATURALA"

ERLAZIOAK

+ N

Born-en laukia, erlazioak eraikitzeko

Behoko irudian dago *Born-en* laukia: edozein sistemaren kasuan eta edozein aldagai independenteren bikote aukeratuta lor daitezkeen deribatuen arteko erlazioak lortzeko balio du. Honako era honetan eraikitzen da.

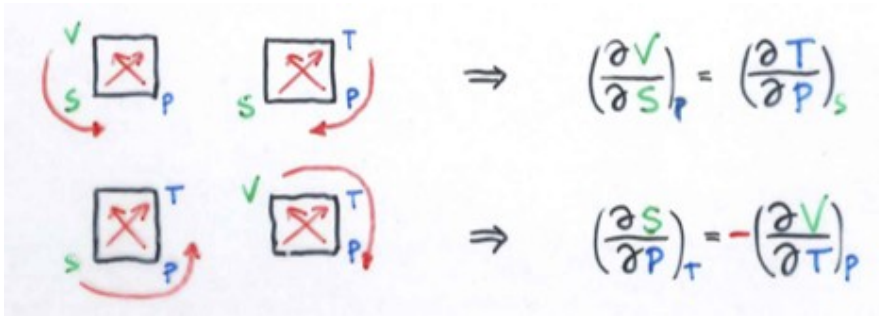


1. Aukeratu erabili nahi dituzun aldagai independenteak, biak estentsibo zein biak intentsibo zein bat estentsibo eta beste intentsibo
2. Jarri aukeratutako aldagaiak laukiaren albo bateko erpin banatan
3. Aukeratutako aldagaien konjokatuak gainerako erpinetan jarri konjokatuak diagonaletan aurrez aurre
4. Irudikatu diagonalak eta markatu horietan geziak, gezin noranzkoa finakatzeko, erabili honako irizpide hau:
 - finkatu noranzkoa beti estentsibotik intentsibora
 - kasu bakarrean izan ezik: algai konjokatuen bidez definitzen den lan orokortuan zeinu negatiboa egonez gero (askatasun-gradu mekanikoaren kasua, esaterako), orduan, finkatu noranzkoa intentsibotik estentsibora

Interesantea da, askotan, irudian agertzen den modura, laukiaren aldeetan adieraztea aldearen erpinetan dauden aldagai naturalek definitzen duten potentzial termodinamikoa. Esaterako, eskuineko aldeko erpinetan, T tenperatura (goian) eta P presioa (behean) agertzen dira eta aldearen aldamenean G idatzi dut: T eta P dira, hain zuzen, G Gibbs-en energia askearen aldagai naturalak.

Born-en laukiaren erabilera

Behoko irudian adierazita dago zer modutan erabili behar den laukia, beti ere *askatzeko* laukian definitzen dituen bigarren deribatu partzialen arteko erlazioak.



Demagun jakin nahi dela *zeren* berdin den: $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ koefizientea.

Horixe da hain zuzen, irudian ezkerreko aldean gezi gorriak, erlojuaren orratzen kontrako noranzkoan bera, adierazten duena: geziaren abiapuntua koefizienteko zenbakitzaileko aldagaian dago, $V: \left(\frac{\partial V}{\partial \square}\right)_\square$; zeharkatzen du izendatzailean dagoen aldagaia, $S: \left(\frac{\partial \square}{\partial S}\right)_\square$; eta helmuga dauka koefizientearen konstantetzat hartzen den aldagaia, $P: \left(\frac{\partial \square}{\partial P}\right)_P$.

Koefiziente horren berdina dena lortzeko, egin honako hau:

1. aurreko koefizientea bukatu den erpinetik aurrera egin hurrengo erpinera, erabilitako noranzko berean
2. abiatu hortik eta aldatu noranzkoa aurreko koefizientea eraiki den moduan, baliokidea eraikitzeko
Geziaren abiapuntua koefiziente berriaren zenbakitzaileko aldagaian idatzi, $T: \left(\frac{\partial T}{\partial \square}\right)_\square$; kokatu izendatzailean zeharkatzen duen aldagaia, $P: \left(\frac{\partial \square}{\partial P}\right)_\square$; eta hartu konstantetzat koefiziente berriaren helmugan daukan aldagaia, $P: \left(\frac{\partial \square}{\partial P}\right)_S$. Azkenik,
3. kontuan hartu erabilitako erpinetan geziek *zer egiten duten*: erpinetik *atera* ala erpinean *sartu*. Gauza berbera eginez gero bi geziek, orduan, koefiziente berri *laguntzen* ez dago zeinuz aldaketarik; kontrako kasuan, aldiz, zeinuz kontrakoak dira koefizienteak

Honako hau da azken emaitza:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$$

Demagun honko hau dela lortu nahi den koefizientea: $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Azken adibidean zeinuz ezberdinak dira koefizienteak, geziek kontrako noranzkoak baitira.

+ Kalkulu termodinamikoa

6. Lehen ordenako fase-trantsizioak

6. 1. Sarrera

Likidotzea, lurruntzea, grafitoa diamante bihurtzea, proteinen hedatzea edo DNA helize bikoitzaren desagitea denak dira fase-trantsizioen adibideak, edo konposizio kimikoa aldatzen ez duten fase-aldaketak. Fase-trantsizio ugari eguneroko bizitzako gertakari arruntak dira; esaterako, izotza ur likido bihurtzean gertatzen dira, edo ur likidoa lurrun bihurtzean, gure biriketan lurruntzen den ura, adibidez. Fase-trantsizioak gertatzen dira berebat solido fase bat beste batera aldatzen denean: presio handipeko grafitoa diamante bihurtzen denean, edo mihintz biologiko bat beste bat bilakatzen denean beroaren eraginpean.

Fase-trantsioen termodinamikak bidea prestatzen du nahasturak aztertu ahal izateko; eta, nahasturek bidea errazten dute oreka kimikoa aztertzeko.

6. 2. Trantsizioaren termodinamika

Sistemaren *Gibbs-en* potentziala, $G = U - TS + pV$, behin eta berriro erabiliko dugu ondorengo paragrafoetan: ezagut dezagun, bada, nolakoa den potentzial horrek tenperaturarekiko eta presioarekiko duen mendekotasuna.

Egonkortasunerako baldintza

Azpirara dezagun *Gibbs-en* energia molarraren ($G_m = \frac{G}{n}$) garrantzia, osagai bakarreko sistema baten fase-trantsizioen azterketan. *Gibbs-en* energia molarra, propietat intentsiboa bera, sistema dagoen fasearen arabaerakoa da. Esaterako, ur likidoaren *Gibbs-en* energia molarra eta presio eta tenperatura berberetan dagoen ur-lurrunarena diferenteak dira. Sistema baten n kantitatea 1 fasetik (likidoa, esaterako), $G_m^{(1)}$ energiarekin, 2 fasera (lurruna), $G_m^{(2)}$ energiarekin, aldatzen denean, *Gibbs-en* energiaren aldaketa honako hau da:

$$\Delta G = nG_m^{(2)} - nG_m^{(1)} = n\{G_m^{(2)} - G_m^{(1)}\}$$

Badakigu tenperatura eta presio konstantepean gertatzen den berezko aldaketarekin ΔG negatiboa lotuta dagoela. Beraz, aurreko adierazpenak argi uzten du 1 fasetik 2 faserako aldaketa berezkoa dela 2 fasearen *Gibbs-en* energia 1 fasearena baino txikiagoa bada. Bestera adierazita: *substantzia batek* *Gibbs-en** energia txikiko fasera aldatzeko berezko joera dauka.

Temperatura eta presio jakinetan substantzia baten fase solidoaren *Gibbs-en* eneria molarra fase likidoarena baino txikiagoa bada, orduan, fase solidoa termodinamikoki egonkorragoa da fase likidoa baino, eta fase likidoa solidotuko da, edo, gutxienez, solidotzeko joera agertuko du. Aldiz, kontrakoa gertatzen bada, fase likidoa da termodinamikoki egonkorragoa dena, eta fase solidoa likidotuko da. Esaterako, 1 atm-ean, izotzaren *Gibbs-en* energia molarra ur likidoarena baino txikiagoa da, tenperatura 0 gradutik behera dagoenean: baldintza horietan ura berez bihurtzen da izotz.

Gibbs-en energiaren presioarekiko aldaketa

Zer dela eta arduratu behar dugu *Gibbs-en* energiaren gas baten presioarekiko aldaketaz, normalean, sistemak 1 atm-ean egoten badira? Honako hau da arrazoa: gas baten propietateak aztertzea erraza da, horixe da egingo duguna; ondoren, gas hori haren fase kondentsatuarekin orekan dagoela aztertuko dugu. Baldintza horietan, fase kondentsatuaren propietateak eta gasarenak berdintsuak izango dira, eta, beraz, presioarekiko mendekotasuna berdintsua lortzea espero da. Horixe da erabiliko dugun estrategia. Lehenik, gasekin lotutako ekuazioak lortuko ditugu. Ondoren, gasen eta likidoen arteko oreka aztertu, eta gasen adierazpenak erabiliko ditugu likidoak deskribatzeko.

Froga dezagun temperatura konstantea denean eta presioa Δp kantitatean aldatzen bada, honako hau dela Gibbs-en energia molarraren aldaketa:

$$\Delta G_m = V_m \Delta p$$

Adierazpen horretan, V_m bolumen molarra da, eta adierazpena erabil daiteke bolumena konstante denean aztertzen ari garen presio-tartean.

Has gaitezen Gibbs-en energiaren definiziotik, eta alda ditzagun temperatura, bolumena eta presioa era infinitesimalen; honako hau lortzen da:

$$G + dG = H + dH - (T + dT)(S + dS) = H + dH - TS - TdS - SdT - dTdS$$

Adierazpen horretan infinitesimal bikoitza baztertuz, kontuan hartuz $G = H - TS$ dela, honako hau lortzen da:

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Sar dezagun adierazpen horretan dH -ren adierazpena; aurreko adierazpena lortzeko erabili diren hurbilketak erabiliz, kasu honetan, U barne-energian, honako hau lortzen da:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Barne-energiaren aldaketaren adierazpena hau da: $dU = \delta q + \delta w$. Aldaketa itzulgarriak baino ez aztertuz, δq -ren ordez TdS idatz daiteke, eta δw -ren ordez, $-p_{kanpo}dV$ eta $p_{kanpo} = P$. Hori eginik, honako hau lortzen da:

$$dU = TdS - pdV$$

Orain arte lortutako adierazpenak abiapuntukoan ordezkatzuz, honako hau lortzen da:

$$dG = TdS - pdV + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT$$

Hona hemen puntu zolia, baina garrantzitsua: aurreko adierazpena ondorioztatzeko onartu dugu aldaketak era itzulgarrian egin ditugula; dena dela, G egoera-funtzioa da, eta, beraz, haren aldaketak ez dauka ibilbidearekiko mendekotasunik; ondorioz, aurreko adierazpena baliagarria da prozesua edozein denean, ez bakarrik prozesu itzulgarrietan.

Puntu honetan, temperatura konstante egiten badugu, $dT = 0$, honako hau lortzen da:

$$dG = Vdp$$

Eta kantitate molarrak aztertuz gero, hau da: $G_m = V_m dp$. Adierazpen infinitesimal hori integratu behar da aldaketa finituak lortzeko: $\Delta G_m = V_m \Delta p$; esan bezala. aztertzen ari garen presio-tartean bolumena konstantetzat har badaiteke.

Azken ekuazio horren arabera, bolumen molarrak positiboak direnez, Gibbs-en energia molarra handitzen ($\Delta G_m > 0$) da presioa handitzen denean ($\Delta p > 0$). Berebat ondoriozta daiteke, presio-aldaketa jakinaren kasuan, bolumen molar handiko substantzien Gibbs-en energia molarraren aldaketa handiagoa dela. Beraz, gas baten bolumen molarra haren fase kondentsatuaren bolumen molarra baino handiagoa denez, dela fase kondentsatua likidoa dela solidoa, orduan, gasaren Gibbs-en energiaren presioarekiko mendekotasuna handiagoa da likidoarena baino, eta hori, solidoarena baino handiagoa. Ondorioz, substantzia gehienetan, G_m / p digramako kurbaren malda likidoaren kasuan solidoaren kasuan baino handiagoa da. Hori da alboko irudian adierazi dena.

Aurreko ekuaziorekin segituz, substantzia baten gaineko presioa handitzen badugu, gasaren Gibbs-en energia molarrak likidoarena gaitzen du, eta honek, solidoarena. Sistemaren joera Gibbs-en energia txikienerako egoerara aldatzekoa denez, irudian ikus daiteke, gasa egonkorra dela, presio txikietan; presio handiagoxeetan, likidoa da egonkorrago, eta, horiek baino handiagoxeetan solidoa egonkortzen da. Hots, presiopean, gasa likidoan kondentsatzen da, eta hori solidoan.

Ekuazio hura erabil daiteke alboko irudiko adierazpide grafikoaren eitea aurretateko. Solidoen edo likidoen kasuan, Gibbs-en energia molarrek apenas dute presioarekiko mendekotasunik, orduan, ekuazioa Gibbs-en energiaren aldaketaren hurbilketa oso ona da; eta $\Delta G_m = G_m(p_f) - G_m(p_i)$ eta $\Delta p = p_f - p_i$ idatziz gero, honako hau lortzen da:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + V_m(p_f - p_i)$$

Hots, likido edo solido baten Gibbs-en energia molarrak era linealean egiten du gora presioarekin. Halere, fase kondentsatuen bolumen molarra hain txikia denez, mendekotasun hura oso txikia da, eta presio-tarte interesanteetan, aipatutako mendekotasuna bazter daiteke. Haatik, gas baten Gibbs-en energiak badu presioarekiko mendekotasunik, eta gasaren bolumen molarra handia denez, mendekotasun hori esanguratsua da. Ondoren frogatuko dugun moduan, honako hau da gas baten Gibbs-en energiaren adierazpena:

$$G_m(p_f) = G_m(p_i) + RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

Beraz, presioarekiko mendekotasuna logaritmikoa da; presio handietan kurbaren lautetasunak adierazten du Gibbs-en energiaren presioarekiko erantzuna txikiagoa dela, tarte horretan.

Abia gaitzen aurreko frogapenean lortutako adierazpenetik: $dG_m = V_m dp$. Aldaketa finitua lortzeko, aurreko ekuazio diferentziala integratu behar dugu, presioaren muga-balioak p_f eta p_i izanik, honako hau lortuz:

$$\Delta G_m = \int_{p_i}^{p_f} V_m dp$$

Jakina, aurreko integrala egin ahal izateko $V_m = V_m(p)$ funtzioa ezagutu behar dugu, orokorrean; hots, aztertzen ari garen gasaren egoera-funtzioa. Demagun gas hori gas ideala dela, zeinaren egoera-ekuazio mekanikoa ezaguna den: $V_m = \frac{RT}{p}$. Beraz, gas idealaren kasuan honako hau idatz daiteke:

$$\Delta G_m = \int_{p_i}^{p_f} V_m dp = \int_{p_i}^{p_f} \frac{RT}{p} dp = RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{1}{p} dp = RT \ln \frac{p_f}{p_i}$$

Gibbs-en energiaren tenperaturarekiko aldaketa

Gibbs-en energiaren aldaketa, presio konstantean eta tenperatura-aldaketa txikietan, honako hau da:

$$\Delta G_m = -S_m \Delta T$$

Adierazpen horretan, $\Delta G_m = G_m(T_f) - G_m(T_i)$ eta $\Delta T = T_f - T_i$ dira. Adierazpenak balio du substantziaren entropia ez bada (askorik) aldatzen aztertzen ari garen temperatura-tartean.

Abia gaitzen Gibbs-en energia molarraren aldaketarako lortutako adierazpenetik, temperatura eta presioa aldatzen direnean:

$$dG_m = V_m dp - S_m dT$$

Presioa konstante denean ($dp = 0$), honako hau idatz daiteke:

$$dG_m = -S_m dT$$

6. 3. Lehen ordenako fase-trantsizioak, osagai bakarreko sistemetan

Ur arrunta likidoa da, giro-tenperaturan eta egurats-presioan; baina 273,15 Kera hoztuz gero solidotzen da, eta 373,15 Kera berotuz gero, lurruntzen. Tenperatura bi horietan sistemaren propietateak bat-batean aldatzen dira ---sistemak "fase-trantsizioa" jasan duela esan ohi da---. Presio handietan urak beste zenbait fase-trantsizio jasaten ditu, fase solido batetik beste zenbait fase solidotara. Fase solido bereizgarri horien arteko diferentzia egitura kristalinoa eta gainerako propietate termodinamiko guztiak dira: besteak beste, koprimigarritasuna, bero-ahalmen espezifikoa eta zenbait potentzial termodinamiko molar, esaterako, u eta f . Uraren fase-diagraa alboko irudian adierazi da.

Fase-trantsizioei oinarrizko ekuazio termodinamikoaren gune lineal bana dagokio (aurreko gaiko 2 irudiakoaren *BHF*-ren antzekoa), eta, gainera, horietako bakoitza oinarrizko ekuazioaren egonkortasun-irizpideren baten hautsegizat har daiteke.

Atal honetan oinarrizko ekuazio ezegonkorreko sistemak aztertuko ditugu. Fluktuazioak era kualitatiboan aztertuz, ikusiko dugu horrelako sistemetan *fluktuazioak oinarrizko ekuazioaren xehetasun txikiak ere eragiten dietela. Bestalde, parametro estentsiboen batez besteko balioek solik adierazten dute oinarrizko ekuazio egonkorra.*

Oinarrizko ekuazioaren fluktuazio termodinamikoaren gaineko eraginaren azterketak emango digu aurreko gaian ikasitako egonkortasun-baldintzen interpretazio fisikoa, eta, gainera, alboko irudia egiten ahalbidetu gaitu: oinarrizko ekuazio termodinamikoaren eraikitzen da plano ukitzailen inguratzaile izan dadin.

Eredu mekaniko errazaren bidez intuiboki gardena den analogia uler daiteke. Azter dezagun hodi zirkularra, bi hertzetan itxita dagoena. Hodia bertikalki kokatua da mahai baten gainean, alderantzikatutako *U]-eitearekin, alboko irudian adierazten den moduan. Hodiaren barnean, pistoi higikorra dago, hodia bera bi gunetan banatzen dituen: guneek gas baten mol bana dute. Ikusiko den moduan, deskribatutako egoeraren simetriak eragin handia du; simetria hori apurtzeko, guneetan metalezko bolatxo bat jarriko dugu (metalezko esferatxoak). Bolatxoak metal ezberdinezkoak dira: hots, bien espansio termikoen koefizienteak diferenteak dira.

Tenperatura jakin batean, T_C tenperaturan, esferatxoaren erradioak berdinak dira; T_C tenperatura baino handiagoetan, eskuin aldeko esferatxoa handiagoa da eskuinekoa baino.

Mementu batean, pistoia hodiaren maximoan kokatu dugu, eta hor dagoela, bai eskuinera bai ezkerreko eror daiteke, eroritako adarreko gasa konprimituz, eta, beraz, beste adarreko gasa zabalduz. Posibleak diren oreka-egoera lehiakor horietako edozeinetan adarretako presio-diferentziak pistoiaren pisua konpentsatzen du.

Bolatxoak egon ezean, oreka-egoera lehiakor horiek erabat baliokideak dira; baina, esferatxoak hodietan daudenean, egoeretan egonkorrena da pistoia ezkerrean dagoenekoa, $T > T_C$ denean, eta, $T < T_C$ denean, eskuinekoa.

Termodinamikaren ikuspuntutik, sistemaren *Helmholtz-en* potentziala $F = U - TS$ da, eta U barne-energiak barneratzen du pistoiaren grabitazio-energia eta hodiaren adarretako gasen energia termodinamiko ezagunak; jakina, bolatxoaren energia ere bai, onartuko dugu bien energia hori berdina dela eta txikia. Hortaz, sistemaren *Helmholtz-en* potentzialak bi minimo ditu, horietan minimoenean pistoia dago bolatxo txikiena duen hodiaren adarrean.

Temperaturak behera egiten duen heneian, T_C tenperaturatik igaroz, *Helmholtz-en* potentzialaren bi minimoak desplazatuz doaz, minimo absolutua ezkerretik eskuinera pasatuz.

Horren antzeko oreka-egoeraren desplazamendua lor daiteke tenperatura jakin batean mahaia bera alde batera inklinatuz, edo adibide termodinamikoan, bestelako parametro termodinamikoren baten balio aldatuz.

Oreka-egoeraren alde batetik besterako desplazamendua lehen ordenako fase-trantsizioa da, tenperatur-aldaketak zein beste parametro termodinamikoren baten aldaketak erangindakoa.

Fase-trantsizioak lotzen dituen bi egoera termodinamikoak ezberdinak dira, eta bi egoera horiek agetzen dira konfigurazio-espazioko bi toki ezberdinetan.

Fenomeno kritikoen eta bigarren ordenako fase-trantsizioen azterketa eta ezaugarriak auresatek asmotan, esanguratsua da aztertzea bi esferatxoak berdina diren, edo ez dauden, kasua. Kasu horretan, tenperatura txikitako bi minimo lehiakorak baliokideak dira. Halere, tenperatura handitu ahala, pistoiaren kokapen baliokideek hodian gora egiten dute, gailurrera hurbilduz. T_{cr} tenperaturatik gorako tenperaturetan oreka-egoera bakarra dago: horretan, pistoia gailurrean bertan dago. Berriz, tenperatura $T > T_{cr}$ -tik $T < T_{cr}$ -ra txikituz gero oreka-egoera bakar hori bi oreka-egoeratan (simetrikoak dira) banatzen da. T_{cr} da tenperatura kritikoa, eta T_{cr} -an gertatzen den trantsizioa "bigarren ordenako fase-trantsizioa" da. *Bigarren ordenako fase-trantsizioak lotzen dituen egoerak konfigurazio-espazioko elkarren segidako egoerak dira.*

Berreskura dezagun esferatxo ezberdinen adibidea. Demagun pistoia goiko minimoan dagoela; hots, esferaxo handia dagoen adarrean dagoela. *Helmholten* minimo horretan egonik, hortxe iraungo du pistoiak, nahiz eta noizbehinka fluktuazioak ("higidura brownarra") nabarituko dituen. Denbora-tarte luzearen ondoren, fluktuazio erraldoi batek gailurra gailenaraziko du eta minimo egonkorrera bidaliko du. Hortxe dagoela, bertan geratuko da, minimo sakonean, aurreko fluktuazioa baino askoz handiagoa den beste batek (probabilitate izugarri txikikoak) egonkortasun txikiagoko minimora eramango duen arte.

Anplitude handiko fluktuazioen probabilitatea hain azkar txikitzen denez, *sistema ia-ia beti egoten da minimo egonkorrenean*. Termodinamika makroskopikoak haren dinamika baztertzen du, eta oreka-egoera egonkorraz baino ez da arduratzen.

Trantsizioaren dinamika termodinamikaren ikuspuntutik aztertzeko asmotan, komenigarriagoa da ezagunagoa gerta daitekeen sistema termodinamikoaz aritzea. Sistema horrek bi tokian-tokiko minimo ditu, tartean, bi haiek bereiziz, ahurra den eskualde ezegonkorra du. Azter dezagun bada, 1 atm-ean eta 373.15 K-ean baino tenperatura handiagoxean (uraren irakite-puntutik gertu, beraz) tanga batean dagoen ur-lurruna. Izan ere, azpisistema txiki bat aztertuko dugu: edozein aldiunetan 1 mg ur daukan erradio aldakorreko eskualde esferikoa. Azpisistema hori bero-iturri batekin eta presio-iturri batekin ukipenean dago, eta orekarako baldintzaren arabera azpisistemaren *Gibbs-en* potentzialak, $G(T, p, N)$ -k, minimoa

dauka. Orekako baldintzek finkatzen dituzen aldagi independenteen balioak dira azpisistemaren U abar-energia eta V bolumena.

Gibbs-en potentzialaren eitea alboko irudian adierazten den horren modukoa bada, zeinean X_j bolumena den, sistema egonkorra de minimo txikian. Minimo horri bolumen handia dagokio (dentsitate txikia), tokian-tokiko bigarren minimoarek dagokiona baino.

Azter dezagun fluktuazio bat, bolumenean. Horrelako fluktuazioak berez eta behin eta berriz gertatzen dira. Alboko irudian grafikatu den kurbaren maldak parametro intentsibo bat adierazten du (kasu honetan presio-diferentzia); parametro intentsibo horrek indar "berreskuratzailer"arena egiten du, eta dentsitate homogeneoko egoerara eramaten du sistema, *Le'Chatelier-en* printzipioaren arabera. Noizbehinka, fluktuazio bat hain handia izan daiteke ezen sistema gailurra gailenaraziko duela, bigarren minimoko eskualdera eramanez. Orduan, bigarren minimoko eskualdean geratuko da, instant batean behintzat. Fluktuazio erlatiboki txikiagoa (probabilitate handiagokoa, beraz) baino ez da behar bigarren minimoaren langa txikiagoa gailentzeko. Sistema berehala bueltatzen da egoera egonkorrera. Hortaz, dentsitate handiko tantatxoak (fase likidoa!) sortzen dira gasean, noizbehinka, une txikian diraute eta, ondoren, lurruntzen dira.

Bigarren minimoa aldendua izango balitz minimo absolutuarengandik, eta bi minimoen arteko langa handia izango balitz, minimoen arteko fluktuazioak probabilitate izugarri txikikoak izango lirarteke. Proba daiteke energia askeko langaren altuerarekio mendekotasun esponentzialeko legeari segituz txikituz doala horrelako fluktuazioekin lotutako probabilitateak. Sistema solidoetan, zeintzuetan elkarrekintza-energiak handiak diren, sarri askotan agertzen dira minimo anizkoitzak; haien arteko potentzial langak hain handiak dira ezen minimoen arteko trantsizioek unibertsoaren adinaren adinakoak direla. Horrelako bigarren mailako minimo metaegonkorretan harrapaturik geratzen diren sistemak era efektiboan oreka egonkorretan egoten dira, minimo sakona esistituko ez balitz moduan.

Ekar dezagun gogora uraren irakite-tenperatura baino tenperatura handiagoxean dagoen ur-lurruna. Demagun sistema osoaren tenperatura txikitzen dugula. *Gibbs-en* potentziala aldatzen da alboko irudiko eskema adierazten den moduan. T_4 tenperaturan bi minimoak berdintzen dira, eta tenperatura hura baino txikiagoetan dentsitate handiagoko fasea (fase likidoa) egonkorrago behitzen da. Beraz, aipatutako T_4 tenperatura da fase-trantsizioaren tenperatura, presio horretan.

Lurruna poliki-poliki hozten bada fase-trantsizioaren tenperatura zeharkatuz, sistema egongo da metaegonkorra den oreka-egoera batean, ordura arte erabat egonkorra izan den oreka-egoeran. Uste baino azkarrago fluktuazioaren batek "aurkituko" du benetan egonkorra den egoera, eta likido kondentsatuko hazia eratuko du. Hazi hori berehala hasiko da, eta sistema osoa bat-batean transformatuko da. Izan ere, fluktuazio "bilatzailearen" bidez erosoagoa den egoera aurkitzeko sistemak behar duen denbora-tartea txikia bezain hautemanezina da lurruntetik likidorako kondentsazioan. Likidotik izotzerako trantsizioa, aldiz, denbora-tartea erraz hauteman daiteke, lagin aratzean. Haren solidotz-tenperatura baino tenperatura txikietan hoztutako likidoari "superhoztua" deritza. Dena den, estalki arin batek luzetarako uhinak sorrarazten ditu, eta horiek sortzen dituzte aldizkako "kondentsazio" eta "gasifikazio" eskualdeak. Kanpotik eragindako fluktuazio horiek ordezkatzeko dituzte berezko fluktuazioak, eta haiek dira bat-bateko trantsizioaren jatorria.

Ikuspegi erabilgarria lor daiteke minimoetako *Gibbs-en* potentzialaren balioak tenperaturaren funtzioan grafikoki adierazten badira. Alboko irudian adierazi da horren eskema. Minimoen balio horiek aurreko iruditik hartzen baditugu, horrelako bi burba baino ez leudeke, nahiz eta edozein kopurutan ager daitezkeen. Minimo txikiena da egonkorra orekan; beraz, benetako *Gibbs-en* potentziala da irudian

adierazi diren kurben beheko ingurutzaila. Entropiaren ezjarraitutasunak (bero-sorrekoak, hortaz) ingurutzailaren maldaren ezjarraitutasune dagozkie.

Alboko irudiari baste dimetsio bat gehitu behar zaio: P presioa, T temperaturaren antzeko betekizuneko koordinatua. Hortaz, *Gibbs-en* potentziala da beheko *gainazal* ukitzaila, fasebakarren gainazalak ebakitzen direnean. Ebakidura-kurben P/T planoko proiektzioek fase-diagrama osatzen dute.

Fase-trantsizioa gertatzen da gainazal ukitzaille batetik beste batera, ebakidura-kurba bat zeharkatzean, igarotzen denean sistemaren egoera.

Aurreko irudiko X_j aldagai edozein parametro estentsibo izan daiteke. Esaterako, fase paramagnetikoa eta ferromagnetikoaren arteko trantsizioan X_j da momentu magnetikoa. Forma kristalinoen arteko trantsizioetan (kubikotik hexagonalera), aldiz, X_j parametro esanguratsua da kristal-simetriaren aldagai bat. Solubilitate-trantsizio batean, berriz, osagai baten mol kopurua izan daiteke. Horrelako trantsizioen adibideak aztertuko ditugu: denek betetzen dute deskribatutako ereduak.

Lehen ordenako fase-trantsizio batean, bi faseen Gibbs-en potentzialaren balioak berdinak dira, baina gainerako potentzial termodinamikoak (u , f , h , ...) ezjarraituak dira fase-trantsizioan, bolumen molarra eta entropia molarra ezjarraituak diren antzera. "Espazio termodinamikoaren" eskualde ezberdinetan kokatzen dira bi faseak, eta Gibbs-en energia ez den beste edozein propietateren balio berdinak izatea koinzidentzia hutsa da. Potentzial molarrek dituzten ezjarraitutasuna (etenak) da lehen ordenako fase-trantsizioak definitzen duten propietatea.

Alboko irudian adierazten den moduan, likido/gas koexistentzia-kurban (oreka-kurba) gora eginez gero, solido fasetik aldeniduz (tenperatura handietarantz), bolumen molarren eta energia molarren arteko ezjarraitutasunak poliki-poliki geroz eta txikiagoak dira: geroz eta berdintsuagoak dira bi faseak. Azkenik, likido/gas oreka-kurbaren bukaerako puntuan, ez dago bi faseak ezebrdintzerik. Lehen ordenako fase-trantsizioa trantsizio sutil hendekatu da: *bigarren ordenako fase-trantsizio* bihurtu da. Oreka-kurba horren bukarako puntuari *puntu kritiko* deritzen. *Likidoa* hitz orokorrez eta *gasa* hitz orokorrez adierazitako faseen arteko bareizketa garbia bazterten du puntu kritikoaren esistentziak. Lehen ordenako fase-trantsizio batean, oreka-kurba zeharkatzen denean, erraz bereiz daitezke bi fase: horietako bat "argi eta garbi" gasa da, eta bestea, "dudarik gabe", likidoa. Dena dela, horietako batetik abiatu (likidotik, oreka-kurbatik doi-doi goian dagoen puntu batetik), puntu kritikoa sahiesten duen aukerako ibilbidea ibili dezakegu, beste egoeran ("gasean") bukatuz eta fase-trantsiziorik hauteman gabe! Ondorioz, *gas* eta *likido* hitzek konnotazio intuitiboa dute, denotazio zientifiko zehatza baino. Likidoek eta gasek *fluido fasea* osatzen dute. Konnotazioak konnotazio, ohiko erabilerari ekingo diogu eta "gas fasea"z eta "likido fasea"z arituko gsa lehen ordenako fase-trantsizioetan.

Entropiaren etena ---bero-sorra

Oreka-kurbek fase-diagramak fase egonkorreko eskualdeetan banatzen dituzte. Oreka-kurba horietako edozien puntutan bi faseen Gibbs-en potentzialak prezezki balio berdina dute, eta bi faseak aldiberean esistitzen dira.

Azter dezagun urreko lagin bat: presioak eta tenperaturak 9.1a irudiko "izotz" eskualdean kokatu dute lagina. Izotzaren tenperatura handitzeko, 1 gradu kelvinean, gutxi gorabehera $\approx 2,1$ kJ/kg eman behar zaio laginari (horixe da izotzaren bero-ahalmen espezifikoak). Bero hori abiadura konstantean ematen bazaio laginari, tenperatura abiadura konstantean handiko da. Baina tenperatura "likidotze-tenperaturara", solido/likido oreka-kurban, heltzen denean, tenperaturak handitzeaz uzten dio. Bero gehiago ematean,

izotza likidotzen da, eta tenperatura berean dagoen ur likidoa eratzen da. Gutxi gorabehera 335kJ behar dira 1 kg ur likidotzeko. Edozein aldiunetan, tangan dagoen ur kantitatea izotza likidotzen-puntura heldu denetiko tangan sartutako bero kantitatearen proportzionala da. Beharrezkoa den bero gustia sartutakoan, izotza erabat urtutakoan, bero gehiago sartzen bada tangan tenperaturak gora egingo du, oraingo honetan goratzearen abiadura ur likidoaren bero-ahalmenak ($\approx 4, 2\text{kJ} / \text{kgK}$) finkatzen du.

Solido baten mol bat likidotzeko behar den bero kantitateri *likidotze-bero* (fusioaren, *likidotzearen bero-sor*) deritzo. Likido fasearen eta solido fasearen entropia molarren diferentziarekin lotuta dago, honako era honetan:

$$l_{l \rightarrow s} \equiv T[s^{(l)} - s^{(s)}]$$

Adierazpen horretan, T da likidotze-tenperatura, presio jakin batean.

Orokorrago, lehen ordenako fase-trantsizioaren fusio-bero sorra honako hau da:

$$l = T \Delta s$$

T da trantsizioaren tenperatura eta Δs , bi faseen entropia molarren arteko diferentzia. Aukeran, bero-sorra bi faseen entalpia molarren arteko diferentzia moduan adieraz daiteke, honako era honeta:

$$l = \Delta h$$

Hori horrela da $h = Ts + \mu$ betetzen baita, eta μ , Gibbs-en funtzio molarra, bi faseetan berdina baita.

6. 4. Egonkortasun-baldintzak

Sistema termodinamikoaren egonkortasun intrintsekoa

(barne-egonkortasuna)

Termodinamikaren oinarritzko printzipio estremalaren arabera honako bi hauek betetzen dira: $dS = 0$ eta $d^2S < 0$. Baldintza horietako lehenak esaten du entropia estremo delako; eta bigarrenak, estremo hori maximoa dela, hain zuen. Orain arte ez dugu bigarren baldintza hori erabili: hots, oreka-egoeran \textit{egonkortasun}a aurrez aurre duena. Berebat, mekanika klasikoan, pendulu zurrunen oreka egonkorra energia potentzialaren minimoaren posizioan gertatzen da. **Oreka ezegonkor** deritzen egoera existitzen da alderantzikatutako puntuan, zeinean energia potentziala maximoa den.

Egonkortasunaren azterketak termodinamikaren aurreikuspen eragingarri eta interesanteak dakartza ondorioz. Gai honetan aztertuko dugu zein baldintzapean sistema bat egonkorra den. Hurrengo gaian, fase-trantsizioak aztertuko ditugu: horietan dira ezegonkortasunaren ondorio.

Azter ditzagun $S = S(U, V, N)$ oinarritzko ekuazioko bi azpistema berdina. Azpistema biak elkarrengandik erabat isolatzen dituen bereizte-hormaz banaturik daude. Demagun S entropiak U barne-energiarekiko duen mendekotasun kualitatiboa alboko irudian adierazten dena dela. Lehen azpistematik ΔU energia kantitatea kendu eta bigarren azpistemari ematen badiogu (mentalki), entropia totala $2S(U, V, N)$ hasierako balioetik $S(U - \Delta U, V, N) + S(U + \Delta U, V, N)$ baliokoa izatera igarotzen da. Azpistema bien entropia irudian adierazi denaren eitekoa denez, bukaerako egoeraren entropia erresultantea hasierakoa baino handiagoa da. Horrelako sistema konposatuan, bi azpistemaren arteko bereizte-horma erabat isolatzailea diatermo bihurtzen badugu, energiak berez zeharkatuko du horma:

hortaz, azpisistema baten energiak gora egingo du (haren tenperaturak ere bai), beste azpisistemaren gutxitzeari esker. Are gehiago, azpisistema bakar batean ere sistemak nahiago izango luke eskualde batetik beste batera energia transferitzea eta, modu horretan, sisteman, inhomegeneitateak sortuko lirakeke. Homogeneotasun-galtze hori fase-trantsizio baten adierazgarri da.

Alboko irudiko azterketak argi uzten duenez, egonkortasun-baldintza entropiaren ahurtasuna da; hots, honako hau, ΔU guztietarako:

$$S(U - \Delta U, V, N) + S(U + \Delta U, V, N) \leq 2S(U, V, N)$$

$\Delta U \rightarrow 0$ limitean, aurreko baldintza forma diferentzialera biltzen da:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V, N} \leq 0$$

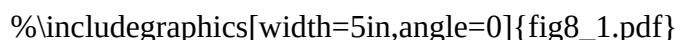
Dena dela, azken forma diferentzial hori ez da ahurtasun-baldintza bezain murriztailea: ahurtasunak bete behar du ΔU guztietarako eta ez $\Delta U \rightarrow 0$ betetzen duten balioetarako bakarrik.

Argi egon behar du orain arteko azterketak ere bolumen-trukeetarako baliagarria dela:

$$S(U, V - \Delta V, N) + S(U, V + \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N)$$

Edo, forma diferentzialaren kasuan:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U, N} \leq 0$$



Ahurtasun-baldintzak betetzen ez dituen oinarrizko ekuazio bat mekanika estatistikoaren bidezko kalkuluen bidez edo datu esperimentalen estrapolazioz lor daiteke. Orduan, oinarrizko ekuazio termodinamiko egonkorra ondorioztatzen da **jatorriko oinarrizko ekuazio**tik aldameneko irudian adierazi den eraiketaren bidez. Kurbatik beti \textit{goi} aldean dagoen lerro-ukitzaileen sorta (goialdeko ukitzaileak) irudikatzen dira: $\textit{oinarrizko ekuazio termodinamiko}$ a da goialdeko ukitzaile horien inguratzailea}.

Alboko irudian adierazi den jatorriko oinarrizko ekuazioaren $BCDEF$ zatia ezegonkorra da, eta haren ordez BHF lerro zuzena irudikatu behar da. Kontura zaitez CDE zatiak bakarrik ez duela betetzen (1.2) ekuazioko egonkortasun-baldintzaren forma diferentziala (**tokian tokiko** forma); aldiz, $BCDEF$ zati osoak (1.1) ekuazioko guztizko baldintza hausten du. Kurbaren BC eta EF zatiak **tokian tokiko egonkor** baina **globalki ezegonkor** direla esaten da.

Oinarrizko ekuazioaren, (1.2) irudian, BFH zati zuzeneko puntu batek sistemaren fase-banaketa adierazten du: horrelako kasuan, hurrengo gaian ikasiko dugunez, sistemaren zati bat B egoeran dago, eta beste zati bat, F egoeran.

Hiru dimentsioko azpiespazio batean, $S - U - V$ espazioan, esaterako, egonkortasun-baldintza globalaren arabera $S(U, V, \dots)$ gainazalak egon behar du berari dagozkion plano ukitzaileetatik behera. Hots, ΔU eta ΔV arbitrarioak direnean, honako hau izango dugu:

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N)$$

Ekuazio horretatik, (1.2) eta (1.4) ekuazioak lortzen dira, berriro ere, honako beste desberdintza honekin ere:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V, N} \cdot \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U, N} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \geq 0$$

Berehala lortuko dugu ekuazio hori aukerako beste bide bati segituz: (1.2) ekuazioko kurbatura-baldintza sinplearen berdina dena entropiaren Legendre-ren transformatuari aplikatuz. Laburbildu dezagun orain arte esandakoa: egonkortasunak exijitzen du entropia-gainazalak haren ukitzaileak diren planoen sortaren

behealdean egotea. Tokian tokiko egonkortasun-baldintzak ahulagoak dira. Horien arabera $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V, N}$ eta $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U, N}$ deribatuek negatibo izan behar dute, eta, berebat, $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V, N} \cdot \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U, N} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2$

deribatuak, positibo ere bai. $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V, N} \leq 0$ baldintzak ziurtatzen du ezen entropia-gainazalaren eta oreka-puntutik igarotzen den V bolumen konstanteko planoaren arteko ebakidura-kurba kurbatura

negatiboko kurba dela. Berebat, $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U, N} \leq 0$ baldintzak esaten du entropia-gainazalaren eta (oreka-puntutik igarotzen den) U barne-energia konstanteko planoaren arteko kurbaren kurbatura negatibo dela.

Kurbatura partzial horiek ez dira nahikoa, nolahi ere, ahurtasuna ziurtatzeko, gainazalak eduki baitezake puntu bat zeinean $\pm U$ eta $\pm V$ lau noranzkotan beherantz kurbatzen den, baina bi diagonaletan zehar gorantz kurbatuz. Arestiko ekuazioetatik hirugarrenak galazotzen dio entropia-gainazalari horrelako izaera edukitzea.

Fisikoki esango genuke ezen tokian tokiko egonkortasun-baldintzek ziurtatzen dutela u -ren eta v -ren fluktuazio beregainek, eta bakoitzak bere aldetik, ez dutela entropia handiagotuko, eta, berebat, u -ren eta v -ren akoplatutako fluktuazioek, ere ez.

Sistema magnetikoetarako berdin antzeko adierazpenak ondoriozta daitezke, momentu magnetikoak ordezkatuz bolumena.

Egonkortasun-baldintza horien guztizko ondorio fisikoetara jo baino lehen, interesantea da, lehenik (hurrengo atala), haien antzekoak diren baldintzak potentzial termodinamikoetan aztertzea. Azter dezagun, bada, interpretaziorik errazena duen desberdintza, (1.3) ekuazioa, alegia; azterketak esango digu zer nolako informazioa ondoriozta daitekeen egonkortasun-baldintzatik. (1.2) ekuaziotik honako hau ondorioztatzen da:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V, N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V, N} \text{Unknown character} = -\frac{1}{NT^2 c_V} \leq 0$$

Beraz, \textit{bolumen konstanteko bero-ahalmen molarrek positibo izan behar du egonkorra den sistema batean}. Gainerako egonkortasun-baldintzek antzekoak diren murriztapenak finkatu dizkiote fisikoki esanguratsuak diren behargarriak.

Azkenik, eta laburbilduz, $r + 2$ dimentsioko $(S, X_1, X_2, \dots, X_r)$ espazio termodinamikoan, egonkortasunak exijitzen du ezen \textit{entropia-hipergainazlak haren ukitzaileak diren hiperplanoen sortatik behera beti egon behar duela}.

Ariketak

- (1.6) ekuazioa lortzeko, heda ezazu (1.5) ekuazioko ezkerreko gaia Taylor-en garapena erabiliz, ΔU eta ΔV aldaketen bigarren ordenaraino. Froga ezazu lortutako emaitzatik, honako hau ondoriozta daitekeela:

$$\begin{gathered} S_{\{UU\}} \left(\Delta U\right)^2 + 2S_{\{UV\}} \Delta U \Delta V + S_{\{VV\}} \left(\Delta V\right)^2 \leq 0 \end{gathered}$$

Jakinik $S_{UU} \equiv \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V, N} \leq 0$ dela, froga ezazu aurreko adierazpena honako era honetan idatz daitekeela:

$$\begin{aligned} & \left(\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V, N} \Delta U + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U, N} \Delta V \right)^2 + \left(\left(\frac{\partial^2 S}{\partial S^2} \right)_{V, N} \Delta S - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial S \partial V} \right)_{V, N} \Delta V \right)^2 \geq 0 \end{aligned}$$

Berebat, froga ezazu azken hortatik abiatuta (1.6) ekuazioa lor daitekeela.

1. Froga ezazu ezen gas ideal monoatomiko baten S oinarrizko ekuazioa U , V eta N aldagaien funtzio ahurra dela.

Egonkortasun-baldintzak, potentzial termodinamikoetan

Egonkortasun-irizpideen formulazioa energia-adierazpenean egiteko, hizkuntzaren transkripzioa baino ez da egin behar. Entropia maximoa bada, energia minimoa da; beraz, entropia-gainazalaren ahurtasuna energiaren *ganbiltasunak* ordezkatzen du.

Energia-gainazal egonkorra haren plano ukitzailen gainetik dago; hortaz, honako hau idatziko dugu:

$$U(S + \Delta S, V + \Delta V, N) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, N) \geq 2U(S, V, N)$$

Tokian tokiko ganbiltasuna hauxe da:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V, N} \quad \text{eta} \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U, N} \\ & \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V, N} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{U, N} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S, N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{U, N} \geq 0 \end{aligned}$$

Eta S eta V aldagaien aldibereko aldaketan kasuan, honako hau idatz daiteke:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V, N} \cdot \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S, N} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_{S, N}^2 \geq 0$$

Emaitza horiek era errazean heda daitezke energiaren zein entropiaren Legendre-ren transformazioetara. Horretarako, ekar ditzagun gogora Legendre-ren transformazioaren propietateak; (5.31) ekuazioaren arabera, honako hau idatz dezakegu:

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{X_i \neq X} \quad X = -\left(\frac{\partial U[P]}{\partial P}\right)_{X_i \neq X}$$

Orduan, hauxe izango dugu:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{X_i \neq X} = \left(\frac{\partial^2 U[P]}{\partial P^2}\right)_{X_i \neq X} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_{X_i \neq X}}$$

Beraz, $\left(\frac{\partial^2 U[P]}{\partial P^2}\right)_{X_i \neq X}$ -ren zeinua eta $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_{X_i \neq X}$ -ren zeinua aurkakoak dira. X aldagaiaren funtzio ganbila bada U , orduan, $U[P]$ funtzio ahurra da, P -rekiko. Horren ondorioz, *Helmholtz*-en potentziala tenperaturaren funtzio ahurra eta bolumenaren funtzio ganbila da; hots, honako hauek izango ditugu:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V, N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T, N} \geq 0$$

Entalpia entropiaren funtzio ganbila eta presioaren funtzio ahurra da:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P, N} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S, N} \leq 0$$

Gibbs-en potentziala tenperaturaren eta presioaren funtzio ahurra da:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P, N} \leq 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T, N} \leq 0$$

Ariketak

1. Froga ezazu $Y = X^n$ funtzioa, $X > 0$ eskualdean, ahurra dela, $0 < n < 1$ balioetarako; eta, ganbila, $n < 0$ eta $n > 1$ balioetarako.

Honako lau ekuazioak zenbait sistema fisikoren oinarritzko ekuazioak direla esan digute. Horietatik zeintzuek ez dute egonkortasun-irizpidea betetzen? Onar azazu ekuazioetan agertzen diren A , B , C eta D parametroak konstante positiboak direla. Gogoan izan (1.10) ekuazioa.

2. $F = A \left(\frac{N^5 T^{\frac{1}{2}}}{V^3} \right)$

3. $G = B T^{\frac{1}{2}} P^2 N$

4. $H = C \left(\frac{S^2 P^{\frac{1}{2}}}{N} \right)$

5. $U = D \left(\frac{S^3 V^3}{N^5} \right)^{\frac{1}{2}}$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T, N} = \frac{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V, N} \cdot \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{U, N} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)}$$

2. Froga ezazu honako berdintza hau:
$$\begin{matrix} \end{matrix}$$

Laguntza: Kontuan izan $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T, N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T, N}$ betetzen dela, eta har ezazu P presioa S eta V aldagaien funtzio gatzat.

Identitate horrek argi uzten du formalismoaren ikuspegi interesantea. Zenbakitzailan dagoen kantitateak neurtzen du energiaren kurbatura, S eta V ardatzen arteko erdikarian zeharreko norabidean ((1.6) ekuazioko **punto de silla** delakoa). F -ren kurbaturaren gaineko lehen baldintza (V -ren norabidean zeharrekoa) eta U -ren bi aldagaien nahasturari dagokion baldintza berdinak dira. Lehen kurbatura-baldintzak baino ez dira eskatu behar potentzial termodinamiko guztiak aldeberean aintzat hartzen badira.

3. Froga ezazu egonkortasunaren arabera, (1.15) ekuazioaz gain honako hau ere bete behar dela:

$$\begin{center} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P, N} \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{T, N} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right)^2 \geq 0 \end{center}$$

%%
 %%% \section{Egonkortasunaren ondorio fisikoak}

Azkenik, azter ditzagun tokian tokiko egonkortasun-irizpideen interpretazio zuzena c_v , c_p , α eta κ_T bezalako koefiziente esperimentalen zeinuen gaineko murriztapenak. Horrelako ondorioetako lehena (1.2) edo (1.7) ekuazioetatik lortu da: hots, $c_v \geq 0$. Berebat, \textit{Helmholtz}-en potentzialaren bolumearikiko gabilatasunetik honako hau ondoriozta dezakegu:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{T, N} = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{1}{V \kappa_T} \geq 0$$

Edo beste modu batean idatzita, hauxe:

$$\kappa_T \geq 0$$

c_v eta κ_T positibo izateak [(1.7) eta (1.17) ekuazioak] beste ondorio batzuk dakartza, horiek argi ikusten dira honako bi adierazpen hauek gogora ekarritakoan:

$$c_p - c_v = \frac{T v \alpha^2 \kappa_s}{\kappa_T \kappa_T} = \frac{c_v}{c_p}$$

Azken bi horiek kontuan hartuz, egonkortasunak honako bi hauek eskatzen dituela ikus daiteke:

$$c_p \geq c_v \geq 0 \kappa_s \geq \kappa_T \geq 0$$

Beraz, bi bero-ahalmenek eta bi konprimigarritasunek positibo izan behar dute sistema egonkor batean. \textit{Beroa gehitzeak, bai bolumen konstanteko zein presio konstanteko baldintzatan, sistema egonkorren tenperatura jaso egiten du, derrigorrean --gehiago bolumen konstantean presio konstantean baino--}. Eta bolumenaren txikiagotzeak, tenperatura konstantean edo era isoentropikoan, derrigorrean handiagotzen du sistema egonkorren presioa --isotermoki gehiago isoentropikoki baino}--.

\small{ \section*{Ariketak}

\begin{enumerate} \item Azal ezazu, argudio fisikoak erailiz, honako desberdintza bien zergaitia: $c_p \geq c_v$ eta $\kappa_T \geq \kappa_s$. \item Froga ezazu ezen gas ideal monoatomiko baten oinarritzko ekuazioak egonkortasun intrintsekoaren irizpideak betetzen dituela. \item Froga ezazu ezen van der Waals-en egoera-ekuazioak egonkortasun intrintsekoaren irizpideak ez dituela betetzen parametroen balio guztietarako. Adieraz ezazu grafikoki lerro isotermoen eskema bat, P / V diagraman, eta esan ezazu zein den tokian tokiko eskualde ezegonkorra.

Le'Chatelier-en printzipioa: fluktuazioen efektu kualitatiboa

Egonkortasun-irizpideen eduki fisikoari **Le'Chatelier-en printzipioa** deritzo. Printzipioaren arabera honako hau da egonkortasun-irizpidea: **sistema batean sortzen den edozein ezhomogeneotasunek prozesu bat eragin behar du ezhomogeneotasuna bera desagertaraziko duena.**

Adibide gisa azter dezagun honakoa: tanga batean orekan dagoen jariakin bat dugu eta, bat-batean, jariakinak fotoi bat xurgatzen du, tangaren punturen batean, orduan, jariakina berotuko da xurgapena gertatu den puntu horretan. Ondoren, beroak alde egiten du berotutako eskualde horretatik, egonkoratsun-irizpideak dioenez (bero-ahalmena positibo da), bero-fluxu horrek xurgapena gertatu den puntuaren

inguruko tenperatura (tokian tokiko tenperatura) jaitsiarazten du, giro-tenperaturaraino, hain zuzen. Horrenbestez, sistemaren hasierako homogeneousutasuna berreskuratzen da.

Berebat, jariakin batea hedatzen den luzetarako bibrazio-uhinak dentsitate handiko eta dentsitate txikiko tokian tokiko eskualde alternoak sorrarazten ditu. Dentsitate handiagotutako eskualdeek, beraz, presio handiagotutakoek, hedatzeko joera dute; aldiz, dentsitate txikiagotutakoek, presio txikiagotutakoek, uzkurtzeko joera dute. Egonkortasun-irizpideak (konprimigarritasuna positibo da) ziurtatzen du agertzen diren erantzun horien bidez hasierako tokian tokiko presio homogeneousoa berreskuratuko dela.

Izatez, tokian tokiko ezhomogeneousutasunak beti agertzen dira sistema fisikoetan, nahiz eta kanpo-fotoiek eraso ez, edo nahiz eta kanpotik ez den bibrazioerik eragiten. Gas batean, esaterako, molekulak zorizko eran higitzen dira, eta, beraz, zoriz, higidura horrek dentsitate handiko eta dentsitate txikiko eskualdeak sortzen ditu.

Mekanika estatistikoaren ikuspuntutik, sistema guztiak fluktuatzen ari dira etengabe. Oreka-egoera, termodinamika klasikoaren ikuspuntutik estatikoa dena, etengabe dinamikoa da. Tokian tokiko ezhomogeneousutasunak etengabe eta berez sortzen ari dira; haien patua da, Le'Chatelier-en printzipioaren arabera, ahultzea eta xahutzea.

Informatiboa den analogia dago sistema termodinamiko baten eta **potenzial-osin** batean higitzen den puxtarri baten artean. Egoera egonkorra gainazalaren minimoan dago. Egonkortasun-irizpidea da gainazalak izan behar duela ganbila.

Sofistikatuagoa den eredu batean, pentsa dezakegu browndar higidura baten eraginpean dagoela puxtarria --agian, zorizko talka batzuen bidez bultzatua--. Horiek dira, hain zuzen, sistema errealetan gertatzen diren berezko fluktuazioen analogo mekanikoak. Potenzialaren minimoak ez du, derrigorrean, sistemaren aldiuneko posizioa izan behar; izan, ere, **itxarotako balioa** izan behar du: **itxarotako balio** hori da, hain zuzen, termodinamikak egiten dituen deskripzioetan erabiltzen dena. Potenzial-ozinaren kurbaturak funtsezko papera, eta jarraitua, betetzen du: sistema **itxarotako egoerarantz** eramango du, browndar talka (fluktuazio) bakoitzaren ostean. **Induzituriko berreskuratze-indar** hori da Le'Chatelier-en printzipioa.

Bide batez, esan dezagun, garrantzitsua den kasuan, nahiz eta ezohikoa, zeinean potentzialak **punto de silla" daukan eta asimetrikoa den, posizioaren denborarekiko batez bestekoak neur daitekeen distantzian desbideratu daiteke potentzial minimoko** itxarotako baliotik***. Horrelako kasuan, termodinamika klasikoak hautemandako datu esperimentaletatik aldentzen diren aurreikuspen ustelak egiten ditu: jakina, neurketa termodinamikoaren bidez \textit{batez besteko} balioak lortzen dira-eta (gogoratu 1. gaia). Kasu patologiko hori goi-ordenako fase-trantsizioetan agertzen da --horri buruzko teoria zuzena 1970. urtean garatu zen--. Horixe izango dugun aztergai 11. gaian.

Le'Chatelier/Braun-en printzipioa

Ekar dezagun gogora egonkortasun-irizpideen interpretazio fisikoa: Le'Chatelier/Braun-en printzipioak ematen du mehetasun bat, Le'Chatelier-en printzipioak ematen ez duena.

Demagun esku artean sistema bat dugula orekatik kanpo, ekintzaren baten edo fluktuazioaren baten eraginez. Le'Chatelier-en printzipioaren arabera perturbazioak prozesu bat eragiten du, perturbazio bera ahuldu egingo duena. Haatik, bigarren ordenako bestelako zenbait prozesu ere eragiten dira, zeharka. Le'Chatelier/Braun-en printzipioak esaten du zeharka eragindako bigarren ordenako prozesu horiek guztiek ere hasierako perturbazioa ahultzera joko dutela.

Adibide simple batek printzipioa argi dezake. Azter dezagun pistoi higikor batek ixten duen eta horma diatermiko egindako zilindroan sartu dugun azpisistema. Hori guztia **bainu** batean dugu: hots, temperatura-iturri eta presio-iturri batzuekin kontaktuan. Pistoia zertxobait kaporatu izan da; konpo-eraginen baten bidez, edo fluktuazio baten bidez. Lehenengo efektua da barne-presioak behera egiten duela. Orduan, pistoian zeharreko presio-diferentziak eragiten du, eta pistoia barneratzen du; horixa da Le'Chatelier-en printzipioa. Bigarren efektua da hasierako dV hedatzeak azpisistemaren temperatura

aldatzen duela: $dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s dV = -\left(\frac{T\alpha}{Nc_V\kappa_T}\right)dV$. Temperatura--aldaketa horren zeinua edozein izan daiteke: α -ren zeinuaren arabera da. Ondorioz, zilindroaren hormetan zehar bero-fluxua egongo da: barnerantz, α positibo bada, eta kanporantz, α negatibo bada (zeinua $\delta Q =$ zeinua α). Beraz, bero-

fluxu horrek sistemaren presioa aldatzeko joera dauka: $dP = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)V\delta Q = \left(\frac{\alpha}{NT^2c_V\kappa_T}\right)\delta Q$. Hots, eragindako bigarren ordenako prozesuak (bero-fluxuak) hasierako perturbazioa gutxitzearren eragiten du. Horixa da Le'Chatelier/Braun-en printzipioa.

Froga ditzagun, era formalean, Le'Chatelier eta Le'Chatelier/Braun-en printzipioak. Horretarako, demagun dX_1^f fluktuazioak sistema konposatu batean eragin duela. Fluktuazio horrek azpisistemaren P_1 parametro intentsiboaren aldaketa eragingo du; honako hau, hain zuzen:

$$dP_1^f = \frac{\partial P_1}{\partial X_1} dX_1^f$$

Berebat, fluktuazio horrek P_2 parametro intentsiboa ere aldatuko du, honako era honetan:

$$dP_2^f = \frac{\partial P_2}{\partial X_1} dX_1^f$$

Honako da hurrengo urratsa: dP_1^f eta dP_2^f desbidazioek X_1 eta X_2 aldagietan eragin dituzten aldaketan aztertzea. X_j aldagaian eragindako aldaketa (dX_j) dX_j^r izendatuko dugu: hots, goiindizeak **erantzuna** esan nahi du (textit{reponse}, ingelesez). dX_1^r eta dX_2^r aldaketen zeinuak energia totalaren minimizazioak finkatuko ditu (entropia totala konstante izanik, jakina), honako era honetan:

$$d(U + U^r) = (P_1 - P_1^r)dX_1^r + (P_2 - P_2^r)dX_2^r \leq 0 = dP_1^f dX_1^r + dP_2^f dX_2^r \leq 0$$

Orduan, dX_1^r eta dX_2^r beregainak direnez, honako hau dugu:

$$dP_1^f dX_1^r \leq 0$$

Eta honako hau ere bai:

$$dP_2^f dX_2^r \leq 0$$

Ekuazio horietatik lehena eta (1.22) ekuazioa konbinatuz, hauxe idatz daiteke:

$$\frac{dP_1}{dX_1} dX_1^f dX_1^r \leq 0$$

Berebat, honako hau:

$$\frac{dP_2}{dX_1} dX_1^f dX_2^r \leq 0$$

Azter ditzagun, bata bestearen ostean, emaitza bi horiek. Lehen, (1.28) ekuazioa, Le'Chatelier-en printzipioa bera da. Ikus dezagun horrela dela. Ekuazio hori $\frac{dP_1}{dX_1}$ faktoreaz, ganbiltasunaren egonkortasun-irizpidearen arabera positiboa denaz, biderkatzen badugu, honakoa izango dugu:

$$\frac{dP_1}{dX_1} dX_1^f \cdot \frac{dP_1}{dX_1} dX_1^r \leq 0$$

Honako beste honen berdina dena:

$$dP_1^f \cdot dP_1^{r(1)} \leq 0$$

Hau da, dX_1^r erantzunak P_1 parametro intentsiboan $dP_1^{r(1)}$ aldaketa eragiten du; azken horren zeinua eta hasierako fluktuazioak eragin duen dP_1^f aldaketaren zeinuak desberdinak dira.

Bigarrena, (1.29) ekuazioa, honako era honetan idatz daiteke, $\frac{\partial P_2}{\partial X_1} = \frac{\partial P_1}{\partial X_2}$ Maxwell-en erlazioa erabiliz:

$$dX_1^f \cdot \left(\frac{\partial P_1}{\partial X_2} dX_2^r \right) \leq 0$$

Ondoren, $\frac{P_1}{X_1}$ faktore positiboaz biderkatuz hauxe lortzen da:

$$\frac{dP_1}{dX_1} dX_1^f \cdot \frac{dP_1}{dX_2} dX_2^r \leq 0$$

Honako beste honen berdina dena:

$$dP_1^f \cdot dP_1^{r(2)} \leq 0$$

Hau da, dX_2^r erantzunak P_1 parametro intentsiboan $dP_1^{r(2)}$ aldaketa eragiten du; azken horren zeinua eta hasierako fluktuazioak eragin duen dP_1^f aldaketaren zeinuak desberdinak dira.

Esan dezagun, azkenik, (1.33) ekuazioarekin batera beste interpretazio bat ere lotuta dagoela. Ekuazioa $\frac{dP_2}{dX_2}$

Ariketak

1. Sistema bat eta haren ingurunea orekan daude, tenperatura eta presioa berberetan. Sistemaren entropiak gora egiten du, apurtxo bat: sisteman beroa sartu duen fluktuazioaren bat eraginda, edo, nahita, beroa eman diogulako sistemari. Azter itzazu, arrazoinamendua zehatz azalduz, Le'Chatelier-en eta Le'Chatelier/Braun-en printzipioen inplikazioak fluktuazioaren ondorioz sortuko den prozesuan.

$$S_{UU}(\Delta U)^2 + 2S_{UV}\Delta U \Delta V + S_{VV}(\Delta V)^2 \leq 0$$