

# TERMODINAMIKA

TEORIA + ARIKETAK



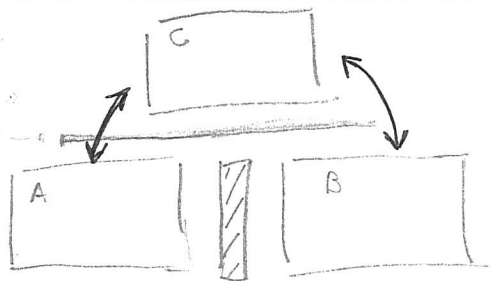
- Magnitude estentsiboa: masarekiko menpekotasuna  $\rho, V, L, A, Z, I$
- Magnitude intentsiboa: masarekiko independentea.  $P, T_{\text{erri}}, \rho, \epsilon, \chi$
- Magnitude independenteak:  $T = T(V, P)$  izanik,  $T$   $V$  eta  $P$ -ren menpe dago, eta hauek nahit erara funka ditzazkegu  $T$ -ri balioak emateko. Horregatik,  $V$  eta  $P$  magnitude independenteak dira.

koordinatu termodinamika independenteak printzipioz edozein balio hor ditzakete oreka-egoera lortzeko. Kau errealitatean ez da egia, ungar batzuk daude. Adibidez  $P \geq 0$

Sistema eta ingurunearen artean bereizte-horma dago. Honen ezaugarrien arabera, askatasun graduak sistema isolatua edo ez-isolatua izan daiteke

- Bereizte-horma adiabatikoa: ingurune<sup>eta</sup> sistema horra honetaz bereizita badaude, sisteman (edo ingurunean)  $P_1$  eta  $V_1$  aldatuz gero (biak oreka egoeran funkatuz) ingurunean ez dira  $P_2$  eta  $V_2$  aldatzen. Sistema oreka<sup>egoera</sup> termiko behartuan dago. (Eskuz jarrita, isolamendu termikoa dago)
- Bereizte-horma diatermikoa: sisteman  $P_1$  eta  $V_1$  aldatuz gero  $P_2$  eta  $V_2$  aldatzen dira. Sistema oreka<sup>egoera</sup> termikoan dago.

## TERMODINAMIKAREN ZERO PRINTZIBIOA

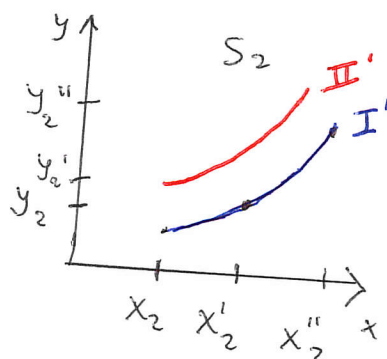
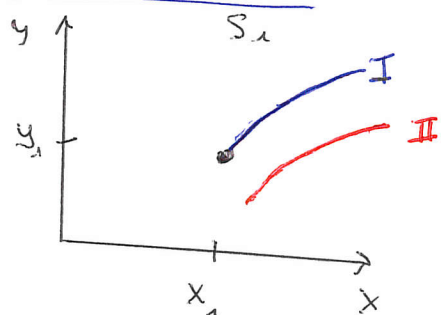


A eta C oreka termikoan badaude eta B eta C oreka termikoan badaude, A eta B oreka termikoan daude (nahiz eta bien artean horma adiabatikoa egon agian)

Esperimentzial esaten digu bi sistema ezanik, bakoitza bi aldagai independentekin:

$S_1$ -n  $(x_1, y_1)$  funkturik  $\exists S_2$ -n  $(x_2, y_2)$  non  $S_1$  eta  $S_2$  oreka termikoa egongo diren  $(x_1, y_1)$  ezertaldatu gabe. Gainera  $(x_2, y_2)$  ez da puntu bakarra,  $(x_2', y_2')$ ,  $(x_2'', y_2'')$  puntu ezberdinak edukiho ditugu  $S_1$ -ekin oreka termikoa, eta hauek guztia ere beren artean egongo dira.

lerro isoterma lotu dezakegu  $S_2$  sistemari:



(lerroa guk hartuko dugu jarraituz, eztake zertan izen)

$(x_2, y_2)$  ezberdinen artean aldatzen ez den hori da temperatura.

$T$  ez dugu balio bezela ulertzen, funtzio bezela baizik.

$S_1$ -n beste lerro isoterma dugu. Bi sistemen lerroei lerro isoterma korrespondenteak deritza. (ekivalentzia)

\* Beste oreka termiko bat lortzeko  $(x, y)$  ezberdin bat hartuz gero  $S_2$  sistemari, ez du gure aurreko lerro isotermaekin moztuko, moztuz gero oreka termikoa dandelako da bestela.

- sistema batean beti alialko da temperaturaren funtzioa definitu. Funtzio horien aldegiak sistema definitzen duten magnitudeak izango dira.

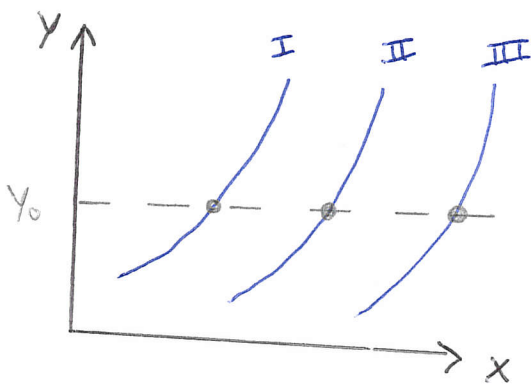
# TEMPERATURAREN NEURKETA

## 1. MODUA

Balioa finkatzeko:

1. Sistema mota solido, likido, ...  $S = S(x, y, z, \dots)$
2. Sistema konkretua merkurio, neon, ...  $S(x, y)$  2 aldagai independente
3. Aldagai termometrikoa zerren anbera neurtu.
4. Funtzio termometrikoa
5. Puntu finkoak  $^{\circ}\text{C}, ^{\circ}\text{F}, \text{k}$

(3) Ierro isoterma sorta izanik finkatu egia behar dugu Ierro bakitzari dagokion temperatura.



$Y = Y_0$  Ierroan moztan dutenen puntuetan finkatuko dugu temperatura Ierro isoterma bakitzarako.

X izango da gure aldagai termometrikoa,

$\rightarrow X$  aldatu  $\rightarrow T$  aldatu.  
(Presioa, erresistentzia elektrikoa...)

(4) Funtzio lineala definituko dugu:  $\vartheta(x) = a X$

Zeru da ordea  $a$  proportzio naltasan konstantearen balioa)

(5) Arbitrarioki finkatu  $\vartheta_0 = \vartheta(x_0) \Rightarrow a = \frac{\vartheta_0}{x_0}$

minimuan  
punt. finkatuta  
 $T = 273.15 \text{ K}$

Beraz,

$$\vartheta(x) = \left[ \frac{\vartheta_0}{x_0} \right] \cdot X$$

Metodo honen arazoa da termometro ezberdinen, edota sistema konkretu ezberdinen arteko erlaziazko eskala diferentia dardela erortzea.

GAS IDEALAK

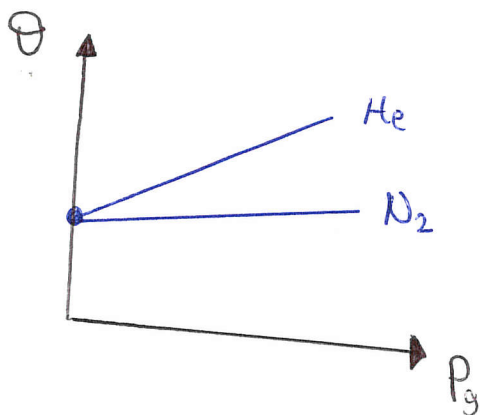
masa baten limitara erabanda.

(a) Bere bolumena aldatzen ez duen tresna bat erabiliko dugu.

(b) Demagun gas bat sartzen dugula, He. Gero eta masa gehiago sartu, hau da, He-ren presioa igo, tenperatura aldatzen doa.

Beste gas bat sartzen dugu orain, N<sub>2</sub>. Aurreko kasuan bezala, modu desberdinean baina tenperatura aldatzen doa masa gehiago sartzen dugun eunean.

Bi kasuak alderatuz, ordea, ohartuko gara hasierako aldienean, hau da,  $m \approx 0$  zenean, bi tenperaturak berdinak zirela.



egoera berria hasieran

sistema baten koordinatu makroskopikoak aldatzen direnean egoera aldatuta dago. Ez nahastu hori solidotik likidora aldatzearekin, haini termodinamikan fase aldatuta deritzo

• Sistema hidrostatikoa: masa konstantea izanik, bere ingurunean presio hidrostatikoa uniformea egiten dion sistema:

repositio duen fluido baten, kante eraginik gabe

→ Sustantzia bakuna: elementu bakarra fase ezberdinetan

→ Elementu ezberdinen nahasketa homogeneoa: elementu ezberdinak fase berean.

→ Nahasketa heterogeneoa: elementu ezberdinak fase ezberdinetan

# EGOERA EKUAZIOA

$$f(x, y, z) = 0 \begin{cases} x = x(y, z) \\ y = y(x, z) \\ z = z(x, y) \end{cases}$$

• Sistema bakuna/hidrostatikoa: Ekuazio lau betetzen duen sistema oreka (termodinamikoa) egoeran dago

- Gehienez 3 askatasun gradu ditu:

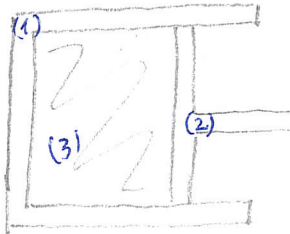
(3 orekak baditugu oreka termodinamikoa gaurde)

- Mekanikoa (P, V)
- Termikoa (T, S)
- Kimikoa ( $\mu, n$ )

→ Gainera lau "izoztuta" dago, konstantea da. (itzia).  
potenzial kimikoa

X askatasun gradu  $\Rightarrow$  egoera ekuaziorak X aldagai independente

• Adierazpen grafikoa:



Horrek ez du uahi esan sistemak ezin duenik temperatura aldatu

(1) Adibatikoa bada, termikoki isolatua dago. Bestela isoterma izan daiteke.

(2) Finkoa bada, ez du askatasun mekanikoa sistemak.

(3) Zubirik ez bada, kimikoki isolatua dago.

$\Delta$  Horma hauek idealak dira, ez dute parte hartuko gure ebatzpenetan.

Inguruko baldintzek ez dute finkatzen gure sistemaren ezaugarriak, hau da, egoera ekuazioraren portaera. Kala ere, ekuazioen balioak ezberdink izango dira esperimentalki aukeratzen ditugun baldintzen arabera.

Egoera ekuazio mekanikoa  $\Rightarrow V = V(T, P)$

$$[k] = \frac{1}{P}$$

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

Sistemari dagozkien koefizienteak:

diferentzial zelatzak

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

konpresibilitate isoterma

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

zabalkuntza koefizientea

T da P aldagai independente bati hartu ditugu.

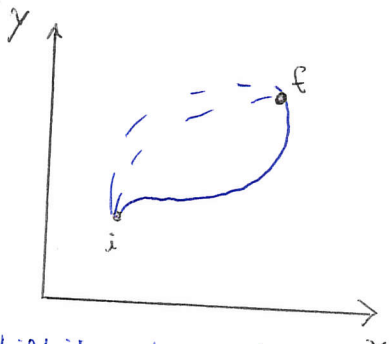
$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - k_T dP$$

Sistema baten magnitudeak definitzeko sistema orekan egon behar da.

### Prozesu kuasiestatikoa:

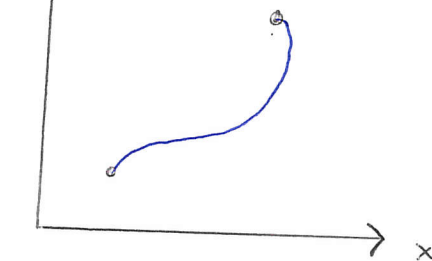
(Mara jarraitua kuasiestatikoa, diskontinuak ez-kuasiestatikoa)

$Y-X$  planoan ibilbidea marrazten dugu.



ibilbide ezberdinak ditugu  
 $i$ -tik  $f$ -ra joateko

$Y = Y(x) \Rightarrow$  egoera ekuazioa.



Grafika konetan gure lesoiko puntu batetik bestera  
dugun prozesua kuasiestatikoa da, puntu guztiak  
oreka egoerak dira

Deribatu partzialen inguruan:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

\* Askatasun termikoa ez izateagatik ez da uahi esan sistemaren egoera termikoa ez denik aldatuko. Aldaketa, ordea, ez da gertatuko inguru neurekin duen elkarrekintzaren ondorioz.



(askatasun mekanikoari lotutako lana)

LANA : energia transferitzeko modua, era ordenatu batean.  
 beti

Ez dago funtziorik  $\downarrow$  lanaren balio zehatza emango digunik, ibilbidearen menpekoa da; horregatik bere diferentziala ez-zehatza da.  $\delta W$

- Askatasun gradu bakoitzerako bi aldagai izango ditugu; bata estentsiboa eta bestea intentsiboa. Horrez gain, gradu bakoitzerako bi koefiziente esperimental izango ditugu. ( $\alpha, k_T$ )

den mekanikoaren kasuan da negatiboa.

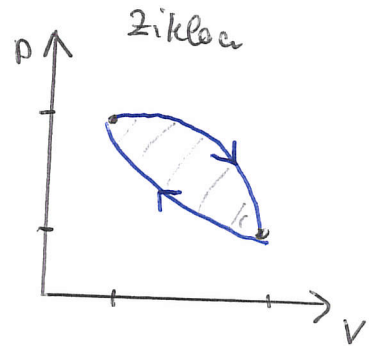
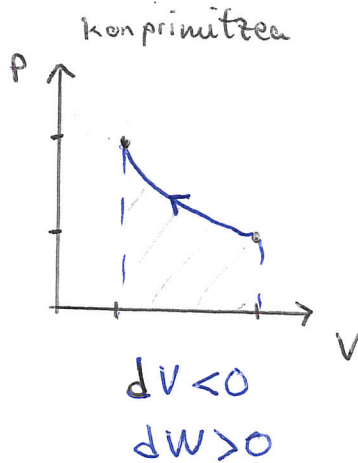
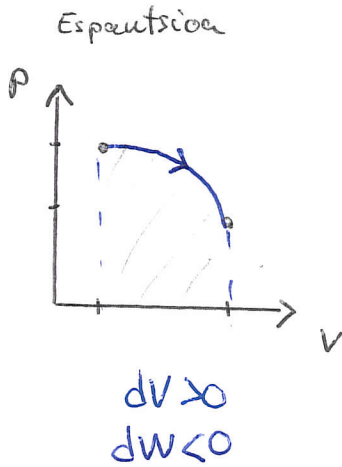
$$\delta W^{sis} = -p^{sis} dV^{sis}$$

$W < 0$  sistemak egindako lana

$W > 0$  sistemari egindako lana

$$\delta W^{ing} = -p^{ing} dV^{ing}$$

$$\Rightarrow \delta W^{sis} + \delta W^{ing} = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{sistema eta} \\ \text{ingurunea oreka} \\ \text{mekanikoan daude.} \end{array} \right.$$

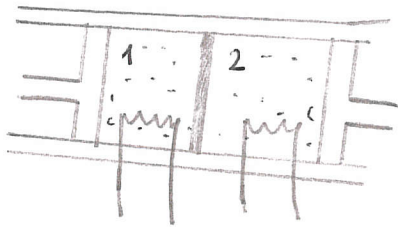


Modu orokorrean:  $\delta W = \vec{Y} \cdot d\vec{X} \Rightarrow$  askatasun gradu bakoitzerako  
 $Y$ : aldagai intentsiboa  
 $X$ : aldagai estentsiboa.

lan osoa  $\Rightarrow \delta W_{osoa} = \sum_{i=1}^n \vec{Y}_i \cdot d\vec{X}_i$ , non sistemak  $n$  askatasun gradu dituen.

kasu konetan sistema azpisisistemaz "n" osatua dago, bakoitzak bere ekarpen independentea egingo duelarik. lan osoak askatasun gradu guztiak hartzen ditu kontuan, termikoa izan ezik.

BEROA : sistema eta ingurunearen arteko temperatura-diferentzia dagoenean transferitzen dena.



Sistema idealak da, ez dago uarruskadura pistoyelan.

Adiabatikoki isolatua dago sistema osoa ingurunearekin.

(a) Gure sistema osoa 1 eta 2 gasak badira, eta euren artean dagoen horma adiabatikoa bada, sistemak 4 askatasun gradu ditu, 2 mekaniko eta bi termiko. Horma diatermoa bada, 3 askatasun gradu; 2 mekaniko eta termiko bat.

(b) Gure sistema osoa 1 eta 2 gasak eta 2 erresistentziak badira, sistemak 4 askatasun gradu ditu, 4rak mekanikoak. Horma adiabatikoa bada. Diatermoa bada, berriaz, 3 mekaniko, erresistentziak egiten duten lan mekanikoa adiabatikoa bada.

Masa konstantea izanik:

Lan adiabatikoa ez da ibilbidearen menpekoa, egera ekuazioaren bidez adieraz daiteke beraz (diferentzial zelatza).

Lan adiabatikoa honi barne energia deritzogu.

$$W_{if}^{adi} = \Delta U_{if} = U_f - U_i$$

Sistema ez-adiabatikoa bada, ordea,

$$\Delta U_{if} = \underbrace{W_{if}^{ez-ad}}_{\text{mekanikoa}} + \underbrace{Q_{if}}_{\text{a.g. termikoa}}$$

Termodinami karen lehen printzipioa:

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

$\Rightarrow$   
n=k  
ag. mek  
ag. ter

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

Adierazpen diferentzialak  $\leftrightarrow$  kuasiestatika  
Gonibesa, itzulgarritasun izan behar  
da prozesua

Esan gurenez, askatasun gradu bakoitzari 2 koefiziente esperimental dagozkie. Mekanikaaren kasuan  $\alpha$  eta  $k_T$  dira.

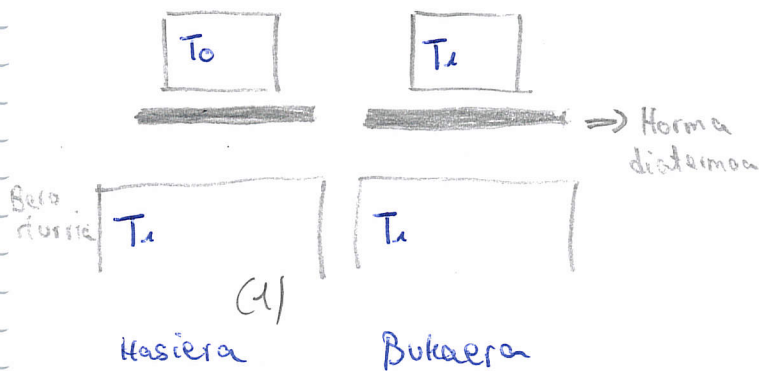
Termodinamikaaren kasuan  $C_p$  eta  $C_v$  bero-ahalmenak. Hauetako

sistemaren portaera adierazten dute bero trukeerako.

$$C_{\square} = \left[ \frac{\delta Q}{dT} \right]_{\square}$$

Normalean definitzen dugun kapazitateak (marruskala) sistemaren eraginaria da, baina espezifikoa (marruskala) defini daitezke; masa unitateko, mol unitateko konstante horiek esan nahi duena da baldintza esperimental horietan neurtu dela, baina hori murriztu da.

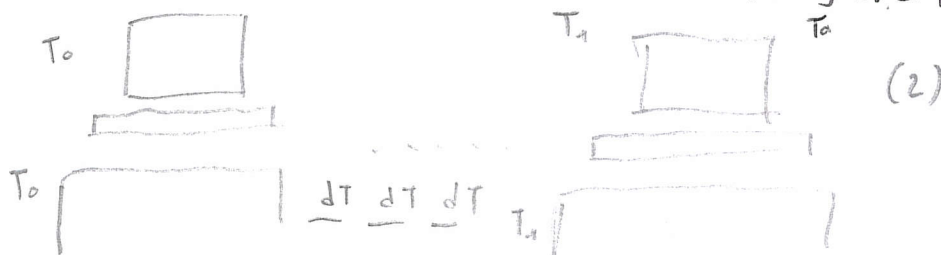
Bero iturria: sistema oso handia, edozein modutan eman dezakeena energia bere egoera termodinamiko aldatu gabe. Askatasun gradu termodinamiko bakoitzari du. Bero iturriak energia galduko du beste azpi-sistema



(irudiaraz kasua) batekin kontaktuan jartzean, baina ez du temperaturaz aldatzen, sistema isoterma da. Bero iturriarekin, prozesu guztiak kuasiestatikoa izango dira, galdutako energia oso txikia baita berak duenarekin alderatuz.

Bero-iturria sistema batekin kontaktuan jartzean bi gauza gerta litezke: (1) lehen aipatutako sistema isoterma moduan jokatzea eta ez egotea temperatura-diferentziarik, edo (2) diferentzialki finitua bada bero-iturriaren sortu definitu (infinitu diferentzialeko segida) eta temperatura berria definitu. Horrelako prozesuetan, presio konstantepean egiten dugun, prozesu isobarikoa  $Q_p = \int_{T_0}^{T_1} C_p dT$

Berdina egin daitezke prozesu isokoroa finituz,  $Q_v = \int_{T_0}^{T_1} C_v dT$



$C_p$  konstanteak  
 $C_v$  izandakitezke edo T-ren funtzioen

Adibide bat: masa konstanteko sistema hidrostatikoa

$$\delta Q = dU + p dV, \quad V \text{ eta } T \text{ aldagai independentetarako hartuta ditugu.}$$

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

Guztia  $\cdot \frac{1}{dT}$  eta  $]_V$

$$\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \underbrace{\left( \frac{dT}{dT} \right)_V}_1 + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_V + p \right] \frac{dV}{dT}$$

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

Guztia  $\cdot \frac{1}{dT}$  eta  $]_p$

$$\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = C_V \cdot \left( \frac{dT}{dT} \right) + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\delta V}{dT} \right)_p$$

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

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

Sistemaren barne-energia nola aldatzen den endoriztatu dugu ezaugarriak jakin gabe.

Horrela, beroaren adierazpena:

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

$p$  ktea edo  $V$  ktea denean beroa modu konstante kalkulatuta dezakegu:

$$\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_{p/V} = C_{p/V}$$

②  $(P, V)$  independente

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

$$\delta Q = \left( \frac{\partial u}{\partial P} \right)_V dP + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_P + p \right] \cdot dV$$

Guztia  $\cdot \frac{1}{dT}$  eta  $\int_V$

$$\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial u}{\partial P} \right)_V \frac{1}{dT} + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_P + p \right] \left( \frac{dV}{dT} \right)_V \quad \left| \left( \frac{dP}{dT} \right)_V = - \frac{\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_P}{\left( \frac{\partial u}{\partial P} \right)_T} = \frac{\alpha}{k_T} \right.$$

$$C_V = \left( \frac{\partial u}{\partial P} \right)_V \cdot \frac{\alpha}{k_T} \Rightarrow \left( \frac{\partial u}{\partial P} \right)_V = C_V \cdot \frac{k_T}{\alpha}$$

Guztia  $\cdot \frac{1}{dT}$  eta  $\int_P$

$$\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{C_V k_T}{\alpha} \frac{1}{dT} + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_P + p \right] \left( \frac{dV}{dT} \right)_P$$

$$C_V = \left( \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_P + p \right) \alpha V \Rightarrow$$

$$\left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_P = \frac{C_V}{\alpha V} - p$$

$$\delta Q = C_V \frac{k_T}{\alpha} dP + \frac{C_V}{\alpha V} \cdot dV$$

③  $(T, P)$  independente  $\delta Q = du - \delta W_{\text{max}}$

$$\delta W = -p dV = -p \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \right] = -PV (\alpha dT - k_T dP)$$

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial u}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\delta Q = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial u}{\partial P} \right)_T dP + PV (\alpha dT - k_T dP)$$

Guztia  $\times \frac{1}{dT}$  eta  $\int_p$

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)\left(\frac{dp}{dT}\right)_p + PV \left[ \alpha - k_T \left(\frac{dp}{dT}\right)_p \right]$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p = C_p - \alpha PV$$

$$* \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v \frac{1}{v} = \alpha - k_T \left(\frac{dp}{dT}\right)_v$$

Guztia  $\times \frac{1}{dT}$  eta  $\int_v$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{\alpha}{k_T}$$

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_v = C_p - \alpha PV + \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T - k_T PV \left(\frac{dp}{dT}\right)_v + \alpha PV$$

$$C_v = C_p + \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T \frac{\alpha}{k_T} - \alpha PV$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = k_T \frac{(C_v - C_p)}{\alpha} + k_T PV$$

$$\delta Q = (C_p - \alpha PV) dT + k_T \left( \frac{(C_v - C_p)}{\alpha} + PV \right) dp + PV (\alpha dT - k_T dp)$$

$$\delta Q = C_p dT + \frac{k_T}{\alpha} (C_v - C_p) dp$$

$$Y = Y(X, T)$$

OROKORRA

$$\delta W = Y \cdot dX$$

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_T dx + \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_x dT$$

$$\delta Q = \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_T dx + \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_x dT - Y dx$$

$$\left. \frac{1}{dT} \right]_x \text{ kde}$$

$$\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_x = \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_T \left( \frac{dx}{dT} \right)_x + \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_x \left( \frac{dT}{dT} \right) - Y \left( \frac{dx}{dT} \right)_x$$

$$C_x = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_x$$

$$\left. \frac{1}{dx} \right]_y$$

$$x = x(T, Y) \\ \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_Y$$

$$\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_y = \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_x \left( \frac{dT}{dT} \right)_y + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_T - Y \right] \left( \frac{dx}{dT} \right)_y \right]$$

$$C_y = C_x + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_T - Y \right] \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_y$$

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_T = \frac{C_y - C_x}{\left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_y} + Y$$

$$\delta Q = C_x dT + \left[ \frac{C_y - C_x}{\left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_y} - Y \right] dX$$

$$P \rightarrow -Y \\ V \rightarrow X$$

$Y$  azaldy laike konstant et zaki jokatzeulako.

Koefiziente esperimentalak ez dira independenteak.

$$C_p - C_v = T \cdot V \cdot \frac{\left( \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right)^2}{-\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = + T \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right)}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \Rightarrow$$

$$\boxed{C_p - C_v = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V} = \frac{T V \alpha^2}{\kappa_T}$$

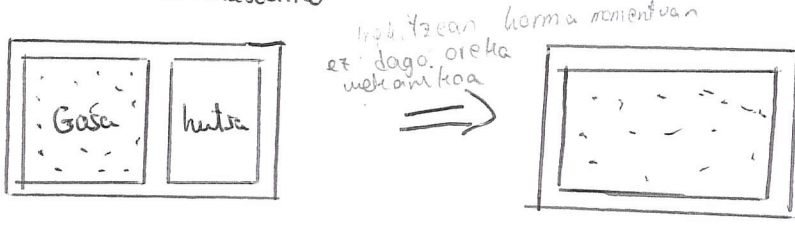
Orokorrago,  $C_y - C_x = -T \cdot \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_y \cdot \left( \frac{\partial y}{\partial T} \right)_x$  Mayerren erlazioa.

\* Prozesu adiabatikotan  $\delta Q = 0$



# ESPANTSIÓ / ZABALTZE ASKEA : masa konstante duen sistema hidrostatikoa.

Horma zurrin <sup>batzuen artean</sup> eta adiabatikoa gas bat sartzen dugu. Ez dago askatasunik



$$Q = \Delta U - W$$

$$\Delta U = 0$$

Horiek ez du bermatzen  $\Delta U = 0$

Gas eta hutsaren artean horma zurrin eta adiabatikoa, gasa da unibertsoa bera sistema gasa denean, ez duelako askatasunik.

Erdiko horma kendu dugu eta gasa zabaldu da, baina ez du lan mekanikorik egin, ezta beroa transferitu ere.

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

• Suposatuz  $\Delta U = 0$  eta  $dT = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = 0$

Barne-energiak ez du bolumenarekiko mendekotasunik.

• Suposatuz  $\Delta U = 0$  eta  $dT = 0 \Rightarrow u = u(T, P) \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T = 0$

Beraz barne energiak tenperaturarekiko mendekotasuna du soilik.

Ez du berehalako inguruerik. Kanpoan unibertsoa dago baina unibertsoak ez daki zer gertatzen den barruan eta alderantziz.

Gas idealaren egoera-ekuazioak:

Mekanikoa:  $PV = nRT$   
 Termikoa:  $u = u(T)$

Gas idealetan  $C_v = kT_e \dots$   
 $C_p = kT_e$

kanon bete behar da edozein gasen kasuan erabiltzeko  $du = C_v dT$

$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = C_v$ ,  $V$ -rekiko ez badu mendekotasunik,  $\frac{du}{dT} = C_v \Rightarrow du = C_v dT$

Beti gas idealen kasuan  $\Delta U = C_v \Delta T$

$$\left( \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \right)$$

$$k_T = \frac{1}{P}$$

Mayerren erlazioa  $C_p - C_v = TV \alpha^2 \frac{V}{k_T} = \frac{V}{TP} = nR$  kTe

$$\Delta U = (C_p - nR) \Delta T$$

Gas monoatomikoetan  $C_v = \frac{3}{2} nR$   $C_p = \frac{5}{2} nR$

Gas diatomikoetan  $C_v = \frac{5}{2} nR$   $C_p = \frac{7}{2} nR$

Gas idealaren lehenengo printzipioaren adierazpen diferentziala.

$\delta Q = C_v dT + p dV$   $(T, V)$  Aurretik lortu genituen ekuazio orokorrak gas

$\delta Q = C_p dT - V dP$   $(T, P)$  idealaren kasura ekarrita. Beste modu bat  $dV$ ,  $dP$  eta  $dT$  ren funtzioan jarzea izanuz litzateke.

• Prozesu adiabatikoaren kasua

$$\left. \begin{array}{l} C_p dT = V dP \\ C_v dT = -P dV \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{C_p}{C_v} = -\frac{V}{P} \frac{dP}{dV}$$

\*  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

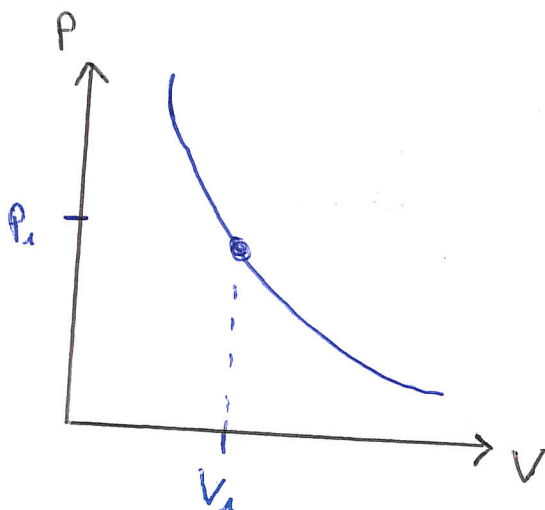
$$\ln P = -\gamma \ln V + C' \Rightarrow \ln P \cdot V^\gamma = C'$$

$P \cdot V^\gamma = C$   $\Rightarrow$  egoera ekuazio mekanikoa erabiliz  $(P, T)$  adierazpena lortzen dugun  $P = C_1 T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}$

konstantearen balioa finkatzeko puntu baten koordenatuak jakin behar ditugu

Molda lortzeko

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma = -\frac{V}{P} \frac{dP}{dV} \Rightarrow m = \frac{dP}{dV} = -\gamma \cdot \frac{P}{V}$$



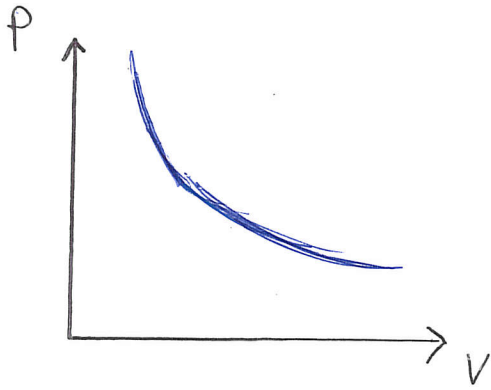
• Prozesu isoterma:

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= P dV \\ \delta Q &= -V dP \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned} -V dP &= P dV \\ \ln P &= -\ln V + C \end{aligned}$$

$$\text{malda} = \frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}$$

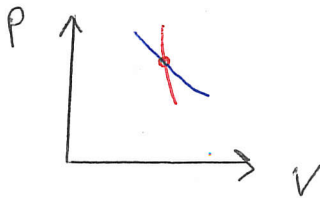
$$P \cdot V = C = nRT$$



\* Prozesu adiabatikoaren malda

$$\left| -\frac{\partial P}{\partial V} \right| > \left| -\frac{P}{V} \right|$$

Prozesu isotermaaren malda.



Prozesu politropikoa: gas idealetan definitzen dira, P-V diagrama batean adierazten dira.  $PV^j = C$ , non  $j \in \mathbb{R}$

$j = 1$	isotermiko	$T = C'$
$j = 0$	isobaro	$P = C''$
$j = \pm \infty$	isokoro	$V = C'''$
$j = \gamma$	adiabatikoa.	$S = C^{IV}$

\* Bi azpi-sistema oreka mekanikoa badaude presio bera izan behar dute hasieran eta bukaeran.

$$(1) \delta W = -p dV$$

$$pV^j = C \Rightarrow p(V) = \frac{C}{V^j} \left. \vphantom{\frac{C}{V^j}} \right\} \delta W = -\frac{C}{V^j} dV \Rightarrow W = \left( -C \cdot \frac{V^{-j+1}}{-j+1} \right) \Big|_1^2$$

$$W = - \frac{C \cdot V^{-j}}{1-j} \Big|_1^2 = \frac{1}{j-1} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$W = \frac{nR}{j-1} (T_2 - T_1)$$

$$(2) u = u(T) \Rightarrow du = C_V dT$$

$$\Delta u = C_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta u = \frac{C_V}{R} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$(3) Q = \Delta u - W$$

$$Q = (T_2 - T_1) \left( C_V - \frac{nR}{j-1} \right)$$

$$Q = \frac{(T_2 - T_1)}{j-1} (jC_V - C_P)$$

# BIGARREN PRINTZIBIOA: printzipio hau ez da lehenengoren

ondorio bat, lehenengok dio ezin dela energia sartu ez deuseztatu. Bigarrengok dio energia ezin dela modu partikular batean bakarrik erabili.

TRANSFORMAZIO MOTAK: Lana egitea  $\Rightarrow$  eskua sartzea

- (1) Lana erabili berca lortzeko; lan guztia bero bilurtuko da %100 ko efizientziarekin. Transformazio aurretik eta ondoren sistemaren egoera berdina da, noranzko batean zein bestean gertatu daiteke prozesua eskua sartu gabe.
- (2) Berca erabili lana lortzeko; %100 ko efizientzia baina sistemaren egoera aldatzen da. Noranzko batean gertatzen den prozesua ez da naturalki gertatukoa, aurkakoa noranzkoan gertatutakoa bai.

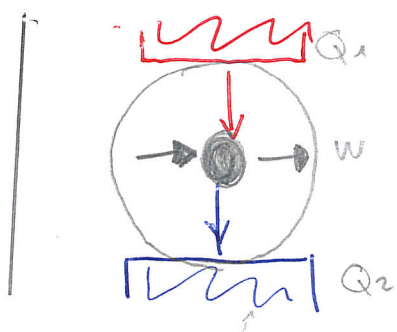
Beraz, asimetria dugu: Lana  $\rightleftarrows$  Berca

ZIKLOAK: sistemari energia emango diegu zikloa gertatzeko eta berak beste bat bueltatuko digu.

Hasierako eta amaierako puntua berdina denez,  $\Delta U = 0$

Beraz, lehen printzipiotik  $Q = -W$ . Horrek esan nahi du sartu diegun energia (edo lan) guztia bero bilurtu denik.

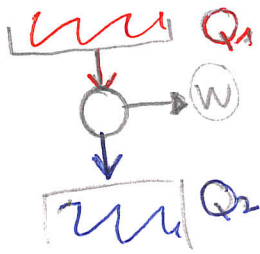
Erabiliko dugun eskema:



$$Q = Q_1 + Q_2$$

Honek esan nahi du sistemak T iguala duenik, ezta bero iturri bakarrik ere.

# MOTORE TERMIKOA



Heldarua: lana portzean

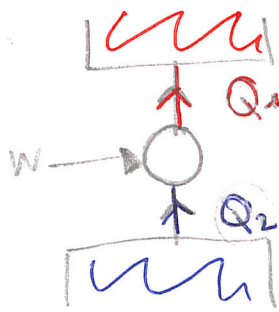
Erabili: tenperatura diferentzia

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_1|} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|}$$

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

↑  
Efektu termikoa

# HOZKAILUA



Beroa galtzea

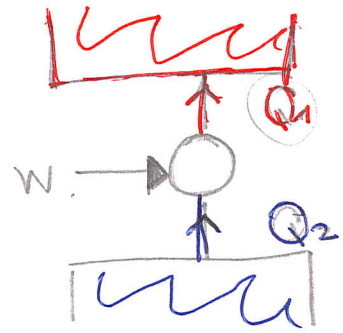
lana

$$\epsilon_n = \frac{|Q_2|}{|W|} = \frac{|Q_2|}{|Q_1| - |Q_2|}$$

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

↑  
Efizientzia koefizientea

# BERO-PUNPA



Beroa irabazi sistema bero mantendu lana

$$\epsilon_p = \frac{|Q_1|}{|W|} = \frac{|Q_1|}{|Q_1| - |Q_2|}$$

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

Kontuz lanaren zeinua erkin, ( $\eta, \epsilon_n, \epsilon_p$ ) etekinak ezanik beti lanaren balio positiboa erabili:

$$Q_1 + Q_2 = -W$$

Motor termikaren kasuan

$$|Q_1| - |Q_2| = |W|$$

} Bi adierazpenetako bat erabili, bigarrena aukeratu ez gero kontuz grafikako zeinua erabili adierazi.

• CLAUSIUS-en ENUNTZIATUA: ez dago prozesurik zeinaren

enderio bakarra gorputz hotzetik gorputz beroa bero-transferentzia den beste sistema batean eragin gabe, eskua sartu gabe.

(Ordinez dagoen azpimarratua gabe ez dago termodinamikaren 2. printzipioetik.)  
Hozkailuetan ikusten dugu.

• KELVIN/PLANCK-en ENUNTZIATUA: ez dago prozesurik zeinaren

enderio bakarra gorputz berotik hartu tako bero guztia lan bihurtzen den.

Motore termikoak aztertzean ikusten da.

Bi enuntziatuak bateragarriak dira, bat ez bada onartzen bestea ere ez (motore termikoa eta hozkailu batekin frogatu)

# ITZULGARRITASUNA

- Sistema bat  $i$ -tik  $f$ -ra aldatzean sistemaren eta ingurunearen egoera aldatu da.  $f$ -tik  $i$ -ra itzultzean sistemaren hasierako egoeraren ualitz ingurunea, berdinak kabituz, prozesu itzulgarria da. (Prozesu honetan ez dugu eskua sartu, <sup>?</sup>kuasiestatikoa\* da eta ez da energia barreiatu. Guztia ideala da, ez dago marruskadurarik inon.)
  - Berezko prozesuak espontaneak dira naturan<sup>1. oinarrizko</sup>, itzulezinak. Prozesua gertatzen da noranzko batean, aukako noranzkoan gertatzea bigarren printzipioaren kontra dago. Prozesu mota honetan energia barreiatzen <sub>disipatu</sub> da; lana bero bihurtuko da eta bero hori guztia ezin da berriro lane bihurtu. Adibide batzuk; espantsio askea, bero-iturriari isotermikoki lana eginez bere barne-energia aldatzea, bero konduktzioa, adiabatikoki lana barne-energia bihurtzea.
- (Bero-iturriaren ikuspuntutik trukutzen duen beroa beti da itzulgarria.)
- \* Prozesu itzulezinek ez dute oreka termodinamikoa, ez dira kuasiestatikaok izaten

METODO AXIOMATIKO: Eren. <sup>1. oinarrizko</sup> bidez frogapena.

## 3. ENUNTZIATUA: Carathéodory-ren enuntziatua

Edozein sistemaren edozein oreka-egoeraren inguruan, prozesu adiabatiko itzulgarrien bidez lotu ezin diren oreka-egoerak daude.

Hau da, prozesu adiabatiko itzulgarrien bidez lotutako oreka egoerak gainazal adiabatikoak osatzen dituzte eta gainazal adiabatiko hauek ez dute elkar ebakitzen.

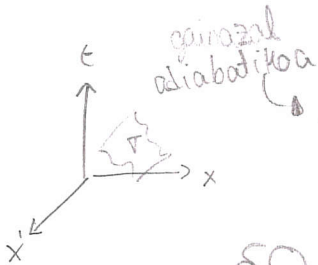
Bi askotasun graduko sistemaren kasuan nahikoa da lehen printzipioa erabiltzea hau frogatzeko. Askotasun gradu gehiago dituzunean, oreka, Kelvin-Planck-en enuntziatua behar dugu.

$\delta Q$  diferentzial ez zehatza da, baina "beti" bila dezakegun faktore integratzailea diferentzial zehatz bilutzeko.

Hiru ardatzesun gradu baditugu:

$$\delta Q = du - Y dx - Y' dx' \quad \begin{cases} u = u(t, x, x') \\ Y = Y(t, x, x') \\ Y' = Y'(t, x, x') \end{cases}$$

\*  $\delta Q = 0 \Rightarrow$  adiabatikoa  
 $dV = 0 \Rightarrow$  itzulgarria



$$V = V(t, x, x') \Rightarrow t = t(V, x, x')$$

$$\delta Q = \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_{x, x'} dV + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{V, x'} - Y \right] dx + \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial x'} \right)_{V, x} - Y' \right] dx'$$

Deinagun \* kasua

$$\underbrace{\left[ \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{V, x'} - Y \right]}_a dx + \underbrace{\left[ \left( \frac{\partial u}{\partial x'} \right)_{V, x} - Y' \right]}_b dx' = 0$$

$dx$  eta  $dx'$  edozein izanda berdintza betetzeko  $a$  eta  $b$  identikoki nuluarak; prozesu itzulgarri batean  $\delta Q = 0$  betetzeko:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{V, x'} = Y$$

$$\left( \frac{\partial u}{\partial x'} \right)_{V, x} = Y'$$

Balio hauek berrera izango dira edozein prozesu itzulgarrian

Beraz, geratzen zaiguna:

$$\delta Q = \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_{x, x'} dV$$

diferentzial zehatz bilutzeko faktore integratzailea  $\lambda = \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_{x, x'}$

$$\delta Q = \lambda \cdot dV$$

(Prozesuak itzulgarria izan behar du)

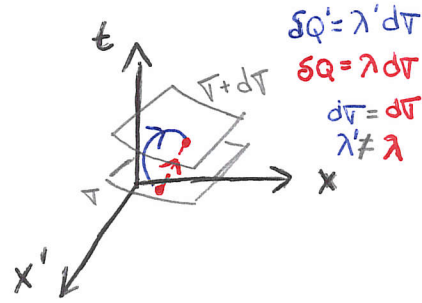
- Ez dago ziurtatuta diferentzial ez-zehatz guztiek dutela faktore integratzailea, baina naturak esaten digu  $\delta Q$ -k izan behar duela.
- Aurretik esan genuen grafikoki leku jarraituak prozesu kuasiestatikoa adierazten zutela. Hemendik aurrera leku kuasiestatikoa zena, itzulgarria da.



# FAKTORE INTEGRATZAILEA: esangura fisikoa

$$\lambda = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_{x, x'} = \lambda(\epsilon, x, x') = \lambda(\epsilon, x, T)$$

$\uparrow$   
 $T(\epsilon, x, x')$



Demagun sistema konposatua dugula

$$\left. \begin{aligned} T_{osoa} &= \bar{T}(\epsilon, T, x, \hat{x}, \hat{T}) \\ \lambda_{osoa} &= \bar{\lambda}(\epsilon, T, x, \hat{x}, \hat{T}) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \delta \bar{Q} &= \delta Q + \delta \hat{Q} \\ \bar{\lambda} d\bar{T} &= \lambda dT + \hat{\lambda} d\hat{T} \Rightarrow d\bar{T} = \frac{\lambda}{\bar{\lambda}} dT + \frac{\hat{\lambda}}{\bar{\lambda}} d\hat{T} \end{aligned}$$

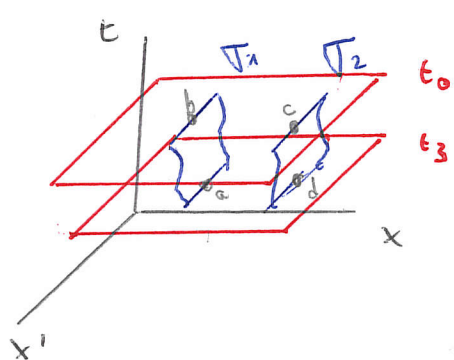
$\bar{T} = \bar{T}(T, \hat{T})$  eta  $\frac{\lambda}{\bar{\lambda}} = \left( \frac{\partial \bar{T}}{\partial T} \right)_{\hat{T}}$   $\frac{\hat{\lambda}}{\bar{\lambda}} = \left( \frac{\partial \bar{T}}{\partial \hat{T}} \right)_{T}$   $\frac{\lambda}{\bar{\lambda}}$  edo  $\frac{\hat{\lambda}}{\bar{\lambda}}$  ez da  $x, \hat{x}$  da  $\epsilon$ -ren menpekoa, baina  $\lambda$  bakoitzak  $\epsilon$ -ren menpekoa da. Guztiek menpekotasun bera dutenez, elkar zatitzean sinplifikatzen dira.

$$\delta Q = \lambda dT \Rightarrow \delta Q = \Phi(\epsilon) f(T) dT$$

$\Phi(\epsilon)$  funtzio unibertsala da, edozein sistemarentzat egitura berbera du temperaturarekiko menpekotasuna. ( $f(T)$  funtzioak finkatzen du sistemaren ezaugarria) Sistema guztientzat  $\Phi(\epsilon)$  bera denez, temperatura absolutua definitu dezakegu

## KELVIN TEMPERATURA ESKALA, nola bertu da? (T)

Gure sistema edozein bat  $\{\epsilon, x, x'\}$



$$Q = \Phi(\epsilon) \int_{T_1}^{T_2} f(T) dT$$

Bi zikloetan trukaturako beroaren arteko zatidurak egia fermikoari buruzko informazioa ematen ditu.

$\frac{Q}{Q_3} = \frac{\Phi(\epsilon)}{\Phi(\epsilon_3)} \Rightarrow$  ez du sistemarekiko menpekotasunik, beraz trukatu denean generatzen temperaturaren barietate  $\Phi(\epsilon) \propto T$ ,  $T$ : temperatura absolutua.

$$\frac{Q(\{T_I \rightarrow T_{II}\}, T)}{Q_3(\{T_I \rightarrow T_{II}\}, T_3)} = \frac{T}{T_3} \Rightarrow T = 273.16 \left[ \frac{Q}{Q_{PH}} \right] K$$

Punto triplea  
orden kostuz

\* Prozesu isotermiko itzulgarri batean ez badago bero trukaturarik bi gainazal adiabatiko itzulgarrien artean, prozesu hori 0 absolutuko temperaturaren gertatuko da.

# ENTROPIA FUNTZIOAREN EXISTENTZIA

$$\delta Q = \phi(t) f(T) dT, \quad T = k\phi(t)$$

$$\frac{\delta Q}{T} = k f(T) dT \Rightarrow \boxed{dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}}$$

Entropia diferentzial zehatza da, integratuz egoera-funtzioa da.

Clausius-en teorema oinarrituz,  $\oint dS = 0$  ziklo batean

Entropia hasierako eta amaierako puntuen menpe dago. Prozesu itzulezin baten entropia kalkulatzeko, hasierako eta amaierako puntu berdinak dituen prozesu itzulgarria aukeratu dugu,  $\delta Q$  kalkulatzeko eta  $\Delta S^{\text{sis}}$  lortu gogorke. lagurunearen, ordez, ez da  $\Delta S^{\text{sis}}$

Entropiaren adierazpen diferentziala aldagai independente desberdinetan  
GAS IDEALENTZAT

$$(V, T) \Rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

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

$$(T, P) \Rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT - \frac{nR}{P} dP$$

$$C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

$$(V, P) \Rightarrow dS = \frac{1}{P} dP + \frac{C_V}{V} dV$$

Bero iturriaren entropia aldakuntza:  $\Delta S = \frac{Q}{T}$ , bero trukaketa prozesu itzulgarria

$\delta Q$  ez bada itzulgarria,  $dS \neq \frac{\delta Q}{T}$

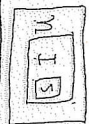
$$\oint \frac{\delta Q^{\text{ir}}}{T} < 0 \quad \text{Clausius-en enuntziatutik}$$

Inoiz ez da entropia absolutua kalkulatu, beti aldakuntza, barne-energiarekin bezal

Entropia konstantea  $\Leftrightarrow$  prozesu isoentropikoa

# ENTROPIA-EMENDIAPEN PRINTEPTIOA

Prozesuetan, beharrik ez duzue, ez dagozue (Haberikoa eta amariako geroak → orka-erreak.)



Ez - Adibehakarak

Haberikoa		Haberikoa			Haberikoa		
B-I bakarra	$\Delta S = \frac{Q}{T}$	Komuko (Haberikoa) malkaria	$\Delta S_{B-I}$	barneko (Haberikoa) malkaria	$\Delta S_{B-I}$	Komuko (Haberikoa) malkaria	$\Delta S_{B-I}$
B-I-en orka	$P = kT$ $\Delta S = \int \frac{C_p dT}{T}$ vide $T_i$ $\Delta S = \int \frac{C_p dT}{T}$	$\Delta S_{B-I}$	$\Delta S_{B-I}$	$\Delta S_{B-I}$	$\Delta S_{B-I}$	$\Delta S_{B-I}$	$\Delta S_{B-I}$
		$\Delta S_{in} = \frac{W}{T}$	$\Delta S_{in} = 0$	$\Delta S_{in} = 0$	$\Delta S_{in} = \frac{Q}{(T_1) T_2 - T_1}$	$\Delta S_{in} = 0$	$\Delta S_{in} = 0$
		$\Delta S_{S} = 0$	$\Delta S_{S} = \left\{ \frac{C_p \ln T_i}{(C_p \ln T_i)} \right\}$	$\Delta S_{S} = R \ln 2$	$\Delta S_{S} = 0$	$\Delta S_{S} = 2 R \ln 2$ *	$\Delta S_{S} = 2 R \ln 2$ *
		$\Delta S_{S0} = \frac{W}{T} > 0$	$\Delta S_{S0} = \left\{ \frac{C_p \ln T_i}{(C_p \ln T_i)} \right\} > 0$	$\Delta S_{S0} = R \ln 2 > 0$	$\Delta S_{S0} = \frac{Q}{T_2 - T_1} > 0$	$\Delta S_{S0} = \frac{Q}{T_2 - T_1} > 0$	$\Delta S_{S0} = 2 R \ln 2 > 0$
K O N P R O B A T U							



guztiz beharrik dagoen sistemaren dagokien

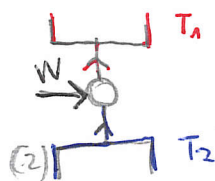
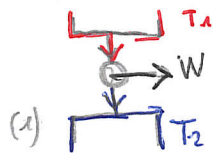


# CARNOT-en ZIKLOA : bi bero iturrik parte hartzen duten ziklo itzulgarria

- Ziklo itzulgarria da, hau da, zikloa osatzen duten azpi-prozesu guztiak itzulgarriak dira. (Beti eman dezakegu "buelta" zeinba aldatuz) diferentzial zehatzei. Lanua desberdina da ordea adib.
- Bi bero isoterma itzulgarriak eta bi bero adia bestiko itzulgarriak osaturiko zikloa; bi bero iturrik hartzen dute parte (isotermoreko)

- Ziklo honek Carnot-en motorea<sup>(1)</sup> eta hozkailua<sup>(2)</sup> definitzeko balio du.

balio du



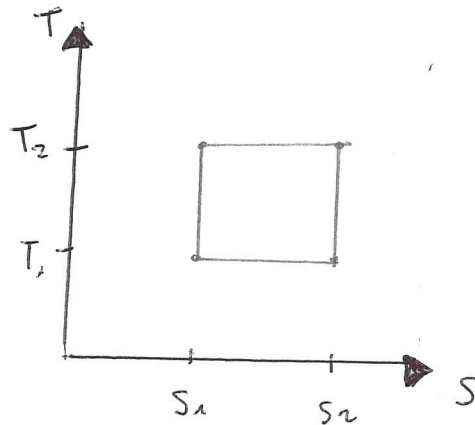
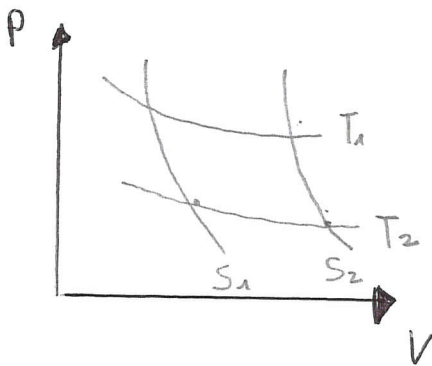
Etekinak:

$$(1) \eta = \frac{|W|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$(2) \epsilon_{uc} = \frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1}$$

Grafikoki zikloa:



S, T Carnot-en zikloaren aldagai naturalak, ez dira sistemaren ezaugarrien araberakot.

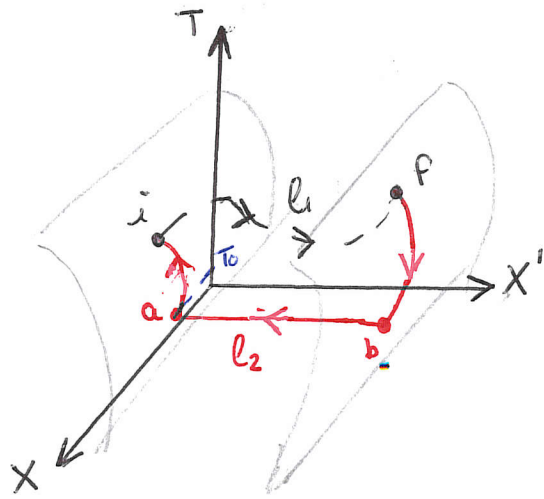
\* Carnot-en zikloa berdin zailgi zein diren sistemaren ezaugarriak, etekinaren forma berdina izango da => bi bero-iturrien temperaturaren menpekotak. Motore termiko baten etekina inoiz ez da izango %100, horretarako  $T_2=0K$ -ko bero iturri bat izan behariko genuke eta ez daude naturan.

\* Carnot-en motoreak motore termikoen artean etekin gehiena ateratzeko da, bi bero-iturrien temperaturak erabiliz.



## Prozesu adiabatiko itzulezina:

Demagun bi askatasun graduko sistema bat dugula  $i$  egoeratik  $f$ -ra eramanez nahi duguna prozesu adiabatiko itzulezin baten bitartean.



$l_1$  ibilbidean eta  $l_2$  ibilbidean entropia aldakuntza bera

$$\Delta S_{if} = -\Delta S_{ab} = -\int \frac{\delta Q^{ig}}{T_0}$$

$$Q^{ig} \leq 0 \Rightarrow Q^{ig} > 0 \text{ izango balitz ez litzateke 2. printzipioa}$$

beteko.  $a$ -tik  $b$ -ra sistemak beroa trukutzen

du ( $Q = -W$ ) eta emandako lan duna bera

moduan xurgatzea ezinezkoa da. Orduan beroa askatu du eta hori guztia lan bihurtzen da.

$$\Delta S_{if} \geq 0$$

$i$  eta  $f$  gainazal adiabatiko itzulgarri batean dago bakoitza. Gainazal horretan zehar egindako edozein ibilbidetan  $\Delta S = 0$ , prozesu adiabatiko itzulgarria delako. Beste ibilbide bat proposatuko dugu, itzulgarria, zirkular asatzeke

$$i \rightarrow a \text{ adiabatikoa } \Delta S = 0$$

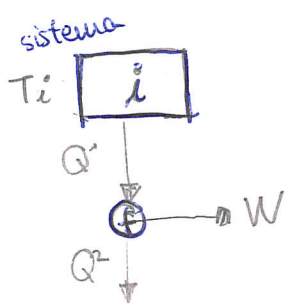
$$a \rightarrow b \text{ isotermoa } \Delta S = \int \frac{\delta Q^{ig}}{T_0}$$

$$b \rightarrow f \text{ adiabatikoa } \Delta S = 0$$

# LAN MAXIMOA

$$- \Delta U^{ing}$$

Sistema egoera batetik bestera nahit duzu eman;  $\Delta S_{sis}$  eta  $\Delta U_{sis}$  funkoak dira. Lehenengo printzipioaren adierazpenetik ondorioztatzen duzu lana maximizatzeke beroa minimizatu behar dugula. Beroa (trukatutakoa) aldatzeko ingurunearen entropia minimizatu behar duzu.



Energia lan moduan trukatzen da, bero-iturriarekin trukatzen du, bero-iturriaren ikuspuntutik. Bero ikuspuntutik prozesuak adiabatikoak dira. prozesu itzulgarria izanik.

\* Bi iturriek ez dute jasoko sistemak

To [Bero iturria]  $\Delta U^{ing} = Q^{BI} + W^{LI}$  emandako lan eta bero guztia lana maximizatzeke prozesu itzulgarria izan behar du,  $\Delta S^{un}$  ahulik eta txikiena izan behar delako.

Lan osoa:  $\delta W = \delta W^{ing} - T ds^{sis} \left( 1 - \frac{T^{bi}}{T} \right) = -$

$\delta W^{ing}$ : ingurunearekin sistemak askatasun mekanikoa izateagatik lortutako lana

$T ds \left( 1 - \frac{T^h}{T} \right)$ : temperatura diferentziari esker emandako lana

Prozesu itzulgarria denez, aurkako noranzkoan egin dezakegu guztia eta lan minimoa lortu. Lan maximoa eta minimoa kontzeptu bera dira. Matematikoki, lehen deribatuekin ari garen bezala, maximo, minimo zein inflexio puntua 0 rekin berdintzen da. Lan maximoa motore termikoetan aplikatzen da eta lan minimoa hozkailuetan. Hozkailuaren helburua lan minimoa erabiliz  $Q_2$  gehien ateratzea da; motore termikoarena, berriz,  $Q_1$  erabiliz lan maximoa ateratzea.

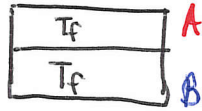


- Esan dugunez sistemen arteko tenperatura - diferentzia aprobetxa daiteke lana lortzeko.

1. MODUA: kontaktu termiko arnuta, eskua sartu gabe  $\Rightarrow$  Itzulezina.

Suposatuz, A eta B azpisistemen bolumena konstantea dela:

konstanteak  
errotutakoak  
C<sub>A</sub>  
C<sub>B</sub>



$$Q_A + Q_B = 0$$

$$\Delta S_A + \Delta S_B > 0$$

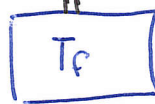
$$Q_A = \Delta U_A = \int C_A dT$$

$$\Delta S_A = \int \frac{C_A}{T} dT$$

$$Q_B = \Delta U_B = \int C_B dT$$

$$\Delta S_B = \int \frac{C_B}{T} dT$$

2. MODUA: kontaktu termiko berezia, eskua sartuz  $\Rightarrow$  Itzulgarria



modu berezian  
lotu sistemak

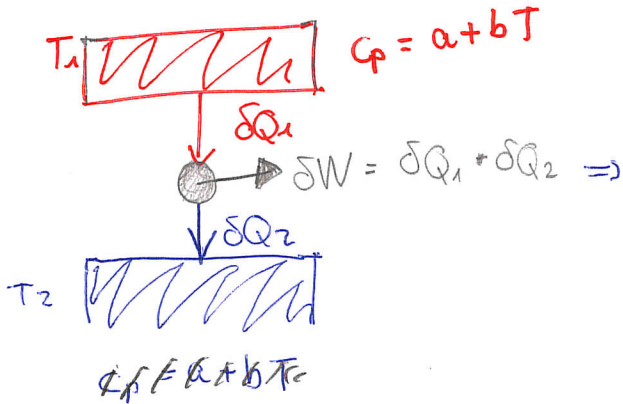
$$Q_A + Q_B < 0$$

$$\Delta S_A + \Delta S_B = 0$$

$$\left. \begin{aligned} Q_i &= \int_{T_i}^{T_f} C_i dT_i \\ \Delta S_i &= \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_i}{T_i} dT_i \end{aligned} \right\} i = A, B$$

# LAN MAXIMOAREKIN LOTUTAKO ADIBIDEAK

- Goi tenperaturan dagoen sistema bero iturri batekin kontaktuan jartzean, zein da lan maximoa?



$\Rightarrow$  Carnot-en zikloa

$$|W| = |Q_1| - |Q_2|$$

$$\delta Q_2 = T_2 dS_2 \quad * \quad dS_0 = 0 \text{ baldintza}$$

$$dS_0 = dS_1 + dS_2 \Rightarrow -dS_1 = dS_2$$

$$\delta Q_2 = -T_2 dS_1$$

$$dS_1 = \frac{C_{p1}}{T_1} dT_1$$

$$\delta Q_2 = -T_2 \frac{C_{p1}}{T_1} dT_1 \Rightarrow Q_2 = -T_2 \int \frac{C_{p1}}{T_1} dT_1$$

Aldagai mutua

$$\delta Q_1 = C_{p1} dT_1 \Rightarrow Q_1 = \int C_{p1} dT_1$$

Aldagai mutua

$$W = - \int C_{p1} \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) dT_1$$

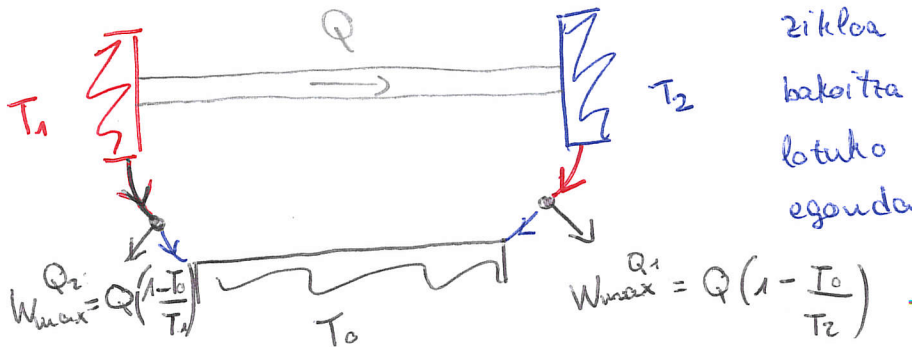
$\underbrace{\hspace{10em}}_n$

$$W = \left[ - \int C_{p1} dT_1 \right] - \left[ -T_2 \int \frac{C_{p1}}{T_1} dT_1 \right]$$

Energiak izaera dauka lan bihurtzerak. Entropia txiki energia txiki  
 lan gehiago atera daiteke. Prozesu itzulgarrietan energia barreiatzen  
 da ezin dene aprobetxatu; entropiak adierazten du hori.

Demagun prozesu itzulgarria degula; kondukzioa.

lan maximoa ateratzeko Carnot-en  
 zikloa behar dugu. Bero iturri  
 bakoitza  $T_0$  beste bero iturri batekin  
 lotuko dugu, Goi temperaturaren  
 egonda lan gehiago atera dezakegu.



$$T_1 > T_2 > T_0$$

( $T_0$  lotu ahal dugu n  
 temperatura trinkiena)

$$E = Q \left( \frac{T_0}{T_2} - \frac{T_0}{T_1} \right) \Rightarrow \text{Galdutako energia}$$

$$W_{max}^{Q_1} - W_{max}^{Q_2}$$

$$E = T_0 \Delta S_{ing}$$

\* Entropiaren maximizazioaren printzipioa: barne-energia totalaren balio  
 jakin baterako, barne-loturarik ez duten aldagai intentsiboek oreka-egoera  
 lortzeko balio posible guztietatik unibertsoaren entropia maximizatuko  
 dutena hartuko dute (U lde)

\* Energiaren minimizazioaren printzipioa: entropia totalaren balio jakin  
 baterako, barne-loturarik ez duten aldagai intentsiboek oreka-egoera  
 lortzeko balio posible guztietatik unibertsoaren barne-energia minimi-  
 zatzen duena hartuko dute. Printzipio erabilgarria prozesu  
 itzulgarrietan, (S lde)

Demagun lehenengo printzipioa betetzen dela. S-k hartuko lukeen balio berrian  
 plano hot jarriko bagenu U-ren balioa (konstante hori) posibleetatik minimua izango zen

# FORMALISMO ALDAKETA

Printzipioak atera beharren esperimentuetatik ondorioztatuta, postulatu batzuk onartuko ditugu.

## I Postulatuak:

Sistema bakunei dagozkuen egoera bereziak existitzen diren oreka egoerak. Magnitude estentsiboak neurtuko ditugu makroskopikoki eta intentsiboa honen arabera ondorioztatuta.

Orain arte  $(T, P, V)$  -rekin ezin genuen lan.

Orain  $(U, V, N)$ ,  $N$ : mol kopurua

\* Oreka -egoera lotua: kanpotik eragin batek finkatutakoa,  $U, V$  eta  $N$  jakin baterako.

Eatxiener 2 azpisistema behar ditugu; bakoitzaren aldagai estentsiboak badakizkugu. Bietako baten barne-oreka hautsiko dugu, eta ondorioz bestearen barne-oreka ere aldatu. Orduan, sistemaren bukaerako oreka-egoera kalkulatu dezakegu, lotua edo ez-lotua izan daitekeena.

Sistema hasieran oreka-egoera lotuan dago eta itxia da; ez du inolako eskatasen gradurik.

Problema hauen ebazteko itxidura-baldintzak erabiltzen ditugu, hau da, azpi-sistemen parametro estentsiboen arteko erlazioak sistema osoarekiko. Adib  $V^{sis} = V_i^1 + V_i^2 = V_f^1 + V_f^2$

da  $N^1 = kdc$  } bi "gasen"

$N^2 = kdc$  } masa ez bada aldatzen, nolaz eta nola

$U^{sis} = U_i^1 + U_i^2 = U_f^1 + U_f^2$   
sistema oinaberrituta

## II. POSTULATUA:

Edozein sistemaren kasuan entropiaren funtzioa existitzen da, zeina aldagai estentsibo guztien menpe egongo den. Oreak-egoera bakoitzerako definitu daiteke.

Barne-erlaxarrik ez badago aldagai estentsiboek entropia maximizatzen dute. Entropiaren aldakuntza maximoa bi egoera lotuen artean neurtutakoa izango da,

## III. POSTULATUA:

Entropia funtzioaren ezaugarriak:

- Azpi-sistemak ditugunean bakoitzaren entropia-aldakuntza kalkulatu eta batu  $\Delta S^{sis} = \sum S^{Aip-S}$

Azpi-sistema bakoitzaren entropia azpi-sistema bertako aldagai estentsiboen menpe dago:  $S^i(V_i, U_i, N_i)$

Entropia lehen ordenako funtzio homogeneoa da, hau da, aldagai estentsibo ~~bat~~ <sup>guztiak</sup> bikoiztean entropia ere bikoiztu

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

- Entropiaren funtzioa beti gorakorra da (horregatik, funtzio jarraia eta deribagarria izan behar da)

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

sistema osarena

- Funtzio jarraia eta deribagarria denet, modu honetan adierazi daiteke (Barne-energia ere jarratua, deribagarria eta S bakoitzerako balio bakar batekoa)

$$\begin{array}{ccc} S(U, V, N_1, \dots) & \longrightarrow & U(S, V, N_1, \dots) \\ \downarrow & & \downarrow \\ \text{maximoa denean} & & \text{minimoa} \end{array}$$

$u = u(s, v, N_i)$  badoguz:

$s, v, N_i$  estentsiboak direnez  
 $u$  ere estentsiboa da.

$$d u = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_{v, N} d s + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_{s, N} d v + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial u}{\partial N_i} \right)_{s, v} d N_i$$

$\parallel$   
 $T = T(s, v, N)$

$\parallel$   
 $-P = P(s, v, N)$

$\parallel$   
 $\mu_i = \mu_i(s, v, N)$

aldagai intentsiboak  
 bertan ditugu

oso garrantzitsua  
 hori ondo finkatzea

$$d u = T \cdot d s - p \cdot d v + \sum_{i=1}^n \mu_i d N_i$$

Energiaren kontser-  
 bazioaren printzipioa

$\delta Q = d u - \delta W$  ren  
 berdina da baina

onartuz prozesua itzul-  
 garria dela.

$\delta W^{kin} = \mu d N \Rightarrow$  energia trukatu sistemaren  
 masa aldatuz.

Kontserbazioaren printzipioa  $S = S(u, v, \dots, N_i)$  -ren  
 arabera ere jarri daiteke,  $u$  eta  $S$  balioak dira

$$d S = \left( \frac{\partial S}{\partial u} \right)_{v, N} d u + \left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_{u, N} d v + \sum \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{u, v} d N_i$$

$\left( \frac{\partial S}{\partial u} \right)_v = \frac{1}{\left( \frac{\partial u}{\partial S} \right)_v}$   
 $\left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_u = - \frac{\left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_s}{\left( \frac{\partial u}{\partial S} \right)_v}$

$\parallel$   
 $\frac{1}{T}(u, v, N)$

$\parallel$   
 $\frac{P}{T}(u, v, N)$

$\parallel$   
 $-\frac{\mu_i}{T}(u, v, N)$

Orain aldagai  
 intentsiboak  
 horiek dira.

Oinarritzko ekuazioan informazio guztia dago (askatasun graduak)

Egoera ekuazioak behar ditugu guztia definitzeko oinarritzko

ekuazioa  $\Rightarrow S$ -ren egoera ekuazioak,  $\left( \frac{\partial S}{\partial u} \right)_{v, N}$   $\left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_{u, v}$   $\left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{u, v}$   
 Bese deribatu partzialak:

Egoera ekuazioen elkenengo deribatuek, koefiziente esperimentalak dira.

Egoera ekuazioak 0 ordenako ekuazio homogeneoak dira:  $T(\lambda S, \lambda v, \lambda N) = T(S, v, N)$

Adierazpen ez-molarra

(i)  $u = \left(\frac{V_0 \Theta}{R^2}\right) \frac{S^2}{NV}$  et da sinarrizko ekuazioa, et da lehen ordenako funtzio homogeneoa

$$u = \left(\frac{V_0 \Theta}{R^2}\right) \frac{\lambda^2 S^2}{\lambda N \lambda V} \neq \lambda u \Rightarrow \text{beti konprobatu}$$

$u = \left(\frac{V_0 \Theta}{R^2}\right) \frac{S^3}{NV}$  bai, 3 eskatasun graduko egoera ekuazioa

3 egoera ekuazio esonse dira.

Adierazpen molarra: sistema bakarria dogunean erabilgarria.

(ii)

$$u = \left(\frac{V_0^{1/2} \Theta}{R^{3/2}}\right) \frac{S^{5/2}}{V^{1/2}}$$

$$u(s, v) = U(s, v, 1)$$

$$u = \frac{U}{N}$$

T eta P lortzeko berdindu adierazpen molarra edo ez-molarra den.

$$T(s, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = \frac{k \frac{5}{2} S^{3/2}}{V^{1/2}}$$

$$-P(s, v) = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -\frac{1}{2} \frac{k S^{5/2}}{V^{3/2}}$$

Badira di 2 egoera ekuazio bakarrik ditoyula. Bat falta zaigu ordea,

$$u = \frac{U}{N}, v = \frac{V}{N}, S = \frac{S}{N}$$

dirrelako.

$$\frac{u}{N} = k \frac{\left(\frac{S}{N}\right)^{5/2}}{\left(\frac{V}{N}\right)^{1/2}}$$

$$U = k \cdot N \frac{N^{1/2} S^{5/2}}{V^{1/2} N^{5/2}} = \frac{k S^{5/2}}{V^{1/2} N}$$

$$\mu(N, S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V} = -\frac{k S^{5/2}}{V^{1/2} N^2}$$

$$* S(U, V, N_1, \dots, N_k) = N \cdot S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N_1}{N}, \dots, \frac{N_k}{N}\right) \text{ non } N = \sum_i N_i$$

$$\frac{U}{N} = u$$

$$\frac{V}{N} = v$$

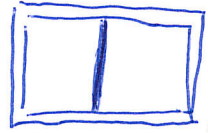
$$\Rightarrow S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = S(u, v, 1) \Rightarrow \boxed{N S(u, v) = S(U, V, N)}$$

adierazpen molarra

PRINTZIBIO EXTREMALA: entropia funtzioak muturre-

duela erabiliko dugu, hau da,  $dS = 0$ . Ez dugu

erabiliko  $d^2S < 0$  <sup>eraindik</sup> (maximizatzea) sistemaren bukaerako oreka-egoera zein den ondorioztatzeko.



Adiabatikoki isolatutako sistema, azpi-sistemak forma diaterma higitokirik ez bananduta.

$$S = S^1 + S^2 \Rightarrow dS = dS^1 + dS^2 = 0$$

$$S^1 = S^1(u^1, v^1, N^1) \Rightarrow dS^1 = \left(\frac{1}{T}\right)^1 du^1 + \left(\frac{P}{T}\right)^1 dv^1 - \left(\frac{\mu}{T}\right)^1 dN^1$$

$$S^2 = S^2(u^2, v^2, N^2) \Rightarrow dS^2 = \left(\frac{1}{T}\right)^2 du^2 + \left(\frac{P}{T}\right)^2 dv^2 - \left(\frac{\mu}{T}\right)^2 dN^2$$

Itxitura baldintzak

$$\begin{cases} V^{sis} = kte \\ U^{sis} = kte = u^1 + u^2 \Rightarrow du^2 = -du^1 \\ N_1 = kte & dv^2 = -dv^1 \\ N_2 = kte & dN^1 = dN^2 = 0 \end{cases}$$

$$dS = \underbrace{\left(\frac{1}{T^1} - \frac{1}{T^2}\right)}_{\substack{|| \\ \circ \\ T^1 = T^2 \\ \text{forma diaterma}}} du^1 + \underbrace{\left(\left(\frac{P}{T}\right)^1 - \left(\frac{P}{T}\right)^2\right)}_{\substack{|| \\ \circ \\ P^1 = P^2 \\ \text{forma higitara}}} dv^1 = 0$$

Frogatu dugu bukaerako egoeran (oreka termodinamikoan) presioa eta tenperaturaren balio berak izan behar ditela.

Formalismo honekin ez dugu kalkulatu bukaerako P eta T, baizik eta u, v eta N ren banaketa berriak zein diren

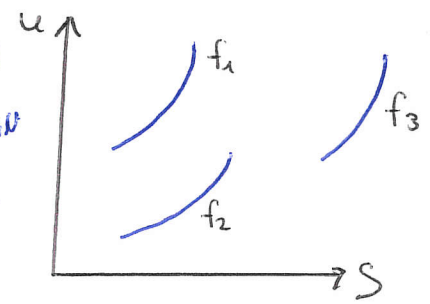
$u = u(S, v, N)$   
oinarritiko ekuazioa

$u = u(T, v, N)$   
egoera ekuazioa

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

3 egoera ekuazio batukizkigu / oinarritiko ekuazio definitu dezakegu

$f_1, f_2, f_3$   
3 funtzioek  $\left(\frac{\partial u}{\partial S}\right)_{v, N}$  bera, baina funtzio ez berdinek dira





# EULER-EN EKUAZIOA : oinarriko ekuazioa

• lehen orderako funtzio homogeneoa izanik:

$$u(\lambda S, \lambda V, \lambda N, \dots) = \lambda u(S, V, N, \dots) \quad \text{gutxia } \frac{1}{d\lambda}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial(\lambda S)}\right)_{V,N} \cdot \left(\frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda}\right) + \dots + \left(\frac{\partial u}{\partial(\lambda N)}\right) \left(\frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda}\right) = u(S, V, N, \dots)$$

Ekuazio hau edozein  $\lambda$ -rako betetzen da.

$\lambda = 1$  aukeratu

$$TS - pV + \sum_{k=1}^{N-2} \mu_k N_k = u(S, V, N_1, \dots)$$

Adierazpen

Energetikoa  
kasuan

$\left\{ \begin{array}{l} T, -P, \mu_k \\ S, V, N_k \end{array} \right.$  egoera ekuazioak dira, funtzioak  
oinarriko ekuazioaren aldagaiak.

Adierazpen energetikoa

$$dU = \sum_{k=0}^N P_k dX_k$$

$$P_k = \frac{\partial u}{\partial X_k} \begin{cases} T \\ -p \\ \mu \end{cases}$$

Adierazpen entropikoa

$$dS = \sum_{k=0}^N F_k dX_k$$

$$F_k = \frac{\partial S}{\partial X_k} \begin{cases} \frac{1}{T} \\ +\frac{p}{T} \\ -\frac{\mu}{T} \end{cases}$$

Entropiaren parametro intentsiboak

Euler-en ekuazioa deribatuz:

$$du = SdT + TdS - PdV - VdP + Nd\mu + \mu dN$$

Badalugu lehendik  $du = TdS - PdV + \mu dN$  dela

$$\text{beraz, } SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

Sistema baten hidrostatiakoaren kasuan,

Bi ekuazio horiek dira, adierazpen entropikoa eta energetikoa.

## GIBBS / DUHEM -en ERLAZIOA

Parametro intentsiboak ez dira independenteak

Esaterako 3 askatasun graduko sistema hidrostatiakoaren kasuan  $\mu = \mu(T, P)$

S, V molekularak

$$d\mu = -sdT + v dP$$

r osagoko sistema  
simpleteki r+1  
askatasun grada

$$\left\{ \begin{array}{l} u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{p}{T}\right) - N d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0 \\ \text{ekuazio diferentziala dugu eskuartean eta konstante baten arabera geratuko zaigu integratu ondoren. } \mu = \mu(T, P) \end{array} \right.$$

ren forma analitikoak. Ekuazio batetik bestera aldatzen da, oinarriko ekuazioa behar dugu gutxi definitzeko, edo konstante baten arabera utzi  $\Rightarrow$  3 egoera ekuazio edukitzea oinarriko ekuazio edukitzearen berdina da.

- \* baliteke ordea umbertsoa = sistema + bero iturria
- Formalismo konetan umbertsoa sistema bezela ari gara hartzen; barne-lotura bat askatu eta berezko prozesoa burutzen uzten dugun oreka-egoera lortu arte  $\Rightarrow$  prozesu itzulezina

$$S^{osoa} = S^{osoa}(U^{osoa}, V^{osoa}, N^{osoa})$$

U osoa ez da  
zein konstante ezan

↓  
Kasu konetan aldagai estentsiboak konstanteak dira (itxitura baldintzek), Hasieran formulatu ditugun bi printzipioak bateragarriak dira (entropiaren maximizazioa eta energiaren minimizazioa). Umbertsoaren entropia maximizatzen barne-energia minimizatzen da.

- Aurreko formalismoan <sup>(Zemansky)</sup> umbertsoko  $S$  konstante mantentzen genuen eta eskua sartuz oreka-egoera berria finkatzen genuen  $\Rightarrow$  prozesu itzulgarria, baldintza esperimentaletan egina. Kasu konetan  $U$ -k balio minimoa hartzen du.

Bi puntu hauek ez dira lan mekanikoa dugun kasura bakarrik aplikatzen, orokorra da.

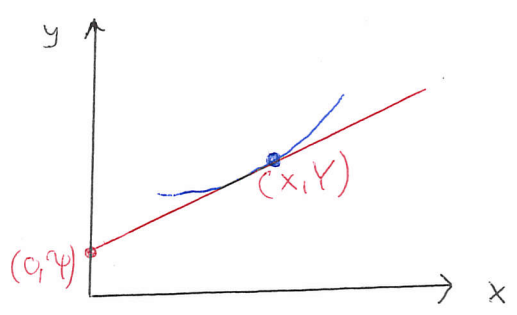
$\Rightarrow$  Formalismo berrian prozesu itzulgarriak ere azter daitezke,  $dU=0$  minimoa erabiliz. (UMBERTSOARENA!)

$U = U(S, V, N)$  moduan kalkulatuak egitea bazueta eta da eroso.

Esaterako, gure sistemak  $T$  ktea mantentzen badu  $U = U(T, V, N)$ -ekin lan egitea interesatzen zaigu, baina aldagai aldaketa horretan informazioa galtzen dugun  $U(S) \Rightarrow T = \frac{\partial U}{\partial S} \Rightarrow U(T)$  egitean.

Lerroaren forma gordetzen dugun baina ez kokapena. Hau ez gertatzeko Legendreren transformazioak erabiliko ditugu; lerroko puntu bakoitzaren lerro ukitzaila gordez (malda eta koordinatu bikotea).

LEGENDREAREN TRANSFORMAZIOAK  $(x, Y) \longleftrightarrow (P, \psi)$



$$\psi = Y(P) - PX(P) \Rightarrow \psi = \psi(P)$$

$$P = \frac{Y - \psi}{X - \emptyset}$$

↑  
maldaren  
betiko definitziera

$$P = \frac{dY}{dX}$$

alderantzizkoa  $\frac{d\psi}{dP} = -X$

Transformazio hau potentzia termodinamikoak lortzeko erabilgarria.

$$Y = Y(x_1, x_2, \dots) \quad P_1 = \left( \frac{\partial Y}{\partial x_1} \right)_{x_2, \dots}$$

$$\Downarrow$$

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots) \quad \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots}$$

$$\Downarrow$$

$$T$$

•  $U(S) \longleftrightarrow F(T)$

$F = U(T, V) - T \cdot S(T, V) \Rightarrow F = \tilde{F}(T, V, N_1, \dots)$

↑  
Gomendagarria T keteko prozesuan

↓  
Aldagai naturalak  
↓ ↓ ↓  
Helmholtz-en potentzia.

•  $U(V) \longleftrightarrow H(P)$  ,  $P_2 = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots} = -P$

$H = U(S, P) + PV(S, P) \Rightarrow H = H(S, P, N_1, \dots)$

Gomendagarria P keteko prozesuan Entalpia

•  $U(S, V) \longleftrightarrow G(T, P)$  ,

$G = U(T, P) - TS(T, P) + PV(T, P) \Rightarrow G = G(T, P, N_1, \dots)$

Gibbs-en energia askea

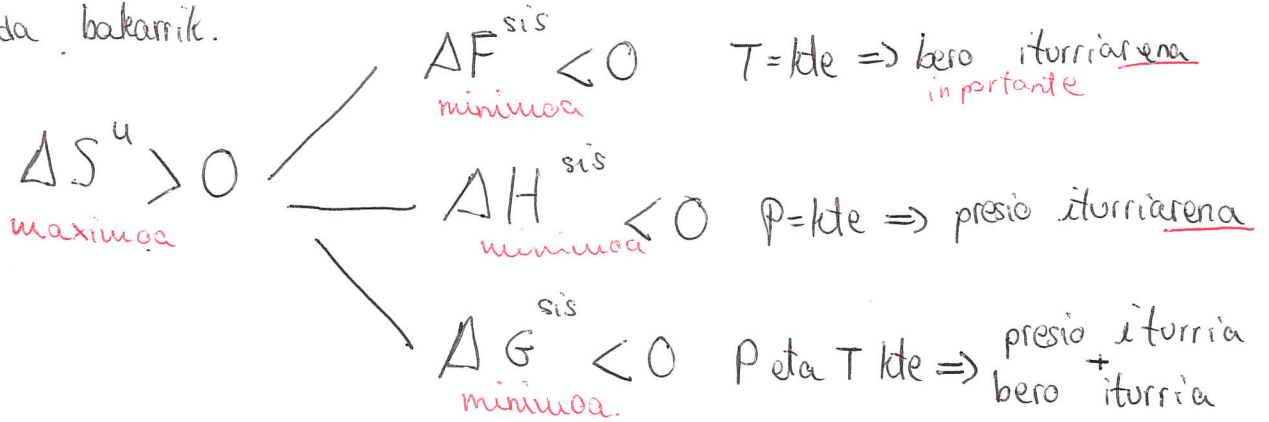
$$dF = -SdT - PdV + \mu_1 dN_1 + \dots$$

$$dH = TdS + VdP + \mu_1 dN_1 + \dots$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots$$

\* U ere potentzia termodinamika da, S kete denean erabilgarria

Baldintza esperimentalak esaten dituztena da printzipio extremala aplika dezakegula potentzia termodinamikoari sistemari buruzko informazioa jakinda bakarririk.



Sistemak ez ditu potentziak minimizatzen; berazko prozesu bateran unibertsoaren entropia maximizatzen da eta ondorio modura gertatzen <sup>da</sup> aurrekoa gertatzen

## MAXWELL-en ERLAZIOAK

- Bigarren ordenako deribatu partzialak (gurutzetuak) berdinak dira.

$$\begin{aligned}
 dU &= T ds - p dV + \dots \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N} \\
 dH &= T ds + V dp + \dots \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\
 dF &= -S dT - p dV + \dots \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \\
 dG &= -S dT + V dp + \dots \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} dU \\ dH \\ dF \\ dG \end{aligned}} \right\} \begin{array}{l} \text{Maxwell-en} \\ \text{erlazioak} \\ \text{(gehiago ikusi)} \end{array}$$

↑ ekuazio diferentzial zehatza.

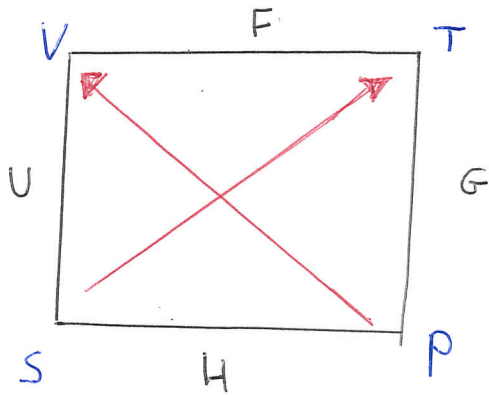
Beraz, sistema hidrostatikoko baten kasuan  $C_p, C_v, \alpha, k$ -ren arabera jarri daitezke.

Potentzia batek  $(t+1)$  aldagai natural badauzka,  $\frac{t(t+1)}{2}$  deribatu partzialen bikote ditu.

# MNEMONIC DIAGRAM

Maxwell-en erlazio erabilgarrienak gogoratzeko lagungarria.

Honetan datza:



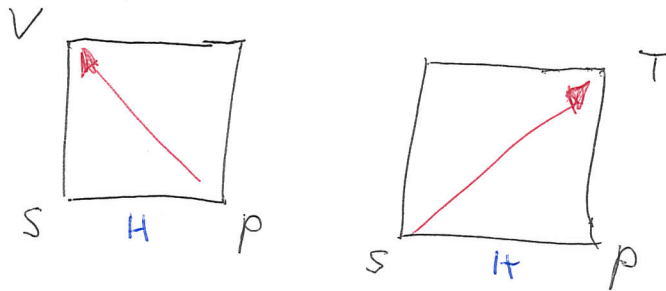
- Alde bakoitzaren erdian potentzia termodinamikoak jartzten dira, orden alfabetikoan erlojuaren noranzkoan. (F goian)
- Ezkerrean aldagai estentsiboak jarri eta eskubian intentsiboak (ertzetan)
- Potentziek bere bi albotan bere aldagai naturalak izango ditu.
- N ez dugu diagraman jarri potentzia guztiak direlako honen arabera

- Potentzia bakoitza modu diferentzialan jartzeko bere aldagai naturalen diferentzialen arabera: *gezia alderantziz*

Adib:  $dU = T ds - P dV + \sum_k \mu_k dN_k$

$dF = -S dT - P dV + \sum_k \mu_k dN_k$  *aldagai gehitu.*

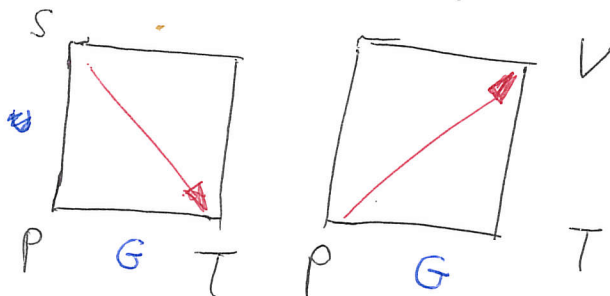
- Deribatu partzialak lortzeko ertzetako aldagaiak hartu



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

Goiko aldagaia bere azpitikoa erikito

Eskubirantz biratu dezakegu sistema



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

*Gezia beste alderaka.*

Modu konstante lortzen dira beste deribatu partzial guztiak. Erabilgarrienak.

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

Diagrama nemoteknikoak  $(S, V)$  ez diren beste aldagai batzuetarako aplikagarria da. Gainera, askatasun mekanikoa beharrenean kimikoa jarri dezakegu eritzetan  $N_j \rightarrow V$   $\mu_j \rightarrow P$  (flekta alderantziz)

Beret, 3 deribatu partzial bakarrik dira independente, ~~konstante diren~~ gainerako guztiak hauen menpe adieraz daitezke. Guk aukeratu ditzazkegun 3 deribatu horiek konveni zaitzun moduan. Normalean  $C_p$ ,  $\alpha$  eta  $\kappa_T$  aukeratzen dira. Hori lortzeko goiko aldean  $\partial V$  eta  $\partial S$  jartzea interesatzen zaitzu.  $N$  kte kontsideratuz (ez dugun jarriko) molarra  $\circ$  eta molarra erabili behar du.

• Jarraitu beharretako prozedura:

Termodinamikako problema askok deribatu partzial baten kalkuluan datza.

Esaterako, bolumena konstante mantenduko duen sistema baten temperatura aldaketan presioa igotzen bada:  $dT = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_{V, N} \cdot dP$

• Jarraitu beharretako prozedura deribatu partzial bat aukeraturako 3-ren menpe jartzeko:

(1) Kendu potentziak deribatuetatik; kelenengo zenbakitzailerakoa bere definizioagatik ordezkatu. Zatitzaileran badugu  $\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}$  propietatea erabili. Oraindik konstante modura beste potentziarik geratu bazaigu:  $\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \frac{\left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x}{\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y}$  erabiliz kendu hortik eta gero zenbakitzailetik kendu hasierako moduan.

(2) Potentzia kimikoa badugu zenbakitzailera ekarri eta Gibbs-Duhem-en erlazioarekin ordezkatu:  $d\mu = -s dT + v dP$

(3) Deribatuan entropia badugu, zenbakitzailera ekarri eta Maxwell-en erlazioarik betetzen badu, harez ordezkatu. Bestela, katearen erregelak erabili, ~~add~~:  $\partial T$  sartuz. Add  $\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$ . Horrela, entropiaren zatia bero-ahalmen batez ordezkatu dezakegu.

(4) Bolumena zenbakitzailera ekarri eta ordezkatu  $\kappa_T$ ,  $\alpha$

(5) Mayer-en erlazioa erabiliz, ~~kendu~~ bero ahalmen bat biak ordezkatu egertzen badira.  $C_v = C_p - TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}$

# POTENTZIAL EN ERABILERA PROBLEMETAN

• HELMHOLTZ  $\Rightarrow$  T kte denean

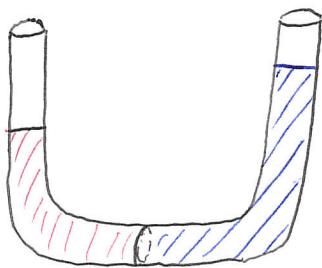
Imaginatuz sistema konposatua bi azpi-sistema bakunez. Biak horma adieratitako higitzaile batez bereizita daude, eta bero iturri batekin kontaktuan. Helburua karne-egitura askatu ostean azpi-sistemek izango duten bolumena kalkulatzeko da. Horrelako problema batean erabilgarria da

$$dF = d(F^{(1)} + F^{(2)}) = 0 \quad dF = -SdT - PdV \quad (N \text{ kte})$$

$$\frac{\partial F^{(1)}}{\partial V^{(1)}} dV^{(1)} + \frac{\partial F^{(2)}}{\partial V^{(2)}} dV^{(2)} = -P^{(1)} dV^{(1)} - P^{(2)} dV^{(2)} = 0$$

Itxidura baldintzei esker badakigu  $dV^{(1)} = -dV^{(2)}$ ,  
hortaz,  $P^{(1)} = P^{(2)}$

• Beste aukera bat presio diferentzia osmotikoa edukitzea da. Bi azpi-sistema ditugu horma ez-higitzaile batez bereizita eta (1) ko konposatua pasa daiteke beste aldera, (2)koa ez. Bi azpi-sistemak bero-iturri batekin kontaktuan daude. Helburua bi azpi-sistemen presio diferentzia kalkulatzeko da.



$$P^{(1)} = -\frac{\partial F^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \quad P^{(2)} = -\frac{\partial F^{(2)}}{\partial V^{(2)}}$$

$$\mu_1^{(1)}(T, V^{(1)}, N_1^{(1)}) = \mu_1^{(2)}(T, V^{(2)}, N_1^{(2)})$$

$$N_1^{(1)} + N_1^{(2)} = N_0 \quad \text{itxidura baldintza}$$

$$dN_0 = 0$$

Presio diferentzia onbrioztatzeke oinarriko ekuazioa behar dugu,

• Sistema bat bero-iturri batekin kontaktuan dagoenean eta lan itzulgarri bat egiten duenean edo egiten zaionean: Horregatik deritza potentzial hori temperatura konstantepeko lan eskuragarria.

$$\delta W^{IG} = -dF$$

• ENTALPIA  $\Rightarrow$  P kte denean, oso ohikoa inguru irekietan gertatutako prozesuak; "presio konstantepeko lan eskuragarria"

$$\delta W^{IG} = -dH$$

Aipagarria da U potentzial ere S kte denean

$$\delta W^{IG} = -dU$$

Entalpia oso erabilgarria da presio konstantepeko bero transferentziak aztertzeke.

Imaginatuz: sistema bat presio-iturri batekin kontaktuan dugu eta barne lotura bat askatzean bere xurgaturiko beroa kalkulatu nahi dugu,  $V_i$  tik  $V_f$  ra espanditu dela jakirik

$$dH = TdS + VdP + \mu dN = \delta Q$$

Arazoa da entropiaren aldagai naturalak  $S, P$  eta  $N$  direla.  $S$ -ren ordez  $V$  sartuko dugu:

$$\frac{\partial H}{\partial P} = V(S, P, N) \Rightarrow \int \delta Q = H_f - H_i = \underbrace{H(V_f, P, N)}_{?} - \underbrace{H(V_i, P, N)}_{?}$$

aldarantziko  
transformatua

- GIBBS-EN FUNTZIOA:  $T$  eta  $P$  kte direnean. Oso ohikoa inguru irekietan egitea, atmosferaren presio eta tenperaturan. Normalean erreakzio kimikoak aztertzeko erabiltzen da. Aurreko kasuetan bezala, sistema bat bero-iturri eta presio-iturri batekin kontaktuan daudenean eta lan itzulgarria egiten bada:

$$\delta W^{IG} = -dG$$

Gibbs-en ekuazioa:

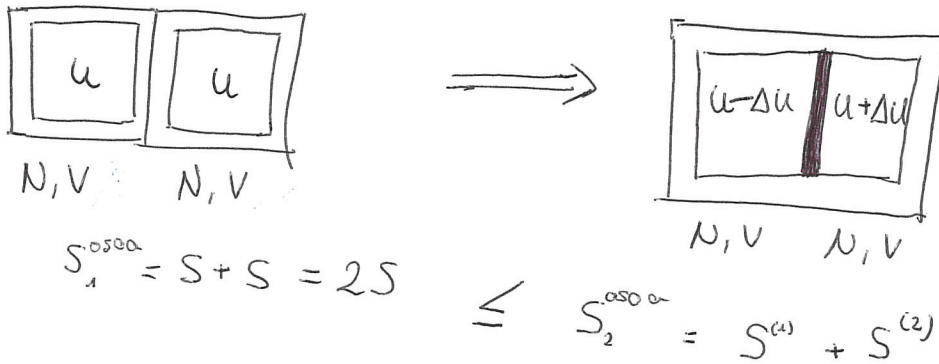
$$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots$$

sistema bakuna denean gibbs-en funtzio molarra  $\frac{G}{N} = g = \mu$  potentzia kimikoaren berdina da. (Ekuazio horrela definitzeko ez da beharrezkoa  $P$  eta  $T$  konstante izatea).



# EGONKORTASUNERAKO BALDINTZAK

Entropiaren printzipio extremalaren ondorioz inhomogeneitatea izango duzu barne-energiaren banaketan. (edota beste aldagai estentsibo batean, sistemaren askotasun termodinamikoan araberak).



Baldintza matematikoa:  $S_{uu} S_{vv} - S_{uv}^2 \geq 0$   $S_{uu} \leq 0$   
 $S_{vv} \leq 0$

Hemendik ondorioztatzen dugu orain arte erabili ez genuen baldintza,  $d^2 S < 0$

Sistema egonkorra izateko  $C_v \geq 0$  eta  $k_T \geq 0$ , eta koefizienteen arteko erlazioak erabiliz, eta potentzien bigarren ordenako deribatuek aztertuz:

Sistema hidrostatisiko egonkorra

$$C_p \geq C_v \geq 0$$

$$k_T \geq \alpha \geq 0$$

$$\Rightarrow C_p - C_v = \underbrace{VT}_{\geq 0} \underbrace{\frac{\alpha^2}{k_T}}_{\geq 0}$$

Sistema hidrostatisiko bakun baten oinarritzeko ekuazioek konako hainek bete behar dituzte:

$$u_{ss} = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_v = T/\alpha > 0 \quad \text{eta} \quad \frac{u_{ss} \cdot u_{vv} - u_{sv}^2}{u_{ss}} = f_{vv} = - \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{v \cdot k_T} > 0$$

Azpi-sistema gelinego beditogu, azpi sistema bakoitzak bete behar du.

## • LE' CHATELIER-REN PRINTZIBIOAREN ENUNTZIATUA

Edozein sistematan agertuko den edozein perturbazio (beretkoa edo eragindakoa) beran desagertarazteko joera duen prozesu zuzena eragingo du.

\* Prozesu zuzena: sistemaren lehen mailako erantzuna, hau da, aldagai estentsiboarekin lotuta dagoen intentsiboaren gainekoa.

## • LE' CHATELIER/BRAUN-EN PRINTZIBIOAREN ENUNTZIATUA

Edozein sistematan agertuko den edozein perturbaziotik beran desagertarazteko joera duten zeharkako prozesuak eragingo ditu; (prozesu zuzena desagertarazteko)

\* Zeharkako prozesua: sistemaren gai-mailako erantzuna, hau da, gainontzeko intentsiboen gainekoa eta berarek lehengoaren gainekoa.

Hiposi bezala hartzen dugu sistema egonkorra dela.

Laburbildoz:

$$S_{uu} \leq 0 \quad S_{vv} \leq 0 \quad S_{uu} S_{vv} - S_{uv}^2 \geq 0 \Rightarrow \text{maximoa}$$

$$U_{ss} \geq 0 \quad U_{vv} \geq 0 \quad U_{ss} U_{vv} - U_{sv}^2 \geq 0 \Rightarrow \text{minimoa}$$

$$F_{TT} \leq 0 \quad F_{VV} \geq 0 \Rightarrow \text{minimoa}$$

$$H_{SS} \geq 0 \quad H_{PP} \leq 0 \Rightarrow \text{minimoa}$$

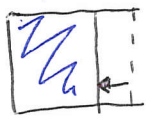
$$G_{TT} \leq 0 \quad G_{PP} \leq 0 \quad G_{TT} G_{PP} - G_{TP}^2 \geq 0 \Rightarrow \text{minimoa}$$

Goian ditugun potentziak lortzeko:

$$-\frac{\partial^2 U [P]}{\partial P^2} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)}$$

U → potentzia  
P → aldagai naturala  
X → ordezkatu nahi dugun aldagaia

Aurreko printzipioaren adibidea:  $(T_0, P_0, V_0)$  hasierako egoera duen sistema



hidrostatiko bakunari bolumena aldatu diegu  $(-dV)$ . Horrek zuzenean presioa igotzen du  $(+dP)$ .  $P = P(V, S)$  moduan adierazten badugu  $(dS=0) \Rightarrow dP = -\left[\frac{C_p}{C_v \cdot V \cdot k_T}\right] dV$ .

Zeharkako prozesu bat gertatuko da, ordea. Bolumena aldatzean tenperatura aldatuko da  $(dT > 0)$  eta ondorioz presioa jaxi.  $T(V, S)$  moduan adierazita:

$\alpha < 0$  bada,  
 $\alpha > 0$  denean  
 $dT < 0, dQ > 0$

$$dT = -\left[\frac{T \alpha}{C_v k_T}\right] dV \text{ prozesu honetan bera sartu da } \delta Q < 0.$$

Bolumena txikitu beharrean jaxi izan bagenu beste parametroen zeinuetan ere aldatu egingo ziren.  $(-dP)$ . Oraingoa ordea  $dT$  eta  $\delta Q$  parametroen zeinuetan  $\alpha$ -ren arabera egingo ziren.

# FASE-TRANSIZIOA : lehen ordenakoa

Sailkapen hutsa da. Orea-egoera batetik bestera eramatean sistema baliteke fase-aldaketa bat gertatzea eta egoera ekuaziba ez betetzea prozesu guztian (adib. gasetik likidora pasatzea). Kasu hauetan fase frantsizioa da. Lehen ordenako fase-transizioa izango da funtzioaren lehen ordenako deribatua jarraitua ez denean, funtzioa jarraitua izanik.

Fase-aldaketan sistemak askatasun gradua irabazten du eta  $N$  aldatzen da. Egonkortasunerako baldintzak betetzen ez direnean, sistema zatitan banatzen da. Banaketa horri fase-transizioa deritzen.

Adib. Gibbs-en funtzioek maldak aldatzea dute:

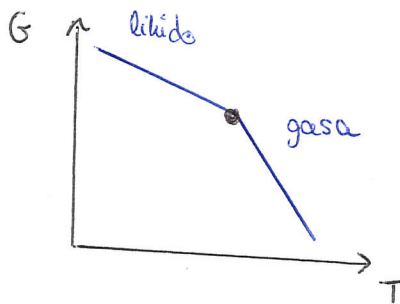
$G(T, P)$  bi maldak ditu,  $T$ -rekiko eta  $P$ -rekiko.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \Rightarrow \text{fase transizio batetik bestera gutxi aldatzen bada } V \text{ solido-likido}$$

Entropia handiagoa izango da "desorden" handiagoa duten sistemetan.

$$S_{\text{gas}} > S_{\text{likido}} > S_{\text{solido}}$$

Hortaz  $(G, T)$  grafika bat aztertzen badugu begibistakoa da ze noranzkotan ari den gertatzen prozesua. Funtzioa beti berakorra izango da baina maldaren abiadura handiago den kasuan gasa izango dugu.  $(G, P)$  grafikak bolumenaren aldaketari



horazko informazioa emango dugu.

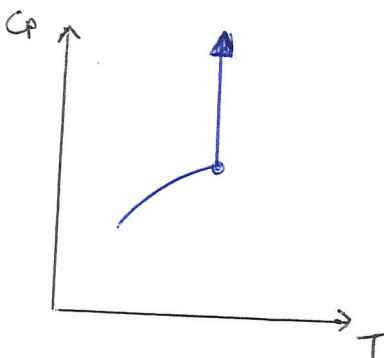
$(S, T)$  grafika esingoa bagenu

$S$   $T$  konstante mantentzen dela ikusiko dugu fase-transizioan eta  $P, (V, P)$

grafikan. Hortaz, badakigu  $G$ -ren aldagai

naturalak konstante mantentzen direla, fase-transizioan, eta  $G$  ere bai

Presio konstantepeko bera ahalmenak <sup>lehen ordenako</sup> dibergitu egiten du fase-transizioa iristean.



# Adibide konkretua: VAN DER WAALS-EN EGOERA -EKUAZIOA

Likido eta gasen arteko fase-trantsizioa izanda ere, prozesuan zehar beteko da.

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

a eta b konstanteak esperimentalki finkatzen da substantziaren arabera.

\* esperimentalki lortutako tartea handiagoa den tarte metaegonkorra deritze

$k_T > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{-RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} < 0 \Rightarrow$  baldintza hau ez da beti betetzen, betetzen ez den tartean ez da existitzen fase bakarreko sistema homogeneoa, bi fase egongo dira.

$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0 \Rightarrow$  puntu kritikoa

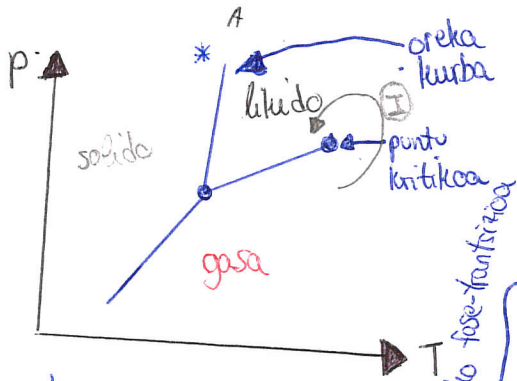
- Egoera ekuazio horren grafikoa egiteko (P, V) lerro isotermoak erabiltzen dira. Badago lerro isoterma zeinak ez dituen egonkortasunerako baldintzak (bi edo gehiago) beteko eta ondorioz fase-trantsizioa agertuko den; grafikoa egiteko hartu behar da. Potentzia kimikoa aztertzeke aldateta hau egin behar da.

$(P, V)_T \Rightarrow (V, P)_T \Rightarrow (\mu, P)_T$  Gero P, T diagrama proiektatu dezakegu.

$\mu = \int v(P) dP + \phi(T)$  Gibbs - Duhem erlazioa

lerro isotermotan gaudenez

$\mu_B - \mu_A = \int_A^B v(P) dP$



Gune bakoitzean gertatutako prozesua homogeneoa.

Oreka kurba bat gurutzatzean puntu horretan fase-trantsizioa.

I prozesua eginez gero, ordea, ez dugu fase-trantsiziorik izango, modu jarraituan aldatzen da egoera, modu infinitesimalean. Sistemaren eragueriak aldatzen daaz pixkanaka.

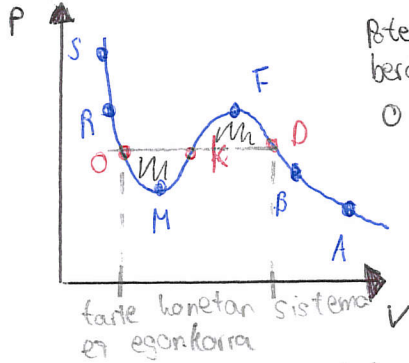
\* Zati konektu ez du puntu kritikorik, solidotik likidora (edo alderantziz) 2. ordenako fase-trantsiziorik ez dago

Lehenengo ordenako fase-trantsizioan zona bakoitzak G-k minimo propioa du eta batetik bestera aldatzean minimo batetik bestera aldatzen da (masa trukatuz). Bata bestea baino handiagoa da, eta prozesuak aurrera egin ahala minimo hauen balioak modu jarraituan aldatzen dira beraien arteko eberdintasuna handiagoa esinez behin fase trantsizioa gurutzatu eta gero. (bi minimoek altuera berea)

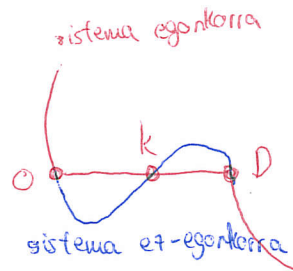
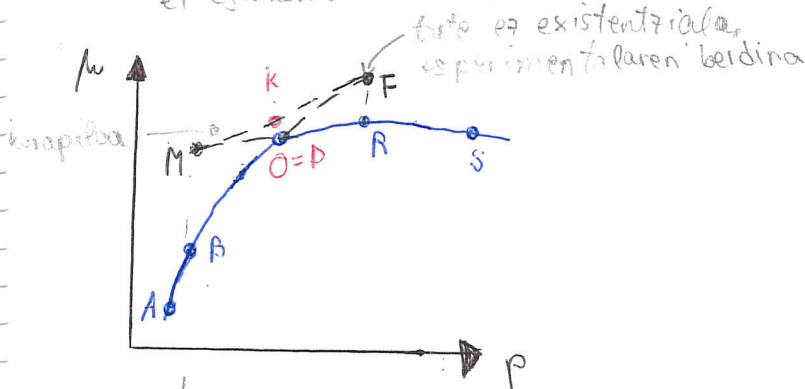
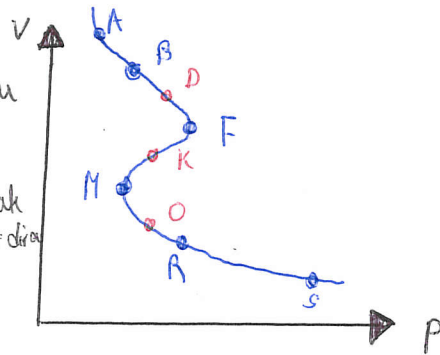
lehen aipaturiko  $\mu_B = \mu_A + \int_A^B V(P) dP$  aztertzeke

T jakin baterako  
Demagun  $\mu_A$  eraguna dela

Van der Waals-en grafika  $P(V)$



Potzial kimikoa berdina izan behar du O eta D-n  
Horregatik azalerak berdina izan behar dira



Prozesu hau jarraitu da; zati horizontalari dagokion minimoa baxuagoa da zati ordinarena baino

zonalde konetatik aurrera  $\mu-k$  bi balio, eta badakigu Gibbs-en energiaren adierazpen molarra dela.

$\Delta S_{\text{unbertso}} < \Rightarrow \Delta G_{\text{sistema}}$   
Bi minimo ikusiko ditugu G funtzioarentzat baina altuera ezberdinak dituzte

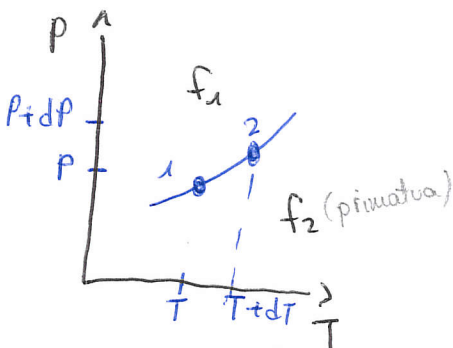
$T \uparrow$ , korapiloa txikiagoa. Asko igotzen badugu eta dago fase-trantsizioarik. Kurba jarraitua eta deribagarria izango dugu  $(\mu, P)$  osotan. T jakin bateratik aurrera eta dago beraz trantsizioa.  $(P, T)$  oreka kurbaren amaietako puntu (kritikoa) da. Fase-trantsizio hau itzulgarria da, atzera zein aurrera egin dezakegu.

CLAUSIUS / CLAPEYRON EKUAZIOA

$(P, T)$  grafikan dugu oreka kurba eta da arbitrarioa, sistemaren eragarietako dagokie. Oreka kurba bat zeharkatzen dugunean:  $\Delta S \neq 0, \Delta V \neq 0$

$\Delta G = 0 :$

Gainera  $\mu_{f_1}^{(1)} = \mu_{f_2}^{(1)}, \mu_1 = \mu_1', \mu_2 = \mu_2' \} d\mu = d\mu'$



$d\mu = -s dT + v dp = -s' dT + v' dp$

$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{s-s'}{v-v'} \Rightarrow$  Malda finkatuta dago

Oreka kurba lortzeko kurbiaketak ezinbestekoak dira. Hipotesi batzuk erabiltzen dira horretarako. Gasa agertzen bada:

(1) Egerra bat kondentsatuta badago (solido edo likidoa bada) eta beste egerra ez (gasa bada):  $V^g \gg V^k \rightarrow \Delta V \approx V^g$

(2) Gasa presio txikiaren pean dago, gas idealtzat hartu dezakegu.

$$pV^g = RT \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{RT} \cdot p$$

(3) Presioa konstantetzat hartu dezakegu

$$\Delta S = \frac{1}{T} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \frac{\Delta h}{T}$$

entalpia molarra.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2} \cdot p$$

, non  $\Delta h$  funtzio bat den normalean T-ren menpe

||

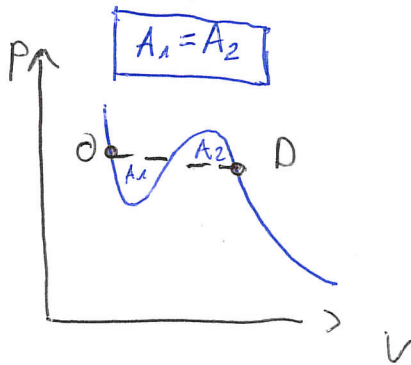
$\Delta h$  konstantea bada,

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta h}{RT^2} dT$$

$$\ln P = -\frac{\Delta h}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

## BOLUMENAREN ETENA : Palankaren erregela.

Fase trantsizioan sistema bi egoeratan dago. Bolumenaren frakzio bat egerra batean eta beste frakzioa beste egoeran.



$X_o$  : O puntuko frakzioa.

$X_p$  : D puntuko frakzioa.

$$X_o + X_D = 1$$

Fase-banaketa badakigu erraz jakin dezakegu bolumen totala.

## PUNTU KRITIKOA ( $P_k, T_k, V_k$ )

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad \text{eta horrela edozein ordenako deribatuekin.}$$

Puntu kritikoen dagozkion parametroak sistemaren araberrakoa

$$\left. \begin{array}{l} \text{dira } P_k = P_k(a, b) \\ V_k = V_k(a, b) \\ T_k = T_k(a, b) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{parametroak unibertsal bihurtzeko aldegi} \\ \text{aldaketa egin dezakegu} \end{array}$$

$$\text{Aldegi laburtuak} \quad \tilde{p} = \frac{p}{P_k}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{V_k}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T_k}$$

Behin hauek kalkulatu egera-ekuazio unibertsala erabili dezakegu, a eta b konstante esperimentalen arabera izango eta dena.

$$f(\tilde{p}, \tilde{V}, \tilde{T}) = 0$$

Honela propietate unibertsalak jakitzeko, sistema edozein izanda ere nolako portaera izango duen (egera korrespondenteen legea)

$$\text{Adb: } \left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT$$

kalkulatu  
ditugu :  $V_k = 3b$

$$P_k = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_k = \frac{1}{R} \frac{a}{27b}$$

$$\Rightarrow \tilde{p} = \frac{8 \cdot \tilde{T}}{3\tilde{V} - 1} - \frac{3}{\tilde{V}^2}$$

egera ekuazio unibertsala





# □ Ariketak 3. Gaia: Sistema Bakuna. Egoera-ekuazioa

## Ariketen aurkezpena

Ondoren dauden oreka termodinamikoarekin eta oreka-eguzioarekin lotutako ariketak dira. Hauen antzeko batzuk Zemnasky liburuan, 2. gaian aurkitu ditzakezu. Ondorengoak ez daude aipatutako liburuan.

Ariketen helburua: egoera-ekuazioaren esanguraz jabetzea. Egoera-ekuazioaren forma ezberdinak erabiltzen trebatzea.

Dakizunez, aztertu beharreko sistemaren deskribapenean parte hartzen duten aldagai termodinamikoaren arteko lotura adierazten duen funtzioa da egoera-ekuazioa. Ondoren agertu diren adibideetan, sistemek egoera-ekuazio bana dute, nahiz eta hori ez den beti kasua: baldintza esperimentalen arabera egoera-ekuazio ezberdeinen bidez deskribatu daitezke sistemak. Hobeto esateko, sistemak agertu daitezkeen oreka(termodinamikoko)-egoerak. Gogoratu oreka-egoerek baino ez dutela betetzen egoera-ekuazioa adierazten duen lotura (funtzio matematikoa).

Egoera-ekuazioa existitzen den funtzio matematikoa da eta, printzipioz, intereseko guneetan (fase-trantsizioak aldera utzita, esaterako, ikusiko dugunez), jarraitua eta deribagarria (zentzu matematikoan). Horren arabera, egoera-ekuazioak beti dauka definituta bere diferentzial osoa, haren aldagai independenteekiko deribatu partzialen bidez eraikitakoa, jakina.

Sistema hidrostatiakoak hiru askatasun-gradu dauzka: kimikoa, termikoa eta mekanikoa. Gure kasuan, argitu dudan moduan, masa konstanteko sistem hidrostatiakoak baino ez dugunez aztertuko, askatasun-gradu kimikoa izoztuta dago eta era efektiboan gure sistema hidrostatiakoek 2 askatasun-gradu (a-g) baino ez dute: termikoa eta mekanikoa.

Horiekin lotutako aldagi termodinamikoak (lehenengo eta bigarren Printzipioak ikasi baino lehen) honako hauek dira:  $(p, T, V)$ , hiru, beraz. Baina, 2 a-gko sistema denez, horietatik 2 baino ez dira independente. (Gogoratu eskolan esandakoa: askatasun-gradu egoera-ekuazio bat definitzen da.) Gehienetan, honako era honetan adierazi ohi da egoera-ekuazio mekanikoa (a-g mekanikoarekin lotutakoa):

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

Baina funtzio matematiko horretan dagoen informazio fisikoa eta beste edozein aldagai termodinamikoaren bikote aldagai independentetzat erabilita definitutako funtzioan dagoena berbera da. Hots, hauek ere bai egoera-ekuazio (berberak aurrekotik bakandutakoak badira, jakina) dira:

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

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

Baina ez bakarrik hori, funtzio horiek guztiak existitzen diren funtzioak direnez, haiek deribatuak ere bai (gorago aipatutako moduan eta zentzuan), beraz, funtzioa ezagutuz gero, bere deribatuak (printzipioz), partzialak, kalkulatu daitezke. Eta alderantziz ere bai: bi deribatu partzialak ezagututa, egoera-ekuazioa (funtzio matematiko moduan) eraiki (berreskuratu) daiteke: integratuz. Edozein kasutan, informazio fisiko berbera dago egoera-ekuazioan zein haren deribatu guztietan (aldi berean ezagututa denak). Bi noranzkoko inplikazioa da. Horietan dautza ondoko ariketak.

Ondoko 6 ariketetan egoera-ekuazioaren eta  $\alpha$  eta  $\kappa_T$  koefiziente esperimentalen arteko lotura landuko da.

Masa konstanteko sistema hidrostatiakoaren kasuan, bi dira definitzen diren koefiziente esperimentalak:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

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

Beraz,  $V = V(T, p)$  egoera-ekuazioa definituz gero, ondoko eran daude lotuta  $V$  bolumenaren diferentzialarekin:

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

$$dV = V\alpha dT - V\kappa_T dp$$

Egoera-ekuaziotik abiatuta koefiziente esperimentalak lortu daitezke: deribatuz. Batzuetan, ez da posible  $V = V(T, p)$  era analitikoan adieraztea eta, beraz, bolumenaren deribatu partzialak ezin izango dira kalkulatu. Deribatu partzialen arteko erlazioak kontuan hartuz, bolumenaren deribatuak presioaren eta temperaturaren deribatuen funtzioan idatzi beharko dira. Beste zenbait kasutan, komenigarria da funtzio inplizitu eta esplizituen deribatuen arteko erlazioak erabiltzea. Koefiziente esperimentaletatik abiatuta, egoera-ekuazioa lortu daite: integratuz.

Azkenik, askotan, arestian idatzitako adierazpen diferentziala (diferentzialen arteko erlazio hori) ez da erabilgarria izango egoera-ekuazioa lortzeko. Orduan, deribatu partzialen arteko erlazioak erabili beharko dira. Horrelako kasuetan, benetako egoera-ekuazioaren adierazpen diferentziala ondoko bi hauetako bat izango da:

1. 
$$p = p(T, V)$$
$$dp = \frac{\alpha}{\kappa_T} dT + \frac{1}{V(-\kappa_T)} dV$$

2. 
$$T = T(p, V)$$
$$dT = \frac{\kappa_T}{\alpha} dp + \frac{1}{V\alpha} dV$$

## Egoera-ekuaziotik koefiziente esperimentalak lortzea:

Lehenengo bi ariketetan egoera-ekuazioa ezaguna da eta koefiziente esperimentalak ( $\alpha$  eta  $\kappa_T$ ) lortu behar dira. Horretarako, deribatu baino ez da egin behar. Kontuan izan koefiziente esperimentalak definitzen direla egoera-ekuazioaren forma hauxe izanik:  $V = V(T, p)$ . Horrek esan nahi du,  $V$  esplizituki adierazi behar dugula beste aldagaien funtzioan. Batzuetan hori ez da posible analitikoki. Konturatuko zarenez, berori gertatuko zaizu ondorengo bi ariketetan. Kontuz, beraz.

Zer eta beste aldagai dependente erabiltzen baduzu eta horren diferentziala kalkulatu?



### 1. Ariketa: Berthelot-en gas erreala

Lortu, Berthelot-en egoera-ekuazioa esleitu zaion gasaren kasuan,  $\alpha$  zabalkuntza termikoko eta  $\kappa_T$  konprimagarritasun isotermoko koefizienteak.

Berthelot-en egoera-ekuazioa ondokoa da:

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

✍ Emaizta

$$\alpha = \frac{1}{T} \left[ \frac{\left(p + \frac{2a}{TV^2}\right)(V - b)}{pV - \frac{a}{TV} + \frac{2ab}{TV^2}} \right]$$
$$\kappa_T = \left[ \frac{(V - b)}{pV - \frac{a}{TV} + \frac{2ab}{TV^2}} \right]$$

### 2. Ariketa: Redlich/Kwong-en gas erreala

Lortu, Redlich/Kwong-en egoera-ekuazio aldatua esleitu zaion gasaren kasuan,  $\alpha$  zabalkuntza kubikoko eta  $\kappa_T$  konprimagarritasun isotermoko koefizienteak.

Redlich/Kwong-en egoera-ekuazio aldatua ondokoa da:

$$\left(p + \frac{a}{T^{1/2}V^2}\right)(V - b) = RT$$

✍ Emaizta

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left[ \frac{\frac{R}{(V-b)} + \frac{1}{2} \frac{a}{V^2} \frac{1}{T^{3/2}}}{-\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{T^{1/2}V^3}} \right]$$
$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left[ \frac{1}{-\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{T^{1/2}V^3}} \right]$$

## Koefiziente esperimentaletatik egoera-ekuazioa lortzea

Hurrengo hiru ariketetan, justu kontrakoa egin behar da; hots, abiapuntuan, aztertu beharreko sistemekin lotutako koefiziente esperimentalak ezagutzen dira eta egoera-ekuazioa bera lortu behar da, integratuz. Kasu hauetan ere bai sailtasunak izango dituzu, batzuetan. Berrito ere kontuan izan informazio berbera dagoela egoera-ekuazioaren edozein saporetan eta, beraz, baliokide izango dela ekuazio diferentzial bat edo harekin lotutako beste bat integratzea. Erabili beharko dituzu deribatu partzialen arteko erlazioak.

Ariketa batean, konturatuko zarenez, ezezaguna den konstante batzuk daude eta horien arteko erlazioa eskatzen da. Hori lortzeko, benetan existitzen diren funtzioek (diferentzial zehatzek) betetzen duten baldintza erabili beharko duzu; hots, bigarren ordenako deribatu partzial gurutzatuek berdinak direla, honako hau:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x \partial y}\right)_{y,x} = \left(\frac{\partial^2}{\partial y \partial x}\right)_{x,y}$$

### 3. Ariketa: gas hipotetiko



Gas hipotetikoaren kasuan,  $\alpha$  zabalkuntza kubikoko koefizientea eta  $\kappa_T$  konprimagarritasun koefizientea ondoko adierazpenek adierazi dizkigute:

$$\alpha = \frac{nR}{Vp}$$

$$\kappa_T = \frac{a}{V} + f(p)$$

Lortu sistemari dagokion egoera-ekuazioa.

 Emaizta

$$pV = nRT - \frac{1}{2}ap^2$$

#### 4. Ariketa: gas erreala 1

Aztertu beharreko fluidoaren kasuan  $\alpha$  zabalkuntza kubikoko koefizientea eta  $\kappa_T$  konprimagarritasun koefizientea ondoko adierazpenek adierazi dizkigute:

$$\alpha = 2\delta\theta - \omega p e^{\gamma\theta}$$

$$\kappa_T = -Ae^{\gamma\theta}$$

- Lortu sistemari dagokion egoera-ekuazioa.
- Lortu  $A$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  eta  $\omega$  konstanteen arteko oinarritzko erlazioa.

 Emaizta

$$\ln V = \delta\theta^2 + Ap e^{\gamma\theta} + \ln C$$

#### 5. Ariketa: gas erreala 2

Aztertu beharreko gasaren kasuan  $\alpha$  zabalkuntza kubikoko koefizientea eta  $\kappa_T$  konprimagarritasun-koefizientea ondoko adierazpenek adierazi dizkigute:

$$\alpha = \frac{1}{T} \frac{1 + \frac{a}{RTV}}{\frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV}}$$

$$\kappa_T = \frac{1}{p} \frac{1}{\frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV}}$$

- Lortu sistemari dagokion egoera-ekuazioa.
- Lortu integrazio-konstantearen balioa, kontuan hartuz presio txikietarako gasaren jokaera gas idealarena dela.

 Emaizta

$$p(V-b) = CT e^{-\frac{a}{RTV}}$$

#### 6. Ariketa: gas erreala 3

Aztertu beharreko gasaren kasuan  $\alpha$  zabalkuntza kubikoko koefizientea eta  $\kappa_T$  konpresibilitate-koefizientea ondoko adierazpenek adierazi dizkigute:

$$\alpha = \frac{(V-b)}{TV}$$

$$\kappa_T = \frac{(V-b)}{pV}$$

- Lortu sistemari dagokion egoera-ekuazioa.
- Lortu integrazio-konstantearen balioa kontuan hartuz  $b = 0$  den kasuan gasaren jokaera gas idealarena dela.

 Emaizta

$$p(V-b) = CT$$



## Sistema hidrostatikoko baten egoera-ekuazioaren, mekanikoaren, aukerako forma

### 7. Ariketa: Sistem hidrostatikoko hipotetikoa

Presio konstanteko baldintzatan substantzia baten tenperatura  $\Delta T$  kantitatean aldatutakoan, frogatu dentsitate-aldaketa ondokoa izango dela:

$$\Delta \rho = -\rho \alpha \Delta T$$

- Azaldu zeinuaren zergatia.





ARIKETAK: O. PRINTZIPIOA

1.1

$$\partial_A(P, V)$$

$$\partial_B(P', V')$$

$$\partial_C(P'', V'')$$

$$f_{AC} = 0 \rightarrow PV - nbP - P''V'' = 0$$

$$f_{BC} = 0 \Rightarrow P'V' - P''V'' - \frac{nB'P''V''}{V'} = 0$$

$n, B', b$  arteak

(a)  $\partial_A(P, V) = \partial_B(P', V') = \partial_C(P'', V'')$  behar duzu.

Luhengo A eta B-reu arteko egoera ekuazioa kalkulatu:

$$P'' = g_{AC}(P, V, V'') = \frac{PV - nbP}{V''}$$

$$P'' = g_{BC}(P', V', V'') = \frac{P'(V')^2}{V''} \cdot \frac{1}{V' - nB'}$$

$$g_{AC}(P, V, V'') = g_{BC}(P', V', V'')$$

$$\frac{PV - nbP}{V''} = \frac{P'(V')^2}{V''} \cdot \frac{1}{V' - nB'}$$

$$\boxed{PV - nbP = \frac{P'(V')^2}{V' - nB'}} \Leftrightarrow \partial_A(P, V) = \partial_B(P', V')$$

$$* f_{AB}(P, V, P', V') = PV - nbP - \frac{P'(V')^2}{V' - nB'} = 0$$

(b) galduraren erantzuna

$$f_{AC}(P, V, P'', V'') = \underbrace{PV - nbP}_{\partial_A(P, V)} - P''V'' = 0$$

$$PV - nbP = P''V'' = \partial_C$$

$$\boxed{PV - nbP = \frac{P'(V')^2}{V' - nB'} = P''V''}$$

1.2.

$$\Theta_A(H, M)$$

$$f_{AC}(H, M, P, V) = 4\pi n R C_c H - MPV = 0$$

$$\Theta_B(H', M')$$

$$f_{BC}(H', M', P, V) = nR\Theta M' + 4\pi n R C'_c H' - M'PV = 0$$

$$\Theta_C(P, V)$$

$$(a) \Theta_A(H, M) = \Theta_B(H', M') = \Theta_C(P, V)$$

$$P = g_{AC}(H, M, V) = \frac{4\pi n R C_c H}{MV}$$

$$P = g_{BC}(H', M', V) = \frac{nR\Theta M' + 4\pi n R C'_c H'}{M'V}$$

$$g_{AC}(H, M, V) = g_{BC}(H', M', V)$$

$$\frac{4\pi n R C_c H}{MV} = \frac{nR\Theta M' + 4\pi n R C'_c H'}{M'V}$$

$$\boxed{\frac{4\pi n R C_c H}{M} = \frac{nR\Theta M' + 4\pi n R C'_c H'}{M'}} \Rightarrow \Theta_A(H, M) = \Theta_B(H', M')$$

$$* f_{AB}(H, M, H', M') = 4\pi n R \left( \frac{C_c H}{M} - \frac{C'_c H'}{M'} \right) - nR\Theta = 0$$

$$f_{AC}(H, M, P, V) = 4\pi n R C_c H - MPV = 0 \Rightarrow \underbrace{\frac{4\pi n R C_c H}{M}}_{\Theta_A} = PV$$

$$\boxed{\Theta_C(P, V) = P \cdot V}$$

$$PV = nRT$$

$$\frac{4\pi n R C_c H}{M} = nRT$$

$$\Theta + \frac{4\pi C'_c H'}{M'} = T$$

$$T = \frac{PV}{nR} \quad (2-1)$$

$$\frac{4\pi C_c H}{M} = T \quad (2-13)$$

# EGOERA EKUAZIOAREN ARIKETAK

3. 
$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{V \cdot P}$$

$$k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{a}{V} + f(P)$$

$$V(T, P) \Rightarrow dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

$$dV = V\alpha dT - VR_T dP$$

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - k_T dP$$

$$dV = \underbrace{\frac{nR}{P}}_{\frac{\partial V}{\partial T}} dT - \underbrace{(a + Vf(P))}_{\frac{\partial V}{\partial P}} dP$$

diferentzial zelatza denez:

$$\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2}{\partial y \partial x}$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} \Rightarrow -\frac{nR}{P^2} = -\frac{\partial V}{\partial T} f'(P) = -\frac{nR}{P} f'(P)$$

$$f(P) = \frac{1}{P}, \quad dV = \frac{nR}{P} dT - \left( a + V \cdot \frac{1}{P} \right) dP$$

Hau ezin dugu integratu, horrek esan nahi du abiapuntu-ko ekuazioa ez dela egokia

$$T(V, P) \Rightarrow dT = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{1}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} = \frac{1}{V\alpha} \quad ; \quad \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -\frac{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} = \frac{k_T}{\alpha}$$

$$dT = \underbrace{\frac{1}{V\alpha}}_{T_V} dV + \underbrace{\frac{k_T}{\alpha}}_{T_P} dP$$

$$\frac{k_T}{\alpha} = \frac{1}{nR} [aP + V]$$

$$T = \int \frac{P}{nR} dV = \frac{PV}{nR} + g(P) \Rightarrow T_P = \frac{V}{nR} + g'(P) = \frac{aP}{nR} + \frac{V}{nR}$$

$$g(P) = \frac{aP^2}{2nR} + C$$

$$T(V, P) = \frac{PV}{nR} + \frac{aP^2}{2nR} + C$$

$$(4) \quad \alpha = 2\delta\theta - \omega p e^{\gamma\theta} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P = 2V\delta\theta - \omega p V e^{\gamma\theta}$$

$$k_T = -A e^{\gamma\theta} = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta = A V e^{\gamma\theta}$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \theta \partial P} = \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \underbrace{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta}_{-k_T V} \right]_P = \frac{\partial}{\partial \theta} (A V e^{\gamma\theta}) = A V \gamma e^{\gamma\theta}$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial \theta} = \frac{\partial}{\partial P} \left[ \underbrace{\left( \frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P}_{V\alpha} \right]_\theta = \frac{\partial}{\partial P} (2V\delta\theta - \omega p V e^{\gamma\theta}) =$$

$$= 2\delta\theta \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta + 2\delta V \left( \frac{\partial \theta}{\partial P} \right)_\theta - \omega p e^{\gamma\theta} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta - \omega V e^{\gamma\theta} \left( \frac{\partial p}{\partial P} \right)_\theta =$$

$$= A V e^{\gamma\theta} \left( 2\delta\theta - \omega p e^{\gamma\theta} - \frac{\omega}{A} \right)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial \theta \partial P} = \frac{\partial^2 V}{\partial P \partial \theta} \Rightarrow \gamma = \frac{-\omega}{A}$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta = \square \Rightarrow dV_\theta = \square_\theta (dP)_\theta \Rightarrow V = \int (\square)_\theta (dP)_\theta + F(\theta)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta = A V e^{\gamma\theta} \rightarrow \left( \frac{\partial V}{V} \right)_\theta = (A e^{\gamma\theta})_\theta dP$$

$$\ln V = A e^{\gamma\theta} + g(\theta)$$

↓  $\frac{\partial}{\partial \theta}$ , P kda

$$\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P = A P \gamma e^{\gamma\theta} + g'(\theta)$$

$$APV^{\gamma} e^{\delta\theta} + Vg'(T) = 2\delta V\theta - WVP e^{\delta\theta}$$

$$g'(\theta) = 2\delta\theta \Rightarrow g(\theta) = \delta\theta^2 + C'$$

$$\ln V = AC^{\gamma\theta} \cdot P + \delta\theta^2 + C'$$

5.

$$\alpha = \frac{1}{T} \cdot \frac{1 + \frac{a}{RTV}}{\frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV}}$$

$$k_T = \frac{1}{P} \cdot \frac{1}{\frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV}}$$

$$\frac{\alpha}{k_T} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\frac{\alpha}{k_T} = \frac{P}{T} \left( 1 + \frac{a}{RTV} \right)$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\alpha}{k_T} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ \frac{\alpha}{k_T} = \frac{P}{T} \left( 1 + \frac{a}{RTV} \right) \end{array} \right\} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{P}{T} \left( 1 + \frac{a}{RTV} \right)$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{P}{V} \left( \frac{a}{RTV} - \frac{V}{V-b} \right)$$

$$dP = \frac{P}{V} \left( \frac{a}{RTV} - \frac{V}{V-b} \right) dV + \frac{P}{T} \left( 1 + \frac{a}{RTV} \right) dT$$

V kde

$$\frac{dP}{P} = \frac{1}{V} \left( \frac{a}{RTV} - \frac{V}{V-b} \right) dV + \frac{1}{T} \left( 1 + \frac{a}{RTV} \right) dT$$

$$\ln P = \ln T - \frac{a}{RVT} + F(V)$$

$$\frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{RTV^2} + F'(V)$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{Pa}{RT} \cdot \frac{1}{V^2} + P F'(V)$$

$$- \left( P \frac{a}{RTV^2} + P F'(V) \right) = P \left( \frac{1}{V-b} - \frac{a}{RTV^2} \right)$$

$$F'(V) = \frac{1}{V-b} \Rightarrow F(V) = \ln(V-b) + \ln C$$

$$\ln P = \ln T - \ln(V-b) - \frac{a}{RTV} + \ln C'$$

$$P(V-b) = C' T e^{-\frac{a}{RTV}}$$

$$P(V-nb) = C' T e^{-\frac{a}{RTV}}$$

Gas ideală · densitate,  $P \rightarrow 0$   
 $V \rightarrow \infty$

$PV = \text{finită}$

\*  $PV = nRT$   
 $PV = RT \Rightarrow$  gas ideală  
 $V$  zădărnice

$$P(V-nb) = C' T$$

$$C' = nR$$

$$V \gg nb$$

$PV = C' T \Rightarrow$  gas ideală

$$\boxed{C' = nR}$$

$$\boxed{P(V-nb) = nRT e^{-\frac{a}{RTV}}}$$

$$(6) \quad \alpha = \frac{V-nb}{TV} = \frac{v-b}{vT}$$

$$k_T = \frac{V-nb}{pV} = \frac{v-b}{pV}$$

$$V = V(T, p) \rightarrow v = v(T, p)$$

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp \Rightarrow dv = v\alpha T - vk_T dp$$

$$dv = \frac{v-b}{T} dT - \frac{v-b}{p} dp$$

$$\frac{dv}{v-b} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$$

$$\ln(v-b) = \ln T - \ln p + \ln C$$

$$p(v-b) = CT \Rightarrow C = R$$

$$\boxed{p(V-nb) = nRT}$$

(7) Fregeatva:

$$p \text{ kda denear: } \Delta p = -p\alpha \Delta T$$

$$V = \frac{m}{\rho} \quad \frac{dV}{dT} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{m}{\rho} \right) = m \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{\rho} \right)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\alpha \cdot m}{\rho}$$

$$m \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{\rho} \right) = \frac{\alpha m}{\rho} \Rightarrow$$

Deribatv partzialak kenda aldagai bakarra dugulako

$$\begin{aligned} * d(p \cdot p^{-1}) &= p dp^{-1} + p^{-1} dp = 0 \\ &= p^{-1} dp = -p dp^{-1} \end{aligned}$$

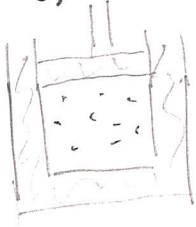
$$\begin{aligned} * p dp^{-1} &= \alpha dT \\ -p^{-1} dp &= \alpha dT \end{aligned}$$

$$dp = -p\alpha dT$$

$$\boxed{\Delta p = -p\alpha \Delta T}$$

Demagun sistema oreka termodinamikoan dugula, buruan lortutakoa.

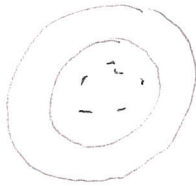
(1)



Ez-elastikoa

(Gas ideala

(2)



Elastikoa

Hegazkinera igotzen gara eta bat-batean sistema ateratzen dugu, presioa altuagoa duen tokia izanik. Ez da prozesu kuasiestatikoa

(1) kasuan espantsio askea gertatuko da. Berez, kanpo presioa dago finkatua, guk bolumen berria finkatzen dela irudikatuko dugu.



$$Q = \begin{matrix} \Delta u \\ 0 \\ 0 \end{matrix} - \begin{matrix} W \\ 0 \\ 0 \end{matrix}$$

(2) kasuan sistema elastikoa da, berez, lana egingo da sistemak aldatetaren aurka.



$$Q = \begin{matrix} \Delta u \\ 0 \\ 0 \end{matrix} - \begin{matrix} W \\ \neq \\ 0 \end{matrix}$$

$$\Delta u = W = W^{abd}$$



# ☐ Ariketak 4, 5. Gaiak: Termodinamikaren Lehen Printzipioa. Energia eta Gas Ideala.

## Sistema sinplea...Lehen Printzipioa eta...gas ideala.

Helburua : Ondorengo ariketetako helburua da Sistema sinplea gaian aztertutakoak lantzea eta horietaz jabetzea. Kontua da, gauzak egiten joateko, benetako sistema bat beharrezkoa dela. Hortaz, ariketak proposatuta daude gas ideala gaia aztertutakoan. Horrela, sistema jakina izango dugu esku artean, masa konstanteko sistema hidrostatiako jakina, bi askatasun-graduko baina ez: mekanikoa eta termikoa. Horiek egoera-ekuazio bana dute lotuta.

Honako hau da ariketak ebazteko estrategia:

### 🔗 Prozedura

1. Bildu enuntziatuak sistemari buruz ematen digun informazioa:
  - egoera-ekuazioak
  - koefiziente esperimentalak
  - prozesu bereziekin lotutako informazioa
2. Bildu sistemaren egoerekin lotutako informazioa:
  - hasierakoa, bukaerakoa, tartekoak
3. Bildu prozesuarekin lotutako informazioa:
  - baldintza esperimentalak
  - aldagaien batek konstante dirauen.
4. Aukeratu deskribapenerako aldagai independenteen sorta

### Kontuan izan

**Aldagaien batek konstante badirau, aukeratu aldagai independentetzat.** Horrek, prozesuarekin lotutako aldaketa infinitesimalaren adierazpena erraztuko: konstantea den aldagaiaren aldaketa diferentzialak ez du ekarpenik egingo eta integratu beharreko ekuazioa diferentzialak atal bakarra izango du.

### Kontuan izan

Konbinatu, prozesu jakinaren kasuan, egoera-ekuazioetan dagoen informazioa eta baldintza esperimentalek finkatzen dutena. Hau da, egoera-ekuazioak deskribatzen ditu sistemarekin lotuta dauden egoera posible denak. Prozesuak aukeratzeko dituzten baldintza diren horietatik (egoera-ekuazioak deskribatzen dituen horietatik) baldintza esperimental jakinak betetzen dituenak: idatzi informazio hori.

- Sistema: gas ideala
- Prozesua:  $T$  konstantea
- Egoera-ekuazio mekanikoa:  $pV = nRT$  ...baina  $T$  konstante denez,  $nRT$  ere bai.

Orduan, honako hau izango dugu:

$$pV = \text{konstante}$$

### ✍️ 1. Ariketa: Gas ideala, temperatura konstantean: prozesu isoterma

Bereizte-horma diatermiko inguraturiko gas ideala dugu esku artean;  $T_0$  temperaturako bero-iturriarekin ukipenean eta, berebat, hasierako  $p_i$  presioko presio-iturriarekin ukipenean. Presio-iturriaren presioa  $p_f$  balloraino kuasiestatiko aldatu da.

Lortu honako hauek:

1. egindako lana,
2. trukaturiko beroa
3. gasaren barne-energiaren aldaketa.

🔗 Emaizta

### ✍️ 2. Ariketa: Gas ideala, presio konstantean: prozesu isobarikoa

Pistoi batek,  $M$  masakoa eta  $s$  sekzioko horma diatermiko eta iragaztezin zilindro bertikal batean dagoena bera, 1 mol gas itxi du. Bero-iturrien segida infinituarekin ukipenean jarriz,  $T_1$ -etik  $T_2$ -ra pasarazi da gasaren tenperatura.

Lortu honako hauek:

1. Hasierako eta amaierako egoeren presioa eta bolumena,
2.  $Q$ ,  $W$  eta  $\Delta U$ .

Kontuan izan honako hauek:  $C_V$  eta  $C_p$  konstanteak direla, pistoiaren beste aldean hutsa dagoela eta, azkenik, grabitateak soilik duela eragina pistoiaren gainean.

✍ Eraitza

### ✍ 3. Ariketa: Gas ideala, bolumen konstantean: prozesu isokoroa

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

Lortu:

1. Botatako are kantitatea,
2.  $Q$ ,  $W$  eta  $\Delta U$ .

✍ Eraitza

### ✍ 4. Ariketa: Gas ideala, "entropia" konstantean: prozesu itzulgarria

Aurreko ariketako zilindroaren hormak adiabatikoak direla onartuko dugu, oraingo honetan, eta hasierako tenperatura,  $T_i$ .

Zenbateko masa kantitate gehitu behar diogu pistoiari kuasiestatiko, bukaerako tenperatura  $T_f = k T_i$  izateko?

Lortu:  $Q$ ,  $W$  eta  $\Delta U$ .

✍ Eraitza

=>

### ✍ 5. Ariketa: Gas ideala: kontuz!

Berogailu elektrikoaren bidez  $500 \text{ m}^3$ -ko ikasgelaren tenperatura  $10$  graduan jaso dugu. Ikasgelaren presioak konstante dirau, zabalik dagoen leiho bati esker. Aireak gas ideala dela onartuz, zenbatekoa izan da airearen barne-energiaren aldaketa?

✍ Eraitza

$\Delta U = 0$ . Egia esateko,  $dU = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

### ✍ 6. Ariketa: Gas ideala, indize politropikoa

Zein da prozesu politropiko baten malda  $p/V$  diagraman?

✍ Eraitza

Liburuan eta apunteetan eginda dagoen moduan, orokortuz, prozesu politropikoaren kasuan:  $\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$ .

## 7. Ariketa: Gas ideala eta hidrostatikaren ekuazioa

Airearen jokaera gas idelarena dela onartuz eta Hidrostatikaren Ekuaziotik abiatuz ( $dp = -\rho g dh$ ), lortu presioak altuerarekiko duen mendekotasuna.

### Emaita

Zenbait hipotesi egin behar da:

1. airearen masa molekularra ez dela altuerarekin aldatzen
2.  $g$ , grabitatea ez dela altuerarekin aldatzen
3. aztertuko den altueran tenperatura konstantea dela,  $T_{hb}$ , batezbesteko balioa

Honako hau da integratu beharrako ekuazio diferentziala:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{M_m g}{RT_{hb}} dh$$

## 8. Ariketa: Gas ideala: altimetroa

Fisikari mendizale batek honako altimetroa hau asmatu du:  $\gamma$  konstante adiabatikoko gas idealez beteriko goma elastikoz egindako esferatxo adiabatikoa. Nola erabil dezake asmakizuna?

### Emaita

Esaterako, bolatxo esferikoaren  $r$  erradioa neurtuz, honako hau da altueraren adierazpena,  $c = \frac{M_m g}{RT_{hb}}$  izanik:

$$h = \frac{3}{c} \gamma \ln\left(\frac{r_f}{r_i}\right)$$

## 9. Ariketa: Gas ideala, indize politropikoa

Har itzazu aintzakotzat zilindro baten barnean dauden gas ideal baten  $N$  molak. Gas idealaren  $C_V$  eta  $C_p$  bero-ahalmenak konstanteak dira. Hasierako egoeran, gasaren bolumena eta tenperatura  $V_i$  eta  $T_i$  dira, hurrenez hurren. Gasa kuasisetatikoki zabaldu da amaierako bolumena eta presioa  $V_f = kV_i$  eta  $p_f$  izan arte.

Lortu: 1. Indize politropikoa

1.  $\Delta U$ ,  $Q$  eta  $W$ .

### Emaita

$$j = \frac{\ln\left(\frac{nRT_i}{p_f V_i}\right)}{\ln k}$$

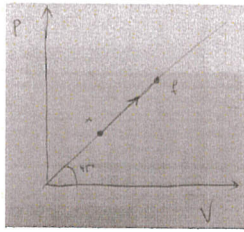
## 10. Ariketa: Gas ideal monoatomikoak eta diatomikoak (1)

Jarraitu al diezaioke gas ideal monoatomikoak irudian adierazi den prozesuari?

Eta gas ideal diatomikoak?

Baiezkoan, zein gasetan gertatuko da tenperatura-aldaketarik handiena? Zer gertatzen da  $U$  barne-energiarekin?

Onartu bi gas idealen mol kopuruak berdinak direla.



### ✍ Emaizta

Bai, jakina; eragin den prozesuak ez du ikusten gasetako partikula osatzaileen izaera bero-trukeei dagokionez, gutxienez. Gasak idealak izanik, bietan gertatzen da barne-energiaren aldaketa berbera forman; hots, adierazpena berbera da bietan aldaketa kalkulatzeko, honako hau:  $\Delta U = C_V \Delta T$ . Kontua da,  $C_V$  bana dutela gasek. Beste alde batetik,  $p/V$  diagramako puntuak bataren zein bestearen kasuan berberak direnez, egoerak berberak dira bietan. Hortaz, bi gasen hasierako eta bukaerako tenperaturak, bereziki, berdinak dira. Horren arabera, bietan  $\Delta T$  berbera neurtuko da.

## ✍ 11. Ariketa: Gas ideal monoatomikoak eta diatomikoak (2)

Monoatomikoa eta diatomikoa diren bi gas (ideal) desberdinak tenperaturaren eta bolumenaren balio berberen bidez ezaugarritu ditugu. Haien bolumenak hasierako balioaren erdira izan arte konprimitu ditugu adiabatikoki.

Zein dago tenperatura handiagoan?

### ✍ Emaizta

Bietan bukaerako tenperatura kalkulatzeko adierazpen berbera erabili behar da, honako hau:

$$T_f = T_i 2^{\gamma-1}$$

Tenperaturen balio erlatiboei dagokienez, hauxe kalkulatu daiteke, bolumenaren balioak dagoeneko ordezkaturat:

$$\frac{T_f^m}{T_f^d} = 2^{\frac{4}{3}} \approx 1.2$$

## ✍ 12. Ariketa: Gas erreala

Esku artean dugun gasaren barne-energiari dagokion adierazpena honako hau da:

$$U = aT + bp$$

adierazpen horretan,  $a$  eta  $b$  konstanteak dira. Kofiziente esperimentalak  $\alpha = \frac{1}{T}$  eta  $k_T = \frac{1}{p}$  badira, lortu  $C_p$  eta  $C_V$  bero-ahalmenak,  $a$ ,  $b$ ,  $p$  eta  $T$  parametroen funtzioan.

### ✍ Emaizta

1.  $C_p = a + k$
2.  $C_V = a + k - \frac{b+1}{k}$

## ✍ 13. Ariketa: Gas ideala

Esku artean ditugun gas idealaren 4 mol termikoki isolatuta dagoen zilindroan daude, 6 atm-n eta 27 °C-ko tenperaturan. Bat-batean, zilindroa itxi duen pistoia askatu da. Ondorioz, gasa 1 atm-ko kanpo-presioaren kontra zabaldu da. Gasak bete duen bolumena hirukoiztu da.

Lortu ondokoak:


1. bukaerako tenperatura
2. barne-energiaren aldaketa
3. trukaturako beroa eta egindako lana.


Laguntza : ( $C_V = \frac{3}{2}R$ )

termikoki isolatuta  $\Rightarrow$  horma adiabatikoa

 Emaizta

1. bukaerako temperatura:  $T_f = \frac{T_0}{2}$
2. barne-energiaren aldaketa:  $\Delta U = C_V \Delta T \Rightarrow \Delta U = C_V \frac{T_0}{2}$
3. trukaturako beroa eta egindako lana:  $Q = 0$ ,  $W \equiv W^{adibatiko} = \Delta U$

 Ebazpena

 14. Ariketa: Gas ideala: zikloak (1)

Gas ideal bati, 300 K-eko temperaturan dagoena eta 1 mol-ekoa bera, bolumena bikoiztu dion beroketa isobarikoa eragin diogu. Ondoren, hozketa isokoroaren bidez presioaren balioa hasierako presioaren erdira jaitsi dugu. Azkenik, hasierako egoerara eraman duen konpresio isoterma eragin dugu. Prozesu guztiak itzulgarriak dira.

1. Lortu  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta U$  (eta  $\Delta S$ ) azpi-prozesu guztietarako eta ziklo osorako.

 Emaizta

 15. Ariketa: Gas ideala

Esku artean duzun nitrogeno kantitatearen egoerari dagozkion ezaugarriak honako hauek dira:  $p_1 = 8 \text{ atm}$ ,  $V_1 = 3 \text{ l}$ ,  $T_1 = 25^\circ \text{ C}$ . Beste egoera batean aldiz, sistema ezaugarrituko duten aldagai termodinamikoak balioak hauek dira:  $V_2 = 4,5 \text{ l}$  eta  $p_2 = 6 \text{ atm}$ .

Lortu:

1. Gasak jasotako bero kantitatea, egoera batetik bestera joandakoan.
2. Zabaldukoan, gasak egindako lana.
3. Gasaren barne-energiaren aldaketa.

 Emaizta

 16. Ariketa: Gas ideala, zenbait ibilbideri segituz

Ebatz ezazu ariketa berbera, honako kasu hauetan:

1. Hasierako egoeratik amaierako egoerarako ibilbidea ABD denean.
2. Hasierako egoeratik amaierako egoerarako ibilbidea ACD denean.

Ibilbideak alboko irudian adierazi dira.

 Emaizta

 17. Ariketa: Gas ideala: zikloak (2)

Gas ideal baten 1 mol,  $p_0$  eta  $V_0$  balioetako egoeran dago eta honako ziklo honi segitzera behartu dugu:

1.  $2p_0$  presiorainoko prozesu isoterma.
2.  $2V_0$  bolumenerainoko prozesu isobarikoa.
3.  $p_0$  presiorainoko prozesu isokoroa.
4. Hasierako egoerara eramango duen prozesu isobaroa.

Irudikatu zikloa,  $p/V$  diagraman.

Lortu zikloaren etekina eta alderatu aipatu zikloko muga-tenperaturen artean arituko litzatekeen Carnot-en zikloari dagokionarekin.

$$(C_V = \frac{3}{2}R).$$

✍ Eraitza

### ✍ 18. Ariketa: Gas ideala

Makina termiko batek aldameneko irudiko zikloa bete du.

$C_V$  eta  $C_p$  bero-ahalmenak konstanteak direla onartuz, zenbatekoa da makinaren etekina?

Makinaren  $\mu$  etekina 1 izan liteke? Hartu kontuan  $m$  eta  $n \geq 1$  direla.

Arbitrarioak izan daitezke?

✍ Eraitza

### ✍ 19. Ariketa: Gas ideala: zikloak (3)

Gas ideal baten 1 mol ( $C_V = \frac{5}{2}R$ )  $0^\circ\text{C}$ -tik  $50^\circ\text{C}$ -ra isokoroki berotu da. Ondoren,  $100^\circ\text{C}$ -ra, isobarikoki berotu.

Espansioaren ondorioz temperatura  $75^\circ\text{C}$ -ra beheratu da. Azkenik, hasierako egoeraraino isobarikoki, hoztu. Ziklo osoan zehar sistemak 74,5 Kcal xurgatu ditu.

1. Lortu  $Q$ ,  $W$  eta  $\Delta U$  zikloaren prozesu guztietarako.
2. Zer motatako prozesua da hirugarrena?

✍ Eraitza

### ✍ 20. Ariketa: Gas ideala: zikloak (4)

Gas ideala ondoko zikloa betetzera behartu dugu:

1. konpresio isokoro itzulgarria,  $(p_1, V_1) \rightarrow (p_2, V_1)$ .
2. espansio adiabatiko itzulgarria,  $(p_2, V_1) \rightarrow (p_1, V_2)$ .
3. konpresio isobaro itzulgarria,  $(p_1, V_2) \rightarrow (p_1, V_1)$ .

Irudika ezazu zikloa  $p/V$  diagraman.

Demagun 1 mol dugula eta  $V_2 = 6$  l dela.

Lortu gasak emandako eta xurgatutako bero kantitateak eta zikloaren etekina.

Adierazi eraitza  $p_1$ ,  $V_1$  eta  $R$  parametroen funtzioan.

✍ Eraitza

### ✍ 21. Ariketa: Gas ideala: zikloak (5)

Gas ideal baten 1 mol-ek bi lerro isotermoz eta bi lerro isokoroz osatutako zikloa bete du. Gasaren bolumena  $V_1 = 3 \text{ m}^3$ -tik  $V_2 = 6 \text{ m}^3$ -ra aldatu da eta gasaren presioa  $p_1 = 1 \text{ m}^3 \text{ atm}$ -tik  $p_2 = 2 \text{ m}^3 \text{ atm}$ -ra aldatu da.

Alderatu sistemak kanporatu duen lana eta zikloan ageri diren muga-tenperaturen artean arituko litzatekeen Carnot-en zikloari dagokiona. Espansio isotermoan sistemaren bolumena bikoiztu da.

#### 4. GAIKO ARIKETAK

① Gas idealak

To kte

$$P_i \rightarrow P_f$$

Modu errazena:

$$\delta W = -p dV$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\text{T kte } dV = -\frac{nRT_0 dP}{P^2} \Rightarrow \delta W = \frac{nRT_0}{P} dP$$

$$PV = nRT, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -nRT \frac{1}{P^2}$$

Bero iturri batekin kontaktuan jartzean ez badigute ezer esan sistemak T kte }  $\Delta u = 0$  bero iturriaren tenperatura hasieratik

Gas idealen kasuan bakarrik  $\Delta u = 0!$

(a)  $\delta Q = du - \delta W = C_v dT + P dV = C_p dT - V dP$

$$Q = -V dP$$

$$W = \int_{P_i}^{P_f} \frac{nRT_0}{P} dP = nRT_0 \ln \frac{P_f}{P_i}$$

(b)  $\delta Q = du - \delta W$

$$Q = \Delta u - W = C_v \Delta T - nRT_0 \ln \frac{P_f}{P_i} = -nRT_0 \ln \frac{P_f}{P_i}$$

(c) Gas idealetan T ktean bada  $\Delta u = 0, \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = 0$  delako

② P kte  $\Rightarrow P = \frac{Mg}{S}$      $n = \text{kte}$      $PV = nRT$

$T_1$ -tik  $T_2$ -ra (Bero iturrien segida infinitua)

Gas idealak da

(a)  $P_i = P_f = \frac{Mg}{S}, \quad V_i = \frac{nRT_i}{P_i}, \quad V_f = \frac{nRT_f}{P_f}$

(b)  $\left[ Q = \int C_p dT \right]_P = C_p (T_2 - T_1)$

$$\Delta u = C_v (T_2 - T_1)$$

$\delta W \rightarrow \Delta W, W$   
 $\delta Q \rightarrow \Delta Q, Q \checkmark$

$$Q = \Delta u - W \Rightarrow W = \Delta u - Q = (T_2 - T_1)(C_v - C_p)$$

$$W = -nR(T_2 - T_1)$$

③  $V = kT$

Bolumena ez bada aldatzen sistemak ez du inoiz lanik egingo

$$W = -pdV = 0$$

$$\Delta U = \int C_v dT$$

$$Q = \Delta U = C_v \Delta T$$

dehenokoa erabil dezakegu  $Q = \left[ \int C_v dT \right]_V$

$\Delta U = \int C_v dT \Rightarrow$  gas idealetan beti

$Q = \left[ \int C_v dT \right]_V \Rightarrow$  Bolumena lde denean edozein sistema, gas ideala izan edo ez.

④  $Q = 0$  era kuasiestatikoan eramanango dugunez  $\Rightarrow \delta Q = 0$  ere

$$T_f = k T_i$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$$

$$PV^\gamma = kT$$

$$i(T_i, V_i, p_i)$$

$$f(T_f, V_f, p_f)$$

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma \Rightarrow \text{Bi ezerezagun, ez digu balio}$$

$$T_i p_i^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_f p_f^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = k T_i p_f^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$p_f = p_i k^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$$

$$V_f = \frac{nR(kT_i)}{p_i k^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}}$$

$$\Delta U = C_v T_i (k - 1)$$

$$Q = \Delta U - W \Rightarrow W = \Delta U = C_v T_i (k - 1)$$

$Q \uparrow = 0$

Ez dugu egoera ekuazio mekanikoa erabiliko. Plano bat da. Gok lesro konkretu bat behar dugun;  $PV^\gamma = C$

$$P(V) = \frac{kT}{V^\gamma} = \frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma}$$

$$\delta W = -p dV \Rightarrow \int \delta W = W = - \int_i^f P(V) \cdot dV$$

$$W = - \int_i^f \frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma} dV = -\gamma p_i V_i^\gamma \ln \frac{V_f}{V_i}$$



5.  $\begin{cases} P_{\text{ktea}} \\ V_{\text{ktea}} \end{cases} \Delta T \neq 0$   
 $dT \neq 0$

$\Delta U = \int C_v dT$  orain arte, nola da posible  
 $dT \neq 0$  baina  $dU = 0$  izatea?

$PV = nRT$

$\frac{PV}{R} = n \cdot T$

$d(PV) = d(nRT)$

$0 = Tdn + ndT$

bi aldaketak elkar konpentsatzen dute.

$dU = d(C_v T)$

$dU = d(C_v \cdot n \cdot T)$

$du = C_v (Tdn + ndT)$

$du = 0$

Masa ez denean kte  
 $U = C_v T$   
 $dU = C_v dT$   
 $du = d(C_v \cdot T)$



$\frac{dP}{dV} = -j \frac{P}{V}$

$PV^j = kte$

PT diagrama bertzelko egoera ekuazio mekanikoa erabili behariko gertuko

$P \cdot \left(\frac{nRT}{P}\right)^j = kte$

$P^{j-1} \cdot T^j = k' \Rightarrow \frac{dP}{dT}$

7.  $dP = -\rho g dh$

$\frac{dP}{P} = -\frac{\rho g}{P} dh$

$\frac{dP}{P} = -\frac{m g}{V P} dh$

$\frac{dP}{P} = -\frac{m g}{nRT} dh$

$\rho = \frac{nRT}{V}, \rho = \frac{m}{V}$

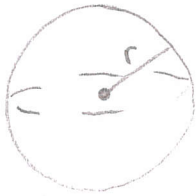
• masa molekularra ez da altxerarekiko aldatzen

• g ere ez edo bidez besteko bat oiderkatuz.

emaitza hau T kte-ko prozesu baten emaitza izango litzateke.

$P = C_1 e^{-\frac{m g}{nRT} h}$

8



Adiabatikoa:  $PV^\gamma = C$   $\rightarrow$  Prozesu kuasiestatikoa delako adierazpen hau erabil dezakegu gas ideala izanik

Aurretik lortutakoa  $\frac{dp}{P} = \frac{mg}{RT} dh$  dugu

$$P = P_0 e^{-ch} \quad ; \quad C = -\frac{mg}{RT}$$

karpoko }  $\rightarrow T_{bb}$  kontsideratuz konstantetzat hartuko dugu, n ere bai  
temperatura }

Baina gure balatxo berruko  $T \neq kT_e$

$$P_0 e^{-ch} \cdot V^\gamma = P_0 V_0^\gamma$$
$$\ln e^{-ch} + \ln V^\gamma = \ln V_0^\gamma$$

$$-ch = \ln \left( \frac{V_0}{V} \right)^\gamma$$

$$h = \frac{1}{c} \ln \left( \frac{V}{V_0} \right)^\gamma = \frac{\gamma}{c} \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)$$

9. Gas ideal



$i (V_i, P_i, T_i)$

$f (V_f, P_f, T_f)$

$E_z$  delagun prozesuari buruz ezer.

Prozesu politropikoa izanik:

$$P \cdot V^j = C$$

$$P_i = \frac{nRT_i}{V_i} \Rightarrow P_i V_i^j = \frac{nRT_i}{V_i} \cdot V_i^j = (nRT_i) V_i^{j-1} = C$$

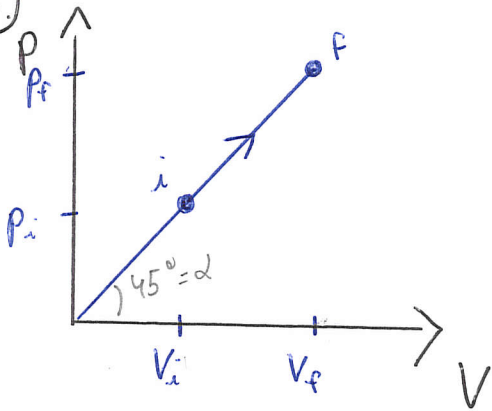
$$T_f = \frac{k V_f P_f}{nR} \quad P_f \cdot V_f^j = P_f \cdot k^j V_i^j = C$$

$$(nRT_i) V_i^{j-1} = P_f k^j V_i^j$$

$$\frac{nRT_i}{P_f V_i} = k^j \Rightarrow \ln \frac{nRT_i}{P_f V_i} = j \cdot \ln k$$

$$j = \frac{\ln \left( \frac{nRT_i}{P_f V_i} \right)}{\ln k}$$

10.



Bai, P eta V-ren arteko erlazioa ez dago gasa osatzen duten molekula izaeraren menpe.

Grafikotik :  $\frac{dP}{dV} = 1$

Gas idealaren egoera ekuazio mekanikoa :  $T = \frac{PV}{nR}$ , bi gasak mol kopuru

Gas idealaren ekuazio mekanikak ez ditu gasaren izaerari buruzko informazioa emango

bera dutela onartorik  $\Delta T = \frac{P_f V_f}{nR} - \frac{P_i V_i}{nR}$  bi kasotan

$$\Delta U = C_v \Delta T \begin{cases} \text{Gas monoatomikoetan } C_v = \frac{3}{2} nR & \Delta U_m = \frac{3}{2} nR \Delta T \\ \text{Gas diatomikoetan } C_v = \frac{5}{2} nR & \Delta U_d = \frac{5}{2} nR \Delta T \end{cases}$$

$$\Delta U_m = \frac{5}{3} \Delta U_d \Rightarrow \Delta U_m < \Delta U_d$$

11.

Prozesu adiabatikoak  $\delta Q = 0$

$$\delta Q = du - \delta W \Rightarrow du = \delta W$$

Gas monoatomiko eta diatomikoen artean dagoen desberdintasuna berabeharmentzat hartuz,  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

$$PV^\gamma = C$$

$$P_i = \frac{nRT_i}{V_i} \Rightarrow C = (nRT_i) V_i^{\gamma-1}$$

$$P(V) = \frac{(nRT_i) V_i^{\gamma-1}}{V^\gamma}$$

$$C_v dT = -P dV$$

$$C_v \Delta T = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{(nRT_i V_i^{\gamma-1})}{V^\gamma} dV$$

$$\frac{C_v \Delta T}{\gamma-1} = \frac{nRT_i V_i^{\gamma-1}}{\gamma-1} \left( \frac{V_i^{1-\gamma}}{2^{1-\gamma}} - V_i^{1-\gamma} \right)$$

$$\Delta T = \frac{nRT_i}{C_v(\gamma-1)} \left( \frac{1}{2^{1-\gamma}} - 1 \right)$$

Gas monoatomikoetan  $\gamma = \frac{5}{3} \quad C_v = \frac{3}{2} nR$

Gas diatomikoetan  $\gamma = \frac{7}{5} \quad C_v = \frac{5}{2} nR$

$$T_{fm} - T_i = \frac{nRT_i}{\frac{3}{2} nR \cdot \frac{2}{3}} \cdot \left( 2^{\frac{2}{3}} - 1 \right) = T_i \left( 2^{\frac{2}{3}} - 1 \right)$$

$$T_{fd} - T_i = \frac{nRT_i}{\frac{5}{2} nR \cdot \frac{5}{2}} \cdot \left( 2^{\frac{2}{5}} - 1 \right) = T_i \left( 2^{\frac{2}{5}} - 1 \right)$$

$$T_{fm} = T_i 2^{\frac{2}{3}}$$

$$T_{fd} = T_i 2^{\frac{2}{5}}$$

$$T_{fm} > T_{fd}$$

12.  $U = aT + bP$  ,  $\alpha = \frac{1}{T}$  ,  $k_T = \frac{1}{P}$        $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$      $k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

$C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P$        $C_v = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V$        $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{V}{T}$      $\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{V}{P}$

$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$        $\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$

$\frac{dV}{V} = \alpha dT - k_T dP = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$        $\left\{ \begin{aligned} \ln V &= \ln \left( \frac{T}{P} \right) + C \\ V &= \frac{CT}{P} \end{aligned} \right.$

$\delta Q = du + PdV$

$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial u}{\partial P} \right)_T dP = a dT + b dP$

$\delta Q = a dT + b dP + \frac{PV}{T} dT - V dP = \left( a + \frac{PV}{T} \right) dT + (b - V) dP$

$\div dT$  da ] P kte

$\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \left( a + \frac{PV}{T} \right) \left( \frac{dT}{dT} \right)_P + (b - V) \left( \frac{dP}{dT} \right)_P$

$C_p = a + \frac{PV}{T} = a + C$

Beste aldetik

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

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

$u(T, P(V)) = U(T, V) = aT + \frac{bCT}{V}$

Mayer-en erlaziotik C ateto:

$C_p - C_v = \frac{VT\alpha^2}{k_T}$

$C_p - \frac{bP}{T} = \frac{CT^2 P}{P T^2}$

$\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = a + \frac{bC}{V}$        $\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = C_v = a + \frac{bC}{V}$

$\left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = -\frac{bCT}{V^2}$        $C_v = a + \frac{bP}{T}$

15. Gas nitrogeno diatomikoa  $\left\{ \begin{array}{l} C_v = \frac{5}{2} nR \\ C_p = \frac{7}{2} nR \end{array} \right.$

Hastieran ( $P_1, V_1, T_1$ )

Bukaberan ( $P_2, V_2, T_2$ )

$$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} \neq T_1$$

Hiru aldagaiak aldatu direnez, prozesuari buruz ezter jakin gabe kalkulatu ahal deguna:

Berria eta lana ibilbidearen menpekako dira. Prozesua jakin gabe ezin da zehertu.

$$\Delta U = C_v \Delta T$$

$$\delta Q = dU + P \cdot dV$$

lan minimoa kalkulatuko dugu.

Adibidea: Hainbat sistema ditugu; zein da egoera korrelatiko atara daiten... lan maximoa

$T_4, m_4, C_4$

$T_6, C_6$

$T_5, C_5$

$T_1, m_1, C_1$

$T_3, C_3$

$T_2, m_2, C_2$

$$(1) \Delta S_u = 0$$

$$\Delta S_u = \sum_{i=1}^6 \Delta S_i \Rightarrow T^{\text{lg}} \text{ bertu}$$

$$(2) \Delta U = 0$$

$$Q = -W$$

$$Q = \sum_{i=1}^6 Q^i, \quad Q^i = \int_{T_i}^{T_f} m_i C_i dT$$

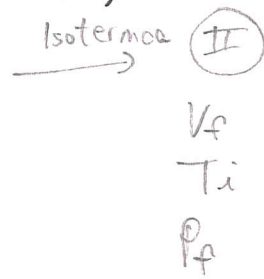
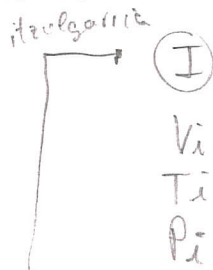
$$\text{if } Q = 0$$

15, 16

- Gas ideal baten zabalitze askea dugu. kalkulatu entropia (T<sub>0</sub>-ko bero iturri batekin kontaktuan)

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

Prozesu itzulezina



(T<sub>0</sub>-ko bero iturri batekin kontaktuan)

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

$$\delta Q = \Delta U + \int p dV$$

$$\Delta S = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{TV} dV = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\delta Q = \int p dV$$

Ez dago lotura mekanikorik ez termikorik, beraz, prozesu desberdinak aukera zitezke. Guk sinpleena hautatu dugu,  $\Delta U = 0$  lotuz.

- Bi gas ideal uahaste badiugu (lutsa egon beharrea, beste gas bat) bi espantsio aske ditugu  $\Delta S = 2nR \ln \frac{V_f}{V_i}$

- Beste gas bat izan beharrea, gas berdina badaugu, horma irekitzeran ez dago prozesurik  $\Delta S = 0$

- Egon daitezkeen gasen egoera mekanikoaren ekuazioa.

$$p(V - b) = RT$$

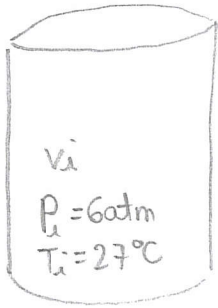
↑  
trinkia

$$pV = RT \Rightarrow \text{Gas ideala}$$

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \Rightarrow \text{Van der Waals}$$

13.

4 mol, Gas ideal, Gas monoatomik



adiabotikoa

$$V_i = \frac{nRT_i}{P_i}$$

$$PV^\gamma = C \neq C'$$

$$C = P_i V_i^\gamma$$

$$\gamma = \frac{5}{3}, P(V) = \frac{P_i V_i^{5/3}}{V^{5/3}}$$

$$i(V_i, P_i, T_i)$$

$$f(3V_i, P_f, T_f)$$

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

$$dU = \delta W$$

$$C_v dT = -p dV$$

$$C_v (T_f - T_i) = - \int_{V_i}^{3V_i} \frac{C}{V^\gamma} dV = -P_i V_i^{5/3} \int_{V_i}^{3V_i} V^{-5/3} dV$$

$$= + P_i V_i^{5/3} \left( + \frac{V^{-2/3}}{-2/3} \right) \Big|_{V_i}^{3V_i} = \frac{3}{2} P_i V_i^{5/3} \left( \frac{1}{3^{2/3}} - 1 \right) =$$

$$= \frac{3}{2} P_i V_i \left( \frac{1}{3^{2/3}} - 1 \right)$$

$$\frac{3}{2} nR (T_f - T_i) = \frac{3}{2} nR T_i \left( \frac{1}{3^{2/3}} - 1 \right)$$

$$T_f = \frac{T_i}{3^{2/3}} \approx \frac{T_i}{2}$$

$$3^{2/3} \approx 2$$

$$\Delta U = C_v \Delta T = -\frac{3}{4} nR T_i$$

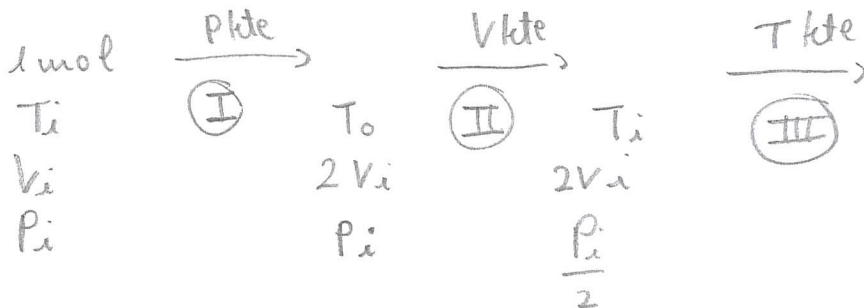
$$Q = 0$$

↑  
adiabotiko

$$W = \Delta U = -\frac{3}{4} nR T_i$$

14.

Gas ideal



$$T_o = \frac{2V_i P_i}{nR}$$

$$\textcircled{I} \delta Q = dU - \delta W \Rightarrow C_v \left( \frac{2V_i P_i}{nR} - T_i \right) = Q$$

$$W = \int \delta W = - \int_{V_i}^{2V_i} P dV = -P V_i$$

$$\Delta U = C_v (T_o - T_i) = C_v \left( \frac{2V_i P_i}{nR} - T_i \right)$$

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_o} \frac{C_v}{T} dT - \int \frac{P}{T} dV$$

$$\textcircled{\text{II}} \text{ vkte} \Rightarrow W = \int \delta W = 0$$

$$\delta Q = dU \Rightarrow Q = \int C_v dT = C_v \left( T_i - \frac{2V_i P_i}{nR} \right) = \Delta U$$

$$\textcircled{\text{III}} \text{ T kde} \Rightarrow dU = C_v dT \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\delta Q = -\delta W \quad W = \int \delta W = - \int_{2V_i}^{V_i} p dV = - \int_{2V_i}^{V_i} \frac{nRT_i}{V} dV = nRT_i \ln 2$$

$$Q = -nRT_i \ln 2$$

Ziklo osoa

$$W = - \underbrace{\frac{P_i V_i}{nRT_i}} + 0 + nRT_i \ln 2 = nRT_i (\ln 2 - 1) < 0$$

$$Q = C_v \left( \frac{2V_i P_i}{nR} - T_i \right) + C_v \left( T_i - \frac{2V_i P_i}{nR} \right) - nRT_i \ln 2 = -nRT_i \ln 2 < 0$$

$$\Delta U = C_v \left( \frac{2V_i P_i}{nR} - T_i \right) + C_v \left( T_i - \frac{2V_i P_i}{nR} \right) = 0$$

Emaitza guztiak logikoki dira  $\Delta U$  ez da ibilbidearen menpekia, hortaz, ziklo batean  $\Delta U = 0$ .

$Q < 0$  sistemak beroa galdu duelako prozesuan

$W < 0$  sistemak berak esin duelako lan



21. I Prozesu isokoroca  $(T_1, V_1, P_1) \longrightarrow (T_2, V_1, P_2)$

$$T_1 = \frac{V_1 P_1}{nR} = \frac{3}{nR}$$

$$W=0$$

$$T_2 = \frac{V_1 P_2}{nR} = \frac{12}{nR} \Rightarrow P_2 = 4 \text{ atm}$$

II Prozesu isoterma  $(T_2, V_1, P_2) \longrightarrow (T_2, V_2, P_3)$  <sup>2atm</sup>

$$W = -nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} = -12 \ln 2$$

$$T_2 = \frac{P_3 V_2}{nR} = \frac{12}{nR}$$

III Prozesu isokoroca  $(T_2, V_2, P_3) \longrightarrow (T_1, V_2, P_4)$

$$W=0$$

IV Prozesu isoterma  $(T_1, V_2, P_4) \longrightarrow (T_1, V_1, P_1)$

$$W = -nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} = +3 \ln 2$$

$$W = -12 \ln 2 + 3 \ln 2 = -9 \ln 2 < 0 \text{ <sup>estatu</sup> lana}$$

Carnot-en zikloa: bi leiru isoterma eta bi adiabatiko







## 6. Gaia: Bigarren Printzipioa, Ariketak

### Kualitatiboak

Datozen ariketak kuestioak dira, horrexegatik idendatu ditut *kualitatibo*. Bigarren printzipioarekin lotutako kontzeptuak menderatzea eta ondo erabiltzea dute helburu. Askotan, erea *artifizialean* emanda daude, antza, eta halaxe da, hain zuzen ere punturen bat edo beste azpimarratzeko, zehatz izan behar dela adierazteko eta ideak argi geratzeko. Nabaria izago da asko barianteak baino ez direla. Honelako kuestio teorikoak, normalean, egon daitezke azterketetan, eta aurreko urteetan egindako azterketatxoak dira, gehien bat.

Oso inportantea da ondo irakurtzea eta ariketa oso ona da erantzuna idaztea, eta idatzitako berrirakurtzea eta, askotan, lagungarri gerta daitekeen formularen bat edo beste erabiltzea eta idaztea.

Lehenaren erantzunak jarraian doaz, argi dera dadin nola eman behar diren erantzunak, ariketaren helburuarekin bat etortzeko.

### 1. Ariketa

#### 1. Sistemaren entropia-aldaketa nulua da prozesu adiabatikoetan.

Entropiaren kalkulua tartean dagoenean burura datorkigun adierazpena da entropiaren beraren **eragiketa-definizioa**, honako hau:  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ .

Baina, adierazpen hori ez da egokia dagoenetan idatzita: derrigorrean prozesuak *itzulgarri* izan behar du adierazpena erabili ahal izateko, beraz, honako hau da benetan idatzi beharko genukeena (gutxinienez, formalismoz aldatzen ez dugun bitartean...):  $dS = \frac{\delta Q_{IG}}{T}$ .

Hori horrela, eta enuntziatuak esan duenez, prozesua adiabatikoa dela, orduan, berehala idazten "dugu" honako hau:  $\delta Q_{IG} = 0$  (zein itzulezina balitz ere bai, jakina). Hortaz,  $dS = 0$ , eta erantzuna hau da (normalean ematen den erantzuna, nahiz eta egokia izan ez): sistemaren entropia-aldaketa nulua da prozesu adiabatikoetan.

Beste alde batetik honako hau ere kontuan hartu behar da: entropia, entropia-funtzioa, batukorra da, askatasun-graduetan (ekarpen bana egiten dute), azpi-sistemetan (sistema konposatuak aztertzen baditugu...azken finean, aurreko kontzeptu berbera da)...

Entropiaren kalkularen ikuspuntutik, beti azertu beharreko *sistema* unibertsoa da, hots, ingurunea gehi sistema termodinamikoa: biek hartzen dute parte edozein prozesutan, egotekotan behintzat. Hots, sistema termodinamikoak ingurunerik ez badauka, bera da unibertsoa. Enuntziatua berreskuratuz: prozesua adiabatikoa bada, sistemak ez du berorik trukutzen. Beraz, sistemak ez dauka

ingurune termikorik, behintzat *ikusten duen* ingurune termikorik. Hauxe da buruan izateko adierazpena:  $\Delta S_U = \Delta S_{sis} + \Delta S_{ing}$ . Sistemak ingurunea badauka, termikoa, prozesu adiabatikoa *unibertsoan gertatzen da*, eta sistemak beroa truka dezake, agian, era itzulgarrian (horrelakorik ez baita aipatzen). Beraz, sistemaren entropia-aldaketak ez du nulu izan behar. Ingurunerik gabeko kasuan eta itzulgarri izanik, bai.

Idea interesantea hauxe da: entropia aldatzeko modu asko dago. Izan ere, gehienetan, egoera-aldaketak, edozein egoera-aldaketak, entropia-aldaketa dakar, egoera-aldaketa oso berezia ez bada, behintzat, bat zeinean, azpi-prozesu infinitesimal orotan (*edozein aldiunetan esango genuke, baina ezin dugu denborak ez baitu parterik hartzen...*) sistemaren eta ingurunearen entropia-aldaketak elkar konpentsatzen duten, batura nulua eginez. Hori da prozesua (osoa, finitua), itzulgarria izatea, azpi-prozesu infinitesimal oro itzulgarri izateak zihurtatzen baitu oreka-egoeren artekoa izango dela eta energia-barreiatetik gabekoa eta, ondorioz, finitua ere bai. Baina kontuz, unibertsoaren ari baitgara, bestela ez dago konpentsatzerik.

Demagun aztertu beharreko sistema zilindro adiabatiko batean dugun gas idela dela eta era kuasiestatikoan konprimitzen dugula, zilindora ixten duen maruskadurarik gabeko pistoi adiabatiko idealari esker. Aldatzen al da sistemaren entropia? Trukatatu al du sistemak berorik?

*Espero dut argi geratu izana, nahiz eta egia izan daitekeen zenbait prozesu adiabatikotan sistemaren entropia-aldaketa nulua izatea, enuntziatua aipatutakoan eta aipatu den moduagatik hain zuzen ere, zehaztasunik gabe, ezin dela hori erantzun.*

*Horren antzera erantzun beharko da...gehienetan...konturatuko zarenez, esan bezala, beherago dauden enuntziatu batzuk lehenengo honen eta honekin lotutako ideien barianteak dira.*

- Sistemaren entropia-aldaketa positiboa da prozesu adiabatiko itzulezinetan. G
- Ingurunearen entropia-aldaketa positiboa da beti prozesu ez adiabatikoetan. G
- Lana ezin daiteke oso-osorik bero bihurtu. G
- Beroa ezin daiteke oso-osorik lan bihurtu, sistemaren egoera al dago gabe.

## 2. Ariketa

- Aztertu honako baieztapenak eta azaldu, ongi arrazonatuz (dena ondo azalduz), egia ala gezurra diren:
  - Baldin eta oreka-egoera batean dagoen sistema bati energia kantitate jakin bat ematen bazaio bero eran, sistemak beti lortzen du bukaerako oreka-egoera berbera.
  - Ezinezkoa da prozesu isoterma batean lana bero bihurtzea amaigabeko eran.
  - Prozesu isoentropikoak adiabatikoa dakar ondorioz, eta alderantziz.
  - $dS = \frac{1}{T} (C_V dT + p dV)$

## 3. Ariketa

1. Sistemaren entropia-aldaketa nulua da prozesu adiabatikoetan.

Beroa xurgatu  $\Rightarrow Q > 0$

2. Sistemaren entropia-aldaketa positiboa da prozesu adiabatiko itzulezinetan.
3. Ingurunearen entropia-aldaketa positiboa da beti, prozesu ez adiabatikoetan.
4. Lana ezin daiteke oso-osorik bero bihurtu.
5. Beroa ezin daiteke oso-osorik lan bihurtu.
6. Prozesu itzulgarri guztietan sistemaren entropia-aldaketa nulua da.
7. Prozesu adiabatikoari segitu dion sistemaren entropia-aldaketa nulua da.
- 7 $\Rightarrow$  8. Esku artean dugun sistemaren espantsio askean, tenperaturak konstante iraun du.
9. Esku artean duzun sistemak entropia jaso egingo du beroa xurgatuko badu soilik.
10. Esku artean duzun sistemak zikloa bete du, sistemaren eta ingurunearen entropia-aldaketak nuluak dira beti.  $\bar{E}$
11. Prozesu isoentropikoak adiabatikoa dakar ondorioz. Alderantzizkoa ere egia da.
12. Ba al dago jasotzerik edozein sistemaren entropia beste sistemetan inolako aldaketarik sorrarazi gabe?
13. Itxia den sistemaren kasuan, ez dago barne-loturarik aldatzerik zeinaren ondorioz sistemaren entropia txikiagotuko den.
14. Aztergai dugun sistema  $A$  egoeran dago. Sistema egon daitekeen  $B$  egoeraren entropia  $A$ -ri dagokionarena baino handiagoa da. Ondorioz:
  - sistema itxia bada,  $A$  ezin da  $B$ -tik lortu
  - sistema itxia bada, barne-loturen konbinazioen bat erabiliz,  $B$ -tik  $A$  lortu daiteke
  - sistema itxia ez bada, posiblea da  $B$ -tik  $A$  lortzea, egokia den kanpo-sistemaren bat akoplatuz
  - aurreko aukera guztiak egokiak dira
15. Esku artean dugun sistema  $A$  oreka-egoeratik  $B$  oreka-egoerara eraman dugu honako prozesu hauetan zehar:
  - adiabatiko itzulgarria + isobaro itzulgarria
  - isobaro itzulgarria + isotermino itzulgarria
  - adiabatiko itzulezinaArrazonatu zein prozesutan sistemaren entropia-aldaketa txikiena izan den.

#### 4. Ariketa

Aintzakotzat hartu ingurunearekin bero kantitaterik trukatu gabe gertatu den prozesua. Ageral daiteke unibertsoaren entropia-aldaketarik? Aipatu bi adibide.

#### 5. Ariketa

Horma finko, adiabatiko eta iragazkorreko sistemak prozesu itzulezinari segitu dio, zeinak sistemaren entropia txikiagotu duen.

#### 6. Ariketa

Justifikatu ondoko baieztapenak:

1. Prozesu itzulgarri guztietan sistemaren entropia-aldaketa nulua da.
2. Prozesu adiabatikoari segitu dion sistemaren entropia-aldaketa nulua da.
3. Esku artean dugun sistemaren espantsio askean, tenperaturak konstante iraun du.

## Motorrak eta hozkailuak

### 8. Ariketa

Gas ideal baten 1 mol-i bolumena bizkoiztu dion espantsio isotermino itzulezina eragin diogu. Bero-iturriaren tenperatura 300 K da eta prozesuaren ondorioz egindako lana, 3000 joule. Aipatutakoa ba al da *Entropia-emendioaren printzipioarekin* bateragarria?

### 9. Ariketa

**Carnot-en motorra** Posiblea al da *Carnot*-en makina bat motor termiko moduan dabilenean, bero-iturri berotik 100 joule xurgatzea eta bero-iturri hotzari 600 joule ematea eta, aldi berean, hozkailu moduan dabilenean, bero-iturri hotzetik 600 joule xurgatzea eta bero-iturri beroan 900 joule uztea?

### 10. Ariketa

**Carnot-en motorra** Esku artean dugun *Carnot*-en motorrak bete duen zikloan 100 J hartu du, goi-tenperaturan dagoen bero-iturritik eta 20 J utzi, 200 K-ean dagoen bero-iturrian, behe-tenperaturan dagoenean, hain zuzen ere.

- Zenbateko presioa erakutsiko du gas-termometroak goi-tenperaturan dagoen bero-iturriarekin ukipenean jarriz gero?
- Zenbat lan egin behar da hozkailu moduan aritu dadin?

*Carnot*-en motorra oso motor inportantea da, ez aplikagarritasunagatik, baizik eta teknikoki eta kontzeptualki.

Lehenik eta behin motor itzulgarria da, beraz, hozkailu moduan erabil daiteke baita ere, buelta eman diezaiogulako. Zikloa osatzen lau azpiprosesu dira: bi adibatiko itzulgarri eta bi isotermiko itzulgarri. Prozesu adiabatikoetan sistemak ez du berori trukutzen; bero-trukea prozesu isotermikoetan gertatzen da. Prozesu isotermikoak direnez, bero-iturriekin ukipen termikoan gertatzen diren prozesuak dira eta bi baino ez daude. Frogatu dugu, motorraren errendimenduak bi tenperaturen funtzioa baino ez dela: berdin dio zer sistema dagoen zikloki bueltaka eboluzionatzen, malgukia dela, sistema magnetikoa, elektrikoa, gas ideal...edozein kasutan  $T_1$  eta  $T_2$  finkatutakoan, errendimendua beti da  $\mu_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$  ( $T_1 > T_2$ ). Hori frogatu da  $T/S$  diagrama erabilita *Carnot*-en zikloa adierazteko, zeinean zikloaren adierazpena unibertzala den, hots, diagrama horretan ez da sistemari buruzko informaziorik agertzen, zikloari buruzkoa baino ez. Zergatik da hori? Prozesu isotermikoak kanpoko bero-iturriek (inguruneak) finkatzen dituzteelako, sistemak berak ezin du ezer egin. Prozesu adiabatikoak, aldiz, sistemaren arabekoak dira, sistemen ezaugarriek (askatasun-graduek) "eramango dute" sistema finkatutako tenperatura batetik bestera (bi noranzkoetan, jakina), era berezian. Baina, hauxe da gakoa: prozesu horiek ez dute parterik hartzen errendimenduaren kalkuluan, horietan berorik trukutzen ez baita (trukaturako beroak erabili behar dira edozein motorraren errendimendua kalkulatzeko  $\mu_m = \frac{|W|}{|Q_{\downarrow}|} = \frac{|Q_{\downarrow} - Q_{\uparrow}|}{|Q_{\downarrow}|}$ ). Beraz, modu horretan kentzen ditugu sistemaren ezaugarriak errendimenduaren adierazpenetik: prozesuak itzulgarriak izanik  $\delta Q = TdS$  idatz



daiteke eta  $T$  finkoa denez, isotermikoetan,  $Q = T\Delta S$ . Hau da,  $S$  eta  $T$  dira aldagai naturalak *Carnot-en* zikloa adierazteko, horixe da ondorioa. Beste edozein diagramatan (lehenik, sistema motaren arabera, jakina) prozesu adiabatikoa ( $U/T, V/T, \dots$ ) edo isotermikoa ( $S/V$ ) ez dira aldagai naturalak erabiliz adieraziko eta, beraz, sistemaren ezaugarriak agertaraziko ditugu horien adierazpen grafikoetan. Jakina,

### 11. Ariketa

Demagun esku artean *Carnot-en* motorra duzula, zeinean gas ideala dagoen.

1. Adieraz ezazu grafikoki ziklo bakoitzean gasak beteko duen ibilbidea honako diagrama hauetan:  $T/S, U/T, S/V$ .
2. Lortu etekina kasu bakoitzean.

### 12. Ariketa

**Makina termiko orokorra, ez da *Carnot-en* motorra** Motor bat  $127^\circ\text{C}$ -ko eta  $27^\circ\text{C}$ -ko tenperaturetako bero-iturrien artean aritu da. Lehenengo bero-iturritik  $3200\text{ J}$  xurgatu du motorrak eta bigarren bero-iturriari  $2800\text{ J}$  eman dio. Horrelako motorra existitu al daiteke? *Carnot-en* motorra al da?

## Entropiaren kalkulua

Hurrengo ariketetako helburua da entropia-aldaketa kalkulatzeko, zenbait sistematan eta zenbait baldintza esperimentaletan. Hori lortzeko, oraindik eskua artean bi tresna baino ez daukazu (formalismoa aldatu arte): entropiaren eragiketa-definizioa ( $dS = \frac{\delta Q_{\text{ic}}}{T}$ ) eta lehenengo printzipioaren adierazpena,  $\delta Q = dU - \delta W$  (adierazpen horrek deskribatzen duen prozesua, adierazpena bera eraiki den modua kontuan hartuta, itzulgarria izanik). Hauxe da, beraz, biak aintzakotzat hartuz, eragingarria den tresna bakarra entropia-aldaketa kalkulatzeko:

$$dS = \frac{1}{T} (dU - \delta W)$$

Prozesua itzulgarria bada, prozesua bera erabil daiteke entropia-aldaketa kalkulatzeko.

Prozesua itzulezina bada, ordea, itzulgarri bat erabiliz ordezkatu behar dugu.

Ordezkatzek esan nahi du eskua sartu behar dela eta unibertsoa, aldatu: dagoeneko aztertuko duguna prozesua ezberdina izango da enuntziatu-arekiko alderatuta. Baina, *prozesu itzulgarri ordezkari berezia* aukeratuko dugu: enuntziatuko hasierako eta bukaerako oreka-egoera berberak lotzen dituen. Besterik ez dugu behar. Entropia existitzen den funtzioa da; matematikoki diferentzial zehatz baten bidez adierazten da, hots, funtzio matematikoa da. Fisikoki, aldagai termodinamikoaren funtzioa izango da. Entropiak sistemaren propietate

bat adierazten du: badago esatea *hauxe da sistemaren entropia*. Hortaz, entropia-aldaketak ez dauka prozesua gertatu den ibilbidearekiko mendekotasunik, hasierako eta bukaerako egoeren mendekoa baino ez da haren balioa.

Zer prozesu ordezkari aukeratuko dugu? edozein, gure esku dago; baina, onena da *egokiena* aukeratzea.

Zein izango da egokiena? Baldintza esperimentalek gomendatzen dutena. Gomendioa guk geuk ondorioztatuko dugu, jakina. Batetik, hasierako eta bukaerako oreka-egoerak ezagututa eta, bestetik, sistemari buruzko informazioa ezagututa, egoera-ekuazioen bidez, gehienetan. Batzuetan, koefiziente esperimentalak ezagut ditzakegu. Horrelako kasuek lan apurtxo bat gehiago exigituko dute. Gogoratu egoera-ekuazioaren deribatuak direla koefiziente esperimentalak, beraz, egoera-ekuazioa berreskuratzeko, integrazio bat egin behar da: horixe da hain zuzen lan gehigarria. Informazio honen guztiaren bidez aukeratuko dugu prozesu ordezkaria eta hori adierazteko egokien diren aldagai termodinamiko independenteak, horien funtzioan lehenengo printzipioaren adierazpen diferentziala idazteko.

Laburbilduz:

Bereizi prozesua *itzulgarria* ala *itzulezina* den.

- *Itzulgarria* denean: prozesua bera erabil daiteke, horretan kalkulatzeko sitemak trukutzen duen beroa
  1. ezaugarritu erabat hasierako eta bukaerako egoerak sistemari buruzko informazioa erabili:
    - egoera-ekuzioak edo
    - koefiziente esperimentalak edo
    - biak...
  2. aukeratu aldagai termodinamiko independente egokiak
    - aurreko urratseko informazioa erabiliz
    - prozesuari buruzko informazioa erabiliz
  3. eraiki  $\delta Q = dU - \delta W$
  4. zatitu aurreko adierazpena  $T$  erabiliz
  5. integratu hasierako eta bukaerako egoeren artean
- *Itzulezina* denean: prozesua bera *ezin* da erabili, horretan kalkulatzeko sitemak trukutzen duen beroa
  1. ezaugarritu erabat hasierako eta bukaerako egoerak sistemari buruzko informazioa erabili:
    - egoera-ekuzioak edo
    - koefiziente esperimentalak edo
    - biak...
  2. aukeratu *prozesu itzulgarri ordezkari berezia* prozesua dagoeneko itzulgarri denez, aurreko atalekoa...
    2. aukeratu aldagai termodinamiko independente egokiak
      - aurreko urratseko informazioa erabiliz
      - prozesuari buruzko informazioa erabiliz

1. Eskuineko guneko gasaren entropia-aldaketa eta barne-energiaren aldaketa.
2. Ezkerreko gasaren entropia-aldaketa, barne-energiaren aldaketa eta xurgatu duen beroa.

## 16. Ariketa

*van der Waals-en gas bana bi guneeetan...* Esku artean dugun sistema irudian ageri dena da: horma guztiak adiabatikoak, higiezinak eta iragaztezinak dituen zilindroa, ezkerrekoa izan ezik, diatermanoa bera. Irudian ikus daitekeenez, zilindroaren barnean, higikorra, adiabatikoa eta iragaztezina den pistoia dago. Pistoia banatu dituen zilindroaren bi guneei *van der Waals-en* gasaren mol bana dute. Ezkerreko aldean dagoen gasari beroa eman zaio, era kuasiestatikoan, bukaerako tenperatura eta bolumena  $T_2$  eta  $\frac{3v_0}{2}$ , hurrenez hurren, izan arte. Gasaren  $C_V$  eta  $C_p$  bero-ahalmenak ezagunak dira eta ez dute tenperaturarekiko mendekotasunik.

Hasierako egoera ondoko hau da:

Eskuineko gunea:  $v_0$ . Ezkerreko gunea:  $T_0, v_0, p_0$

Lortu:

1. guneei bietako gasaren entropia-aldaketa, 1. ezkerreko aldeko gasaren barne-energiaren aldaketa, 1. horrek jaso duen bero kantitatea eta egindako lana.
2. guneei batean gas ideala eta bestean *van der Waals-en* gasa...

## 16'. Ariketa, 16". Ariketa...

### 17. Ariketa

Esku artean gas ideal baten 1 mol-eko lagina dugu. 25 °C-an dagoen bero-iturriarekin ukipean dagoela, 100 atm-tik 1 atm-rako espantsioa eragin diogu laginari.

Lortu unibertsoaren entropia-aldaketa honako bi kasu hauetan:

1. Lanik egin ez bada.
2. Egindako lana 2980 joule izan bada.

## 18. Ariketa

Bereizte-horma diatermoak eta higikorrak  $V_A$  eta  $V_B$  hasierako bolumeneko bi guneei banatu ditu. Guneei gas ideal baten mol bana dute eta hasierako egoera berean daude:  $T$  tenperaturako egoera termikoan.

Frogatu, bukaerako oreka-egoera lortutakoan, guneei (sistema konposatu moduan) dagokien entropia-aldaketa ondoko hau dela:

$$\Delta S = R \ln \left\{ \frac{(V_A + V_B)^2}{4V_A V_B} \right\}$$

## 19. Ariketa

10 eta 15 l-ko gordailuak finkoa, adiabatikoa eta iragaztezina den hormak banandu ditu. Lehenengo gunean  $\text{SO}_2$  gasa sartu dugu: 288 K-ean eta 2 atm-n. Bigarrean,  $\text{NO}$  gasa; kasu honetan, 300 K-ean eta 1 atm-n.

3. eraiki  $\delta Q = dU - \delta W$
4. zatitu aurreko adierazpena  $T$  erabiliz
5. integratu hasierako eta bukaerako egoeren artean

### 13. Ariketa

Aztertu beharreko gas ideala bero-iturriarekin ukipenean dago eta  $2p_0$  hasierako presiotik  $p_0$  bukaerako presioraino espantsionatu da.

Lortu gasaren, bero-iturriaren eta unibertsoaren entropia-aldaketak, hanako bi kasu hauetan:

1. espantsioa bat-batekoa bada
2. espantsio itzulgarrian.

### 14. Ariketa

Gas ideal monoatomiko baten  $n$  molei konpresio kuasiestaikoa eragin diegu,  $m$  masako likidoarekin ukipen diatermikoan daudela. Horrela, gasaren tenperatura aldatu da. Likidoaren presioak konstante iraungo du eta bere bero-ahalmena  $c_{pl}$  da. Gasaren hasierako eta bukaerako bolumenak  $V_A$  eta  $V_B$  dira, hurrenez hurren; eta gasaren eta likidoaren hasierako eta bukaerako tenperaturak  $T_A$  eta  $T_B$ . Lortu honako hauek:

1. Likidoak xurgatu duen beroa.
2. Gasaren entropia-aldaketa eta barne-energiaren aldaketa.
3. Gasak egindako lana.
4. Frogatu  $A \rightarrow B$  prozesuak honako ekuazio honi segitzen diola:  $TV^{a-1} = C$
5. Lortu  $a$  konstantearen balioa eta, berebat, lortu  $a$  konstantearen limitea honako bi kasu hauetan:

- $mc_{pl} \rightarrow 0$
- $mc_{pl} \rightarrow \infty$

Zer motatako transformazio izango da prozesua bi kasu limiteetan?

**Hurrengo ariketak dira ariketa beraren 2 aldaera.**

### 15. Ariketa

**gas ia-ia ideal bana guneeetan...** Horma adiabatiko higikorrek bi zatitan banatu du esku artean dugun zilindroa. Zilindroko ezkerreko gunea horma diatermanoz inguratuta dago eta eskuinekoa, aldiz, horma adiabatikoz. Gune bakoitzean  $C_V$  konstanteko eta ondoko egoera-ekuazioari segitu dion gasaren mol bakarra dago:

$$p(V - b) = RT$$

adierazpen horretan  $b$  konstantea da. Hasiera batean, guneeetako bi gasen hasierako egoera berbera da:  $(p_0, T_0)$ . Ezkerreko guneari beroa eman zaio, era kuasiestatikoan, bere presioa  $2p_0$  izan arte.

Lortu:

1. Diatermano eta higikor bihurtu dugu bereizte-horma. Lortu sistema osoari dagokion entropia-aldaketa.
2. Hasierako baldintzetatik abiatuz, bereizte-horma bat-batean kendu dugu. Lortu sistema osoari dagokion entropia-aldaketa.
3. Gordailuetako gasak berdinak izanik, nola aldatuko lirateke aurreko emaitzak?

## 20. Ariketa

**Edozein sistema mota erabil daiteke makina termikoan: zizklikoki dabilen sistema elastikoa** Esku artean dugun hari elastikoa  $1,5L_0$  luzera lortu arte luzatu dugu, era itzulgarrian.  $L_0$  da hasierako luzera. Inguruneko tenperatura  $27^\circ \text{C}$  da eta, aipatutako prozesuan, hariak  $1000 \text{ J}$  xurgatu du, ingurunetik. Luzapenaren ondoren, hari elastikoa askatu dugu eta hasierako luzera berreskuratu du, era itzulgarrian. Azken prozesu horretan  $2600 \text{ J}$ -ko lana egin du sistemak.

Lortu honako hauek:

1. Hariaren entropia-aldaketa, luzatutakoan.
2. Hariaren entropia-aldaketa, bigarren prozesuaren ondorioz.
3. Unibertsoaren entropia-aldaketa, bi prozesuen ondorioz.
4. Luzapenean egindako lana.

## 21. Ariketa

Aztertu beharreko gas erreala era askean espantsionatu da,  $T = 300 \text{ K}$ -eko bero-iturriarekin ukipen termikoan. Prozesu horretan xurgatu duen beroa da  $Q = 50 \text{ J}$ . Lehenengo prozesu horren ondoren, gasa konprimitu dugu, era isoterma itzulgarrian; hasierako egoera berreskuratu arte. Bigarren prozesu horretan, gasak  $300 \text{ J}$  kanporatu du.

Lortu honako hauek:

1. Gasaren entropia-aldaketa, lehenengo prozesuan.
2. Gasak egindako lana, bigarren prozesuan.

## Lan Maximoa

### 22. Ariketa

Meteorito batek,  $4 \times 10^4$  tonakoa bera, Lurraren kontra jo du eta Lurraren gainazalean geratu da.

Lortu: meteoritotik atera daitekeen lan maximoa, eguratsaren tenperatura  $30^\circ \text{C}$  bada, meteoritoaren tenperatura  $2000^\circ \text{C}$  dela jakinik, eta bere bero-ahalmen espezifikoa (presioa konstantea denean) honako hau dela jakinik:  $c_p = 0.42 + 4.2 \times 10^{-5} T$  ( $\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ ).

### 23. Ariketa

1. A sistema,  $C$  bero-ahalmekoa bera,  $T_2$  tenperaturan dago. Makina termiko idealaren bidez ingurunearekin ukipenean ezarri da; ingurunearen tenperatura  $T_1 > T_2$  da.

Lortu sistematik atera daitekeen  $W$  lan maximoa.

2. Ondoren,  $W$  lana A sistema berotzeko erabiliko da. Frogatu sistemak lor dezakeen  $T_3$  temperaturarik altuena  $W$  lan maximoarekin ondoko adierazpenaren bidez erlazionaturik dagoela:

$$T_3 - T_2 \left[ 1 + \ln \left( \frac{T_3}{T_2} \right) \right] = \frac{W}{C}$$

#### 24. Ariketa

Ondokoak dira aztertu beharreko bi sistemen bero-ahalmenak:  $C_A = 64 \text{ cal/K}^{-1}$  eta  $C_B = 93.5 \text{ cal/K}^{-1}$ . Sistemen hasierako temperaturak  $T_A$  eta  $T_B$  dira, hurrenez hurren. Ukipen diatermanoan jarritz, sistema konposatua eratu da.

Lortu bukaerako temperatura hanoako kasuetan:

1. Ukipena era itzulezian gertatu da.
2. Ukipena era itzulgarrian gertatu da eta atera daitekeen lan maximoa.

#### 25. Ariketa

Esku artean dugun sistemari esleitu zaion egoera-ekuazioa ondokoa da:

$$pV = RT + Cp^2$$

Hau da sistemaren hasierako egoera: (600 K, 100 atm).

300 K-ean dagoen bero-iturria erabilgarria da eta sistemaren bukaerako egoera honako hau: (300 K, 1 atm).

Lortu:

1. Prozesuaren ondoriozko sistemaren entropia-aldaketa eta barne-energiaren aldaketa. 1. Egoera biak lotzean atera daitekeen lan maximoa.
2. Sistemaren  $c_p$  bero-ahalmena  $3R$  da.

#### 26. Ariketa

Berdinak diren bi sistemen bero-ahalmenek honako ekuazioari segitu diote:  $C = 2BT$ , non  $B = 2 \cdot 10^{-2} \text{ J/K}^2$  den.

Sistemen temperaturak 200 K eta 400 K dira, hurrenez hurren. Ukipen diatermikoan ezarriz gero, lortu unibertsoaren entropia-aldaketa eta lan maximoa.

#### 27. Ariketa

Esku artean  $C_V$  bero-ahalmeneko  $N$  sistema berdin ditugu; beren temperaturak  $\{T_1, T_2, \dots, T_N\}$  dira.

1. Besterik gabe, elkarren arteko ukipen termikoan jarri dira. Zenbatekoa da trukatu duten bero kantitate osoa?
2. Demagun, ondoren,  $T_0$  temperaturan dagoen bero-iturria erabilgarri dela eta horrekin ukipen termikoan jarri direla sistemak.

- Zenbatekoa da horrelako egoeratik atera daitekeen lan maximoa?
- Jakina, lortu sistemen bukaerako oreka-egoera termikoa, arestian aipatutako bi kasuetan.

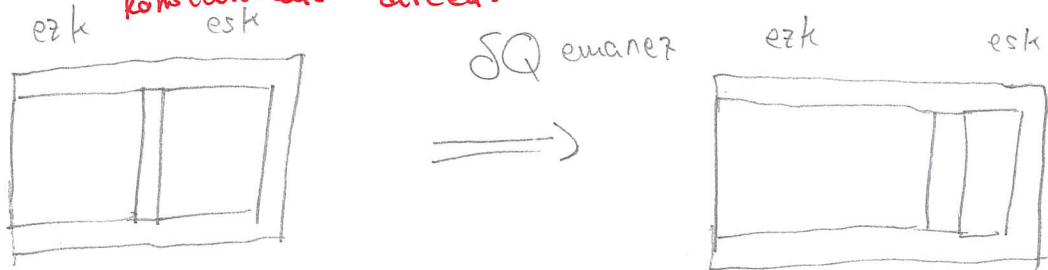




# BESTE ARIKETA SORTA :

15.

$C_p$  eta  $C_v$  -ri buruz ez digute ezer esaten, beraz, hipotesi bezela erabiltzen dugun eragunak direla eta konstanteak direla.



$(P_0, T_0, V_0)$   $(P_0, T_0, V_0)$

$(2P_0, \dots)$   $(2P_0, \dots)$

Sistema osoa  $2V_0$  kete,  $dV=0$

$V$  ordenkatu, gero ordenkatu

\* Bat  $2P_0$  baxago bestea ere bai; egoera mekaniko berean egon behar dute

Egoera ekuazio mekanikoa:

$P(V-b) = RT$

$(V-b) = \frac{RT}{P}$

$V = \frac{RT}{P} + b$

$Q^{osoa} = \Delta U^{osoa} - W^{osoa}$

$Q^{ezk} + Q^{esk} = (\Delta U^{ezk} + \Delta U^{esk}) - (W^{ezk} + W^{esk})$

$\Delta S^{esk} = 0$

$W^{ezk} = -W^{esk}$

$Q^{ezk} = \Delta U^{ezk} + \Delta U^{esk}$

\* Gas idealak ez denez  $\Delta U \neq \int C_v dT$  baliteke

Prozesuari buruzko informazioa jakinda, prozesu adiabatiko itzulgarri dagoen ekuazioa kalkulatzeko: (adib.  $PV = \frac{RT}{\alpha}$  gas idealen)

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

$\delta Q = C_v dT + \frac{C_p - C_v}{V \alpha} dV$

\*  $C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} = R$

Meyer-en erlazioa

$\delta Q = C_v dT + P dV$

$\kappa_T = \frac{1}{V} \frac{RT}{P^2}$

$(T, P)$

$\delta Q = C_p dT + \frac{RT}{\alpha} (C_v - C_p) dP$

$\alpha = \frac{1}{V} \frac{R}{P}$

$\delta Q = C_p dT - \frac{RT}{P} dP$

$$\delta Q = 0 \Rightarrow \frac{C_p dT = \frac{RT}{P} dP}{C_v dT = -P dV} \Rightarrow \gamma = -\frac{RT}{P^2} \frac{dP}{dV} \quad * T = \frac{P}{R} (V-b)$$

$$\gamma = -\frac{(V-b)}{P} \frac{dP}{dV}$$

$$\frac{\gamma}{(V-b)} dV = -\frac{dP}{P}$$

$$\ln(V-b)^\gamma + C' = -\ln P$$

$$C' e^{\ln(V-b)^\gamma} = e^{\ln \frac{1}{P}}$$

$$C'(V-b)^\gamma = \frac{1}{P} \Rightarrow \boxed{P(V-b)^\gamma = C'}$$

Beste modo bat:

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

$$\delta Q = 0 \Rightarrow 0 = C_v dT + P dV$$

$$0 = C_v dT + \frac{RT}{V-b} dV$$

$$-\frac{C_v}{RT} dT = \frac{dV}{V-b} \Rightarrow -\frac{C_v}{R} \ln(T) + C' = \ln(V-b)$$

$$C' = (V-b) T^{\frac{C_v}{R}}$$

Ekuazio hau moldatu  
P eta V-ren funtzioan  
jarri eta berdina lortu  
dezakegu.

$$(V_f - b) = (V_0 - b) 2^{-\frac{1}{\delta}}$$

↑  
estabilan

$$\Delta U^{esk} = C_v \Delta T_{esk}$$

Temperaturak egoera ekuazio

$$\Delta U^{ezk} = C_v \Delta T_{ezk}$$

mekanikatik lotu,

$$\Delta S^{esk} = 0$$

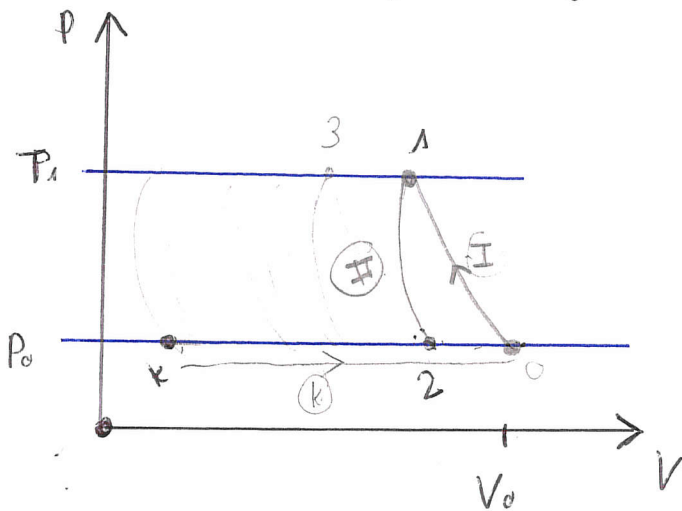
$$\Delta S^{etz} = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \left( \frac{du - \delta W}{T} \right) =$$

$$= \int \frac{C_v}{T} dT + \int \frac{R}{V-b} dV = C_v \ln \frac{T_{fezk}}{T_0} +$$

$$+ R \ln \frac{V_{fezk} - b}{V_0 - b}$$

$$\Delta S^{ing} = -\Delta S^{etz}$$

Beste bat: Gas idealak duen hasierako egoeran ( $P_0, V_0, T_0$ )  
 Isotermikoki ( $P_1, V_1, T_0$ ) ra eramain duen.  
 Ondoren, adiabatikoki utzi duen zabalitzen (modu  
 itzulgarrian gurtia) hasierako presiora iritsi arte.



Prozesua hainbat alditan  
 errepikatu da.  $k$  puntuan  
 zein da  $T_H$ -ren belioa?  
 Nola aldatzen da barne-energiak  
 $k$ -ra iritsi arte?

Gas idealaren egoera ekuazio mekanikoa:  $PV = nRT$

1. puntuan bolumentea:  $P_1 \cdot V_1 = nRT_0$   
 $V_1 = \frac{nRT_0}{P_1}$

2. puntura adiabatikoki  $PV^\gamma = C$   
 $P_1 V_1^\gamma = P_0 V_2^\gamma$   $V_2 = \frac{nRT_2}{P_0}$   
 $P_1 (nR)^\gamma T_0^\gamma = P_0 (nR)^\gamma T_2^\gamma$   
 $T_2 = \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_0$

3. puntura  $P_1 V_3 = nRT_1$   
 $V_3 = \frac{nR}{P_1} \cdot T_0 \cdot \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$   $V_4 = \frac{nRT_4}{P_0}$

4. puntura  $P_1 \cdot T_0^\gamma \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = P_0 \cdot T_4^\gamma$   
 $\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{2(1-\gamma)}{\gamma}} \cdot T_0 = T_4$

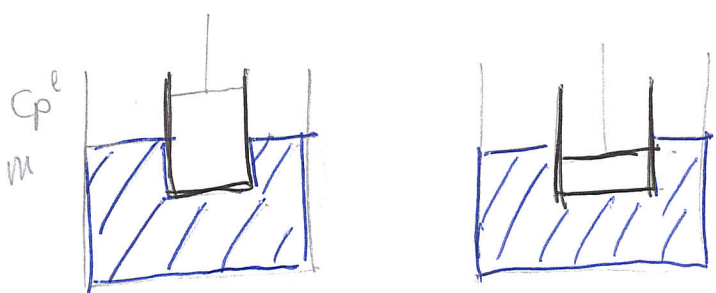
Egoera funtzioa denetzer, zirklo osoan  $\Delta U = 0$

$$T_k = T_0 \cdot \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{k(1-\gamma)}{2\gamma}}$$

$$\Delta U = I + II + \dots = -k = -C_V \cdot \Delta T$$

$$\Delta U = C_V T_0 \left(1 - \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\frac{k(1-\gamma)}{2\gamma}}\right)$$

14. Beste bat: Gordailu batean likido bat sartzen dugu. Barruan zilindro batean gas idealak sartzen dugu, likidoarekin forma diatermöz. banandua. Zilindroak pistoia du aske mugari dezakena.



(a)  $V_A, T_A, P$       (b)  $V_B, T_B, P$

Uraren presioa ez da aldatzen.

Gas idealaren egoera ekuazio mekanikoa

$$P_A = \frac{nRT_A}{V_A} \quad P_B = \frac{nRT_B}{V_B}$$

$$\delta Q = C_V dT + P dV = \dots$$

$$Q = C_V (T_B - T_A) + \int \frac{nRT}{V} dV$$

Beste modua

$$C_p = \frac{\delta Q}{dT}$$

$$\delta Q = C_p dT$$

$$\delta Q^l = m^l C_p^l dT$$

$$Q^l = m^l C_p^l (T_B - T_A)$$

Gasak emandako beroa

likidoak xurgatutakoa

$$Q = C_V (T_A - T_B) - \int \frac{nRT}{V} dV$$

$$\Delta S_{\text{unibertso}} = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{likido}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{gas}} = \int \frac{C_V dT}{T} + \int \frac{nR}{V} dV = C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta U = C_V (T_B - T_A)$$

$$W = - \int P dV$$

Gas idealak ez badakela prozesu isoterma isobara isokoro edo adiabatiko ezin da egin duen lana lehenengo printzipiotik ateratu.

Gasari dago ki on adierazpena  
 Prozesu politropikoa (Gas idealetan)

$$\frac{nRTV^j}{V} = C^j \quad \text{isobaro}$$

$$TV^{j-1} = C^j \Rightarrow \frac{T}{V} = C^j$$

$$dS^{\text{unbertso}} = 0$$

$$\left[ \frac{m^l C_p^l}{T} dT + \frac{C_v}{T} dT \right] + \frac{nR}{V} dV = 0$$

$$m^l C_p^l \rightarrow 0 \quad \text{adiabatiko}$$

$$m^l C_p^l \rightarrow \infty \quad \text{isotermo}$$

$$TV^{a-1} = C^j$$

$$\frac{m^l C_p^l}{T} dT + \left[ \frac{C_v}{T} dT + \frac{nR}{V} dV \right]$$

$$T^l = T^g$$

$$T^{-\frac{1}{nR}} (m^l C_p^l + C_v) = V \cdot C^j$$

$$a = \frac{nR}{m^l C_p^l + C_v} + 1$$

$$V^{\frac{nR}{m^l C_p^l + C_v}} \cdot T = C^j$$

(15)  $A \rightarrow B$   $\Delta S$  egeara funtzioa da  $\Rightarrow$  hasierako eta bukarako puntuen neurpe.

- Adibatiko itzulgarria + isobaro itzulgarria

$$\delta Q = C_v dT + P dV =$$

$$\Delta S = \int \frac{C_v}{T} dT + \int \frac{P}{T} dV$$

- Isobaro itzulgarria + isotermo itzulgarria

$$\delta Q_1 = C_v dT + P dV$$

$$\delta Q_2 = P dV$$

- Adibatiko ez itzulgarria

Modu itzulgarri biltan esaman  $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$  itz

Guztiena berdina!

17. (a)

$$W = 0$$

Prozesu konetan sistemaren barne-energia energia mekaniko biltzen da eta ondoren berriro barne-energia.

Bero-iturriak temperatura konstante mantentzeko bakarrik balio dio.

Entropia kalkulatzeko  $\Delta S^{sis} = \int \frac{\delta Q}{T}$  nahi dugun prozesu itzulgarria aukeratzeko: pistoia kuasiestatikoki zabaldu gisaren temperatura konstante mantentzen dugularik.

$$\delta Q = C_V dT + P dV \Rightarrow \text{hemendik ez dugu benetan askatu den } Q \text{ kalkulatzeko, baina } \Delta S \text{ kalkulatzeko}$$

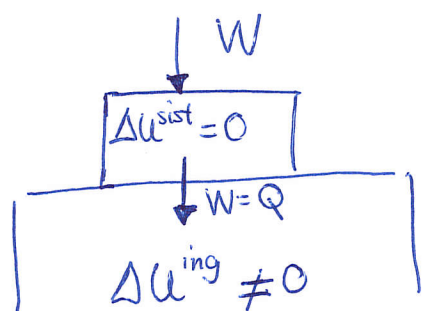
$$\Delta S^{sis} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{P}{T} dV = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{\frac{nRT}{P_f}}{\frac{nRT}{P_i}} = nR \ln \frac{P_i}{P_f}$$

Hasiaren esan bezala, prozesu konetan sistemak eta inguruneak trukaturako bero totala nulua da, beraz,  $\Delta S^{ing} = \frac{Q}{T} = 0$

$$\Delta S^{uni} = \Delta S^{sis}$$

$$(b) \quad W = 2980 \text{ J}$$

Prozesu honek lan isotermitikoki sistema baten bitartez bero-iturriaren barne energia bikoizten du. Sistemaren



sartu duzun lan guztia bero moduan aterako da iturriari, beraz, sistemaren barne-energiaren aldakuntza nulua da.

$$Q^{\text{sis}} = \cancel{\Delta u^{\text{sist}}} - W^{\text{sis}} = -W$$

Bero-iturriak xurgaturiko beroa  $Q^{\text{sis}} = -Q^{\text{ing}}$ . Bi modutan egin dezakegu ariketa, edo prozesu itzulgarri bat aukeratu sistemarentzat edo zuzenean aprobetxatu bero-iturriak trukatutako beroa itzulgarritzat har daitezkeela. Azken hau aprobetxatuz:

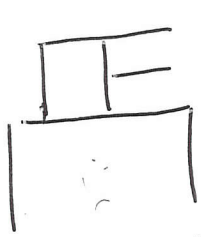
$$\Delta S^{\text{ing}} = \frac{Q^{\text{ing}}}{T} = \frac{W}{T}$$

Bero-truke honi esker prozesu osoan zehar aldatu den entropia kalkulatu duzu, beraz,

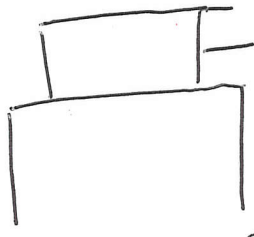
$$\Delta S^{\text{unibertso}} = \frac{W}{T}$$



17.



(100 atm, 298K,  $V_i$ )



(1 atm, 298 K,  $V_f$ )

Sisteman  $dT \neq 0, \Delta T = 0$

Prozesu kuasiestatikoa aukerata:

(a)  $W = 0 \Rightarrow$  Ez dugu eskuia sartu

Barneko itzulezintasun mekanikoa.

↳ Espantsio askea bezala

$$V_i = \frac{RT}{P_i}$$

$$\Delta S^{sis} = R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S^{sis} = R \ln \frac{P_i}{P_f} = R \ln 100$$

Iuguroneak trukaturako beroa  $Q = \Delta U = 0$

Konek ez du uahi esan  $\delta Q = 0$ , baizik eta

batura algebratikoa nulua dela.

$$\Delta S^{ing} = \frac{Q}{T} = 0 \quad \Delta S^{uni} = R \ln 100$$

(b)  $W = 2980 \text{ J}$  Ez dugu itzulgarria den, iugurunea bero-iturria denez berak trukaturatu duen beroa beti hartu daiteke itzulgarritzat

$$Q^{osoa} = 0 = Q^{sis} + Q^{ing} \Rightarrow Q^{ing} = -Q^{sis}$$

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

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

$$(Q = \Delta U - W)^{ing}$$

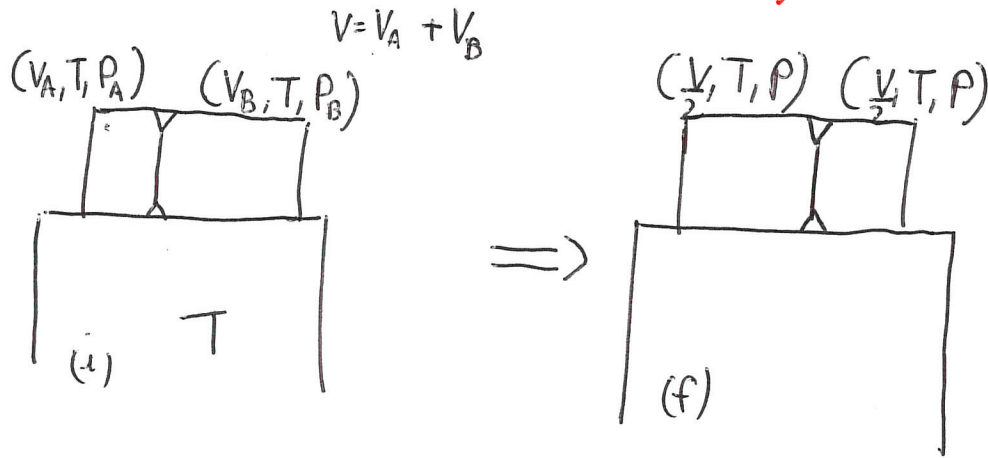
$$\Delta S^u = \Delta S^{sis} + \Delta S^{ing} = \frac{W^{sis}}{T^{ing}}$$



karpoko itzulezintasun mekanikoa

$$\left. \begin{aligned} \Delta S^{ing} &= \frac{W}{T} \\ \Delta S^{sis} &= 0 \end{aligned} \right\} \Delta S^{uni} = \frac{W}{T} = \frac{2980}{298} = 10 \text{ J/K}$$

18. (Bero iturri batekin kontaktuan dande)



$$\Delta S^{\text{sist}} = \Delta S^A + \Delta S^B$$

Prozesu itzulezina da baina ankeratuko dugu bat itzulgarria dena.

IG, (T, V) 
$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$$

Prozesu isoterma, T-kte 
$$dS = \frac{nR}{V} dV$$

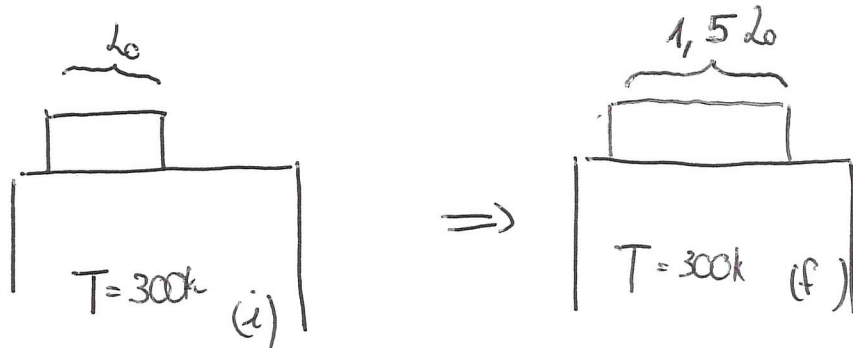
$$\Delta S_A = R \ln \left( \frac{V_A + V_B}{2V_A} \right)$$

$$\Delta S_B = R \ln \left( \frac{V_A + V_B}{2V_B} \right)$$

$$\Delta S^{\text{sist}} = R \ln \left( \frac{(V_A + V_B)^2}{4V_A V_B} \right)$$

20. 1.  $L_0$  tik  $\rightarrow$   $1.5 L_0$ -ra modu itzulgarria

Bero iturri batekin kontaktuan ( $T = 300\text{K}$ )



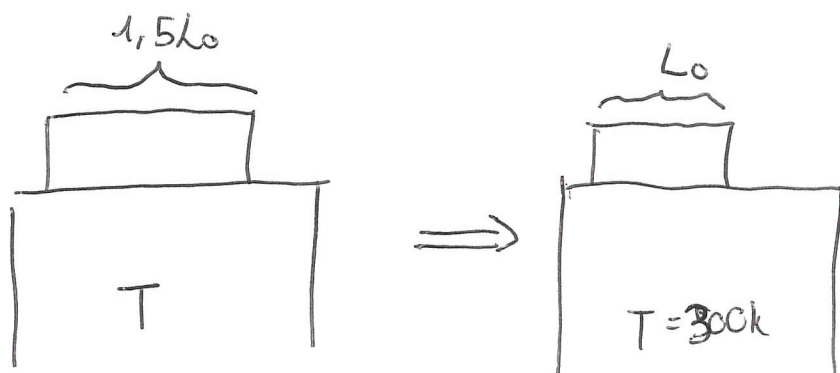
$$Q^{\text{sist}} = 1000\text{J}$$

$\Delta U \neq 0 \Rightarrow E_z$  da gas ideala

$$Q^{\text{sist}} = \Delta U - W$$

$$\Delta U = Q^{\text{sist}} + W$$

2.  $1.5 L_0 \rightarrow L_0$  itzura modu itzulgarria



$\Delta U$  kasu honetan aurrekoaren aurkakoa

$$W^{\text{sist}} = -2600\text{J}$$

$$Q' = \Delta U - W'$$

$$Q' = -1000 - \underbrace{W' + W}_0$$

(a) Hariaren entropia-aldaketa 1. go luzaketan

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{1000}{300} = 3.3 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

(b) Hariaren entropia-aldaketa 2. go luzaketan

Zikloa denaz  $\Delta S^{\text{osoa}} = 0 = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$$\Delta S_2 = -3.3 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

(c) Uimbertsoaren entropia aldaketa; prozesu itzulgarria  $\Delta S^{\text{umi}} = 0$

$$\Delta S^{\text{umi}} = \Delta S^{\text{sist}} + \Delta S^{\text{ing}} \Rightarrow \Delta S^{\text{ing}} = 0$$

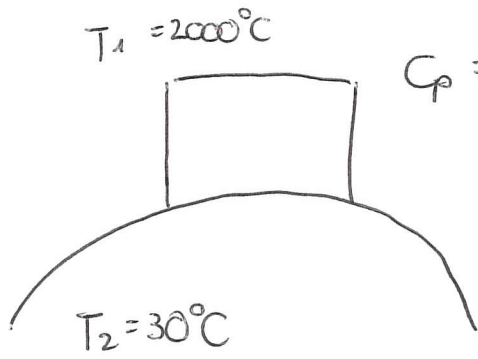
?  $\Rightarrow$  (c) luzapenean egiudako lana

$$W = \Delta U - Q = -1000\text{J}$$

$$W^{\text{sist}} = 2600\text{J}$$

Tik

22.



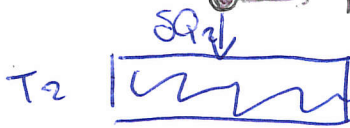
$$C_p = 0.42 + 4.2 \cdot 10^{-5} T$$

meteoritoaren masa ez da aldatzen.

$$\delta Q_1 = \int C_{p1} dT_1$$



$$|\delta W| = |\delta Q_1| - |\delta Q_2|$$



$$\delta Q_2 = -T_2 \int \frac{C_{p1} dT_1}{T_1}$$

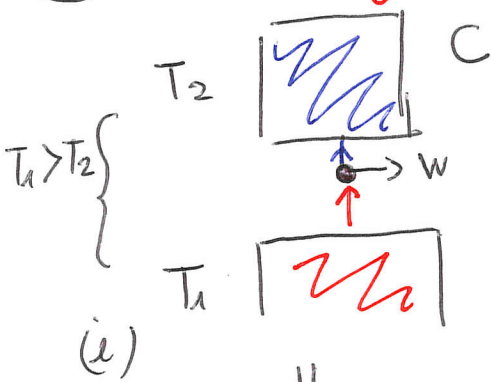
Lan maximoa kalkulatzeko

$$W = \int C_{p1} dT_1 - \left[ -T_2 \int \frac{C_{p1}}{T_1} dT_1 \right]$$

$$W = - \dots$$

23.

masa finitua



$$|W| = |Q^1| - |Q^2|$$

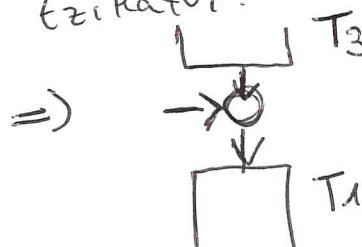
$$W \text{ maximizatuz } dS^{esoa} = 0$$

(a)

Bi sistemek temperatura berdina hartzean ezin dugu lan gehiago ateratu. Prozesua alderantzizkor:



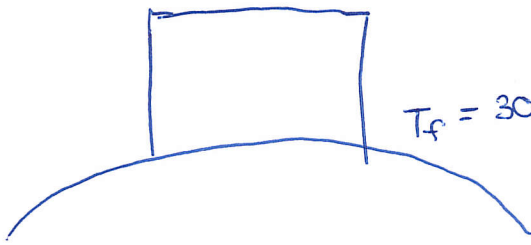
(b)



22.

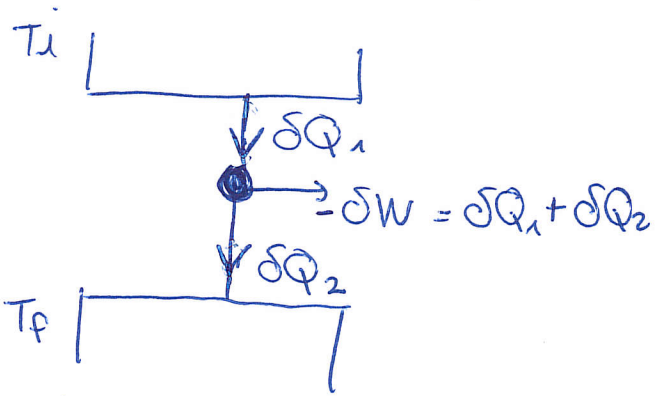
$$T_i = 2273 \text{ K}$$

$$T_f = 303 \text{ K}$$



Carnot-en zikloa

Motore termikoa



$$Q_2 = -T_f \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT = -T_f \ln \frac{T_f}{T_i} = 4,2 \cdot 10^{-5} (T_f - T_i) T_f = 635,65 \text{ J}$$

$$Q_1 = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT = \frac{4,2 \cdot 10^{-5}}{2} (T_f^2 - T_i^2) + 0,2 (T_f - T_i) = -933,97 \text{ J}$$

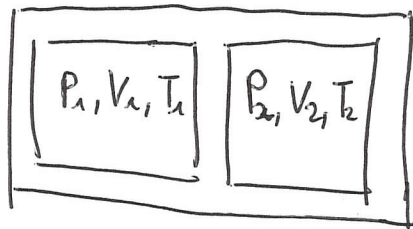
$$|W| = |Q_1| - |Q_2| = 298 \text{ J}$$

Balio absoluturik gabe,

$$-W = Q_1 + Q_2 = -298,32 \text{ J} \Rightarrow W = 298,32 \text{ J}$$

Beratu zeinvek.

19.



Hasieran 2 azpi-sistemek ez dute askatasun gradurik, orekan daude Gas idealak direla onartuko dugu.

(1) Horma diatermo eta ligikorrera aldatzean azpi-sistemek askatasun termodinamikoa eta mekanikoa irabazten dute. Bokaerako oreka egoeran biek presio  $k.o.$  eta tenperatura bera izango dute. Ez dabilgu oreka egoerara iristeko prozesu kuasiestatikoak izan den baina entropia egoera funtzioa denet, guk horrela aukeratuko dugu.

$$\delta Q = C_v dT + P dV$$

$$V = \frac{TnR}{P}$$

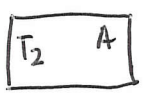
$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{P}{T} dV$$

$$\Delta S_{\#} = \int_{T_1}^{T_1'} \frac{C_v}{T} dT + \int_{V_1}^{V_1'} \frac{nR}{V} dV = C_v' \ln \frac{T_0}{T_1} + nR \ln \frac{V_1'}{V_1}$$

$$\Delta S_{\#} = C_v' \ln \frac{T_0}{T_2} + n_2 R \ln \frac{V_2'}{V_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_{\#} + \Delta S_{\#} =$$

23.

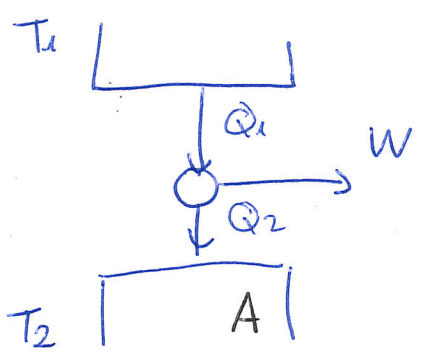


$T_1 > T_2$

C

kontakto termiko arrunta, eskua sartu gabe  
 Temperatura-diferentziari esker lortutako lana:

~~$T_2 dS \left( 1 - \frac{T_1}{T_2} \right)$~~



(a) Lan maximoa ateratzeko prozesoa utzulgarria

$dS^{osoa} = 0$

$\Delta S^{osoa} = \Delta S_{zikelc}^{BI} + \Delta S_{ziklo}^A + \cancel{\Delta S_{ziklo}^{metere}}$

$\Delta S_{zikelc}^{BI} = -\Delta S_{ziklo}^A$

$\Delta S^{BI} = -\frac{Q_1}{T_1}$

$\Delta S^A = \int_{T_2}^{T_1} \frac{C}{T} dT = C \ln \left( \frac{T_1}{T_2} \right)$

$Q_1 = C T_1 \ln \frac{T_1}{T_2}$

$Q_2 = C (T_2 - T_1)$

$W = Q_1 - Q_2 = C \left[ T_1 \left( \ln \frac{T_1}{T_2} - 1 \right) + T_2 \right]$

(b)  $W \rightarrow A$  berotzeko

Prozesu utzulgarria:  $T_3 = T_2$

$\frac{W}{C} = -T_1 \left( \ln \frac{T_2}{T_1} + 1 \right) + T_2$

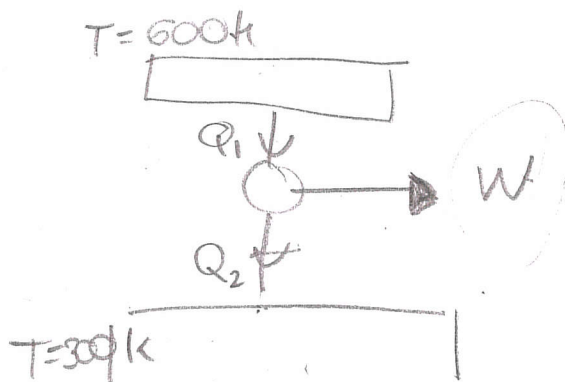
a dierazpen  
bera

25. Egoera-ekuazioa:  $pV = RT + Cp^2$ .  $Cp = 3R$

$\begin{cases} T = 600\text{K} \\ P = 100\text{atm} \end{cases}$  Hasierako egoera

Bero iturria  $T = 300\text{K}$

$\begin{cases} T = 300\text{K} \\ P = 1\text{atm} \end{cases}$  Bukalarako egoera



Prozesu itzulgarria  $\Rightarrow$  lan maximoa.  $dS^{BI} = -dS^{sis}$

$dU_{sis} = \delta Q_{sis} + \delta W_{sis}$

$Q^{BI} = -T \Delta S^{sis}$

$\delta Q_{sis} = -\delta Q_{BI}$

$\delta W_{sis} = dU_{sis} + \delta Q_{BI}$

$W_{sis} = \Delta U_{sis} - T \Delta S^{sis} = \Delta F^{sis}$

Tarteko egoera:  $\begin{cases} P = 100\text{atm} \\ T = 300\text{K} \end{cases}$

$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{VP}$

$dU = (Cp - \alpha PV) dT + k_T \left( \frac{Cv - Cp}{\alpha} + PV \right) dP$

$\Delta U_{I}^{sis} = \int_{600\text{K}}^{300\text{K}} (Cp - R) dT = -600R$



$$k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( -\frac{RT}{P^2} + C \right) = \frac{RT - CP^2}{VP^2}$$

$$C_p - C_v = VT \frac{\alpha^2}{k_T} = \frac{VTR^2}{VP^2} \cdot \frac{VP^2}{RT - CP^2}$$

$$\frac{C_v - C_p}{2} = -\frac{TR^2}{RT - CP^2} \cdot \frac{VP}{R}$$

$$k_T \left( C + \frac{TRVP}{RT - CP^2} + PV \right)$$

$$- \left( \frac{RT - CP^2}{VP^2} \cdot \frac{TRVP}{RT - CP^2} + \frac{RT - CP^2}{VP^2} \cdot PV \right)$$

$$\Delta U_{II}^{sis} = \int_{100}^1 CP dP = C \frac{100^2 - 1}{2}$$

$$\Delta U = -600R + C \cdot \frac{9999}{2}$$

$$\Delta S_I^{sis} = 3R \ln 2$$

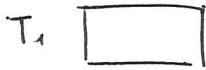
$$\Delta S_{II}^{sis} = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{1}{T} \left( - \int CP dP + \int \frac{RT - CP^2}{VP^2} \cdot PV dP \right) = R \ln 100$$

$$\Delta S^{sis} = 3R \ln 2 + R \ln 100$$

26.

$$C = 2BT$$

kontakto termiko arrunta; eskua sartu gabe.



$$Q_A = \int C dT = \frac{BT^2}{2} \Big|_{T_1}^{T_0} \quad Q_A + Q_B = 0$$

$$Q_B = \int 2B T dT = \frac{BT^2}{2} \Big|_{T_2}^{T_0}$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_0} 2B dT = 4165 \text{ J/K}$$

$$BT_0^2 - \frac{BT_1^2}{2} - \frac{BT_2^2}{2} = 0$$

$$T_0 = 316,23 \text{ K}$$

$$\Delta S_2 = -3,35 \text{ J/K}$$

$$\Delta S_{\text{uni}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 1,3 \text{ J/K} \geq 0$$

\* den maximoa lortzeko prozesua ~~irreberzina~~ ~~irreberzina~~ izan behar da.   
 ~~irreberzina~~

$$\Delta S_{\text{uni}} = 0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 \Rightarrow \Delta S_1 = -\Delta S_2$$

$$\cancel{\delta Q_1} = -\cancel{\delta Q_2} \quad Q_{\text{osoa}} \neq 0 = W_{\text{max}}$$

$$Q_1 + Q_2 = -W_{\text{max}}$$

hemendik  
ateatzen lana

Hemendik  
T<sub>0</sub> kalkulatu

27.  $C_v$ ,  $N$  sistema  $\{T_1, T_2, \dots, T_N\}$

$$1.) Q_{TOT} = \sum_i^N Q_i = \sum_i^N \int_{T_i}^{T_f} C_v dT_i$$

$$\Delta S_{TOT} = 0 = \sum_i^N \Delta S_i = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_v}{T_i} dT_i$$

$$0 = C_v \sum_i^N \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)$$

$$\ln T_f = \frac{1}{N} \sum \ln T_i = \ln \left( \prod_i T_i \right)^{1/N} \Rightarrow T_f = \sqrt[N]{\prod_i T_i}$$

$$-W = Q_{TOT} = \sum C_v \Delta T$$

$$W = -C_v \sum_i^N \left( \sqrt[N]{\prod_j T_j} - T_i \right)$$

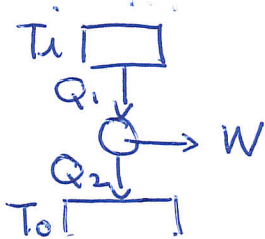
$$\gamma_x = \sqrt[N]{\prod_j T_j}$$

$$\sum_i T_i = \gamma_+$$

$$W = -C_v \left( \sqrt[N]{\prod_j T_j} - \sum_i T_i \right)$$

$$W = C_v \left( \gamma_+ - \sqrt[N]{\gamma_x} \right)$$

2) Guztien amaierako egoera  $T_0$ . Ez dago beraien artean bero trukateta. Lau maximoa; bakar baten kasua aztertuko dugu.



$$W = Q_1 - Q_2$$

$$W_1 = C_v (T_0 - T_i) - T_0 C_v \ln \frac{T_0}{T_i} \quad Q_2 = -T_0 C_v \ln \frac{T_0}{T_i}$$

~~$$dU^{sis} = \delta Q^{sis} + \delta W^{sis} \Rightarrow \delta W^{sis} = dU^{sis}$$~~

~~$$\delta Q^{sis} + \delta Q^{BI} = 0$$~~

~~$$dS^{sis} + dS^{BI} = 0$$~~

~~$$dS^{sis} = \frac{\delta Q^{BI}}{T^{BI}}$$~~

$$dS^{sis} = -dS^{BI}$$

$$dS^{sis} = -\frac{Q^{BI}}{T_0}$$

$$Q_2 = -T_0 \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_v}{T} dT^{sis}$$

$$W_{\max}^T = \sum W_i = C_v \sum (T_0 - T_i) - T_0 \ln \frac{T_0}{T_i}$$











• Lortul egoera ekuazioa

$$\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_z = -2 \left( \frac{(L-l_0)}{LT} \right) \Rightarrow \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_z = -\frac{2(L-l_0)}{T}$$

$$Y = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_T = \frac{L}{A} aT^2 \Rightarrow \left( \frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_T = \frac{1}{A} = \frac{1}{aT^2}$$

$$L = L(T, \tau)$$

$$dL = \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_z dT + \left( \frac{\partial L}{\partial \tau} \right)_T d\tau$$

$$dL = -\frac{2(L-l_0)}{T} dT + \frac{1}{aT^2} d\tau$$

$$d\tau = \underbrace{aT^2}_{z_L} dL - \underbrace{\frac{2(L-l_0)}{T}}_{z_T} dT$$

$$\tau = \int aT^2 dL = aT^2 L + g(T)$$

$$\tau_T = 2aTL + g'(T) = -\frac{2(L-l_0)}{T}$$

$$g'(T) = -\frac{2(L-l_0)}{T} - 2aTL$$

$$g(T) = -2(L-l_0) \ln T - aT^2 L + C$$

$$\tau(L, T) = -2(L-l_0) \ln T + C$$

$C = 0$  bada

$$T(L, \tau) = e^{-\frac{\tau}{2(L-l_0)}}$$

$$L(\tau, T) = \frac{-\tau}{2 \ln T} + l_0$$

E gerra - erakuzio magnetiko lan izanik:  $M(T, H) = \frac{c}{T} H$ ,

lortu leku adiabatikoan adierazpena  $H/M$  diagraman.

$H \rightarrow$  aldagai intentsiboa  $M \rightarrow$  aldagai estentsiboa

$$\delta Q = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_M dT + \left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_T dM + H dM$$

$\delta Q = \delta U - \delta W$   
 $[\delta W = Y \cdot dx]$   
 $\delta W_{\text{mag}} = H \cdot dM$

$$C_M = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_M = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_M, \quad C_H = \left( \frac{\delta Q}{\delta T} \right)_H = C_M + \left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_T + H \left( \frac{dM}{dT} \right)_H$$

$$\left( \frac{dM}{dT} \right)_H = -\frac{C_H}{T^2} \Rightarrow \left( \frac{\partial u}{\partial M} \right)_T = \frac{T^2(C_M - C_H)}{CH} + H$$

$$\delta Q = C_M dT + \frac{(C_M - C_H)}{CH} T^2 dM = C_M dT - \frac{MT}{C} dM$$

Mugellan erakuzia.

Adiabatiko  $\delta Q = 0$

$$C_M dT = \frac{(C_H - C_M)}{CH} T^2 dM \Rightarrow \frac{C_M}{T} dT = \frac{C_H - C_M}{M} dM \rightarrow$$

$$\rightarrow \ln T^{C_M} = \ln M^{C_H - C_M} + C = \gamma \ln T^{C_M} = M^{C_H - C_M}$$

$$\gamma = \frac{C_H}{C_M}$$

$$C^{1/C_M} \cdot T^{C_H/C_M} = M^{C_H/C_M - C_M/C_M}$$

$$C \cdot T = M^{\gamma-1} \quad * \quad T = \frac{CH}{M}$$

$$C = \frac{M^\gamma}{H}$$

## 9. Gaia: Formalismo Berria, Ariketak

### Oinarrizko ekuazioaren eraikuntza

#### Zenbait ariketa, adibide

Kontuz ibili behar da oinarrizko ekuazioa eraiki behar denean egoera-ekuazioetatik abiatuta.

Egoera-ekuazioek *esango* digute oinarrizko ekuazioaren zer forma, energetikoa edo entropikoa, lortu (behar)ko dugun. Beraz, ondo erreparatu egoera-ekuazioetan agartzen diren aldagai naturalei, hortxe baitago gakoa.

#### 1. Ariketa

$$T = 3A \frac{s^2}{v}$$

$$p = A \frac{s^3}{v^2}$$

**Emaitza:**  $U = A \frac{s^3}{vN} + N \text{ konst.}$

**Ebazpena:**

1.  $T = 3A \frac{s^2}{v} \Rightarrow T = 3A \frac{s^2}{NV}$

2.  $p = A \frac{s^3}{v^2} \Rightarrow T = A \frac{s^3}{NV^2}$

---

• 1  $\left[ dT = 6A \frac{s}{NV} dS + 3A \frac{s^2}{N} \left(-\frac{1}{v^2}\right) dV + 3A \frac{s^2}{V} \left(-\frac{1}{N^2}\right) dN \right] \times (-S)$

• 2  $\left[ dp = 3A \frac{s^2}{NV^2} dS + A \frac{s^3}{N} \left(-\frac{2}{v^3}\right) dV + 3A \frac{s^2}{V^2} \left(-\frac{1}{N^2}\right) dN \right] \times (V)$

• 1  $-S dT = -6A \frac{s^2}{NV} dS + 3A \frac{s^3}{NV^2} dV + 3A \frac{s^2}{VN^2} dN$

• 2  $V dp = 3A \frac{s^2}{NV} dS - 2A \frac{s^3}{NV^2} dV - 3A \frac{s^2}{VN^2} dN$

- $d\mu = -S dT + V dp = -3A \frac{S^2}{NV} dS + A \frac{S^3}{NV^2} dV - 0 dN$

$$d\mu = -3A \frac{S^2}{NV} dS + A \frac{S^3}{NV^2} dV$$

## 2. Ariketa

$$U = P V$$

$$P = B T^2$$

**Emaitza:**  $S = 2 B^{1/2} V^{1/2} U^{1/2} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 N$

## 3. Ariketa

$$u = \frac{3}{2} p v$$

$$v^{1/2} = B T v^{1/3}$$

**Emaitza:**  $S = 2 B V^{1/3} U^{1/2} N^{1/6} + N s_0$

## 4. Ariketa

$$U = \frac{1}{2} P V$$

$$T^2 = A \frac{U^3}{V N^{1/2}}$$

**Emaitza:**  $S = 4 A^{-1/2} U^{1/4} V^{1/2} N^{1/4} + S_0$

## 5. Ariketa

Gas ideala

## 6. Ariketa

van der Waals-en fluidoa

## Oinarrizko ekuazioaren propietateak

### 7. Ariketa, (C 1.9.1)

Zenbait sistema termodinamikori dagokion oinarrizko ekuazioa agertuko da ondoren. Dena den, horietariko bost, II, III eta IV postulatuetatik baten edo gehiagoren aurka dago; eta, ondorioz, fisikoki onartezinak dira. Adieraz itzazu aipatu bostak, eta betegabeko postulatua(k).  $v_0$ ,  $\theta$  eta  $R$  konstante positiboak dira. Onartu ezazu erro positibo erreala soilik, berredura frakzionarioa ageri den guztietan.

$$S = \left( \frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{\frac{1}{3}} [NVU]^{\frac{1}{3}}$$

$$S = \left( \frac{R}{\theta^2} \right)^{\frac{1}{3}} \left[ \frac{NU}{V} \right]^{\frac{2}{3}}$$

$$S = \left( \frac{R}{\theta} \right)^{\frac{1}{2}} \left[ NU - \frac{R\theta V^2}{v_0^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$S = \left( \frac{R^2 \theta}{v_0^3} \right) \frac{V^3}{NU}$$

$$S = \left( \frac{R^3}{v_0 \theta^2} \right)^{\frac{1}{5}} [N^2 V U^2]^{\frac{1}{5}}$$

$$S = NR \ln \left( \frac{UV}{N^2 R \theta v_0} \right)$$

$$S = \left( \frac{R}{\theta} \right)^{\frac{1}{2}} [NU]^{\frac{1}{2}} \exp \left( -\frac{V^2}{2N^2 v_0^2} \right)$$

$$S = \left( \frac{R}{\theta} \right)^{\frac{1}{2}} [NU]^{\frac{1}{2}} \exp \left( -\frac{UV}{NR \theta v_0} \right)$$

$$U = \left( \frac{v_0 \theta}{R} \right) \frac{S^2}{V} \exp \left( \frac{S}{NR} \right)$$

$$U = \left( \frac{R \theta}{v_0} \right) NV \left( 1 + \frac{S}{NR} \right) \exp \left( -\frac{S}{NR} \right)$$

### 8. Ariketa, (C 1.9.2)

Lortu  $U$  barne-energia  $S$ ,  $V$  eta  $N$  aldagaien funtzioan, aurreko ariketako fisikoki onargarriak diren oinarrizko ekuazioen kasuetarako.

### 9. Ariketa, (C 1.9.3)

A sistemaren oinarrizko ekuazioa honako hau da:

$$S_A = \left( \frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{\frac{1}{3}} [N_A V_A U_A]^{\frac{1}{3}}$$

B sistemarena, berriz:

$$S_B = \left( \frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{\frac{1}{3}} [N_B V_B U_B]^{\frac{1}{3}}$$

Zein da A + B sistema konposatuari dagokion oinarrizko ekuazioa?

### 10. Ariketa, (C 1.9.4)

Onartu aurreko ariketan deskribatutako A eta B azpisistemen arteko bereizte-horma finkoa, iragazteza eta energia trukatzeko utziko duena dela. Modu berean, demagun A sistemaren bolumena  $3 \text{ cm}^3$  dela, eta mol-kopurua 3. B sistemaren kasuan, bolumena  $4 \text{ cm}^3$  da eta mol-kopurua, 2.

Sistema konposatuaren energia osoa 20 cal da. Adieraz ezazu entropia A sistemari dagokion  $\frac{U_A}{(U_A + U_B)}$  energia-frakzioaren funtzioan.

Zenbatekoa da azpisistema bakoitzari dagokion barne-energia sistemak oreka lortu duen kasurako?

### 11. Ariketa, (C 2.2.1)

Lortu ondoko oinarrizko ekuazioko sistemari dagozkion hiru egoera-ekuazioak.

$$U = \left( \frac{v_0 \theta}{R^2} \right) \frac{S^3}{NV}$$

### 12. Ariketa, (C 2.2.2)

Lortu aurreko sistemari dagokion  $\mu$  potentzial kimikoa; adieraz ezazu emaitza  $T$ ,  $V$  eta  $N$  parametroen funtzioan.

### 13. Ariketa, (C 2.2.3)

Lortu aurreko sistemaren kasuan, eta tenperatura finkoa denean, presioak bolumenarekiko duen mendekotasuna, hautazkoa den eskalako diagraman. Irudikatu bi tenperatura desberdini dagozkion lerro isoterminoak eta adieraz ezazu zein den bietatik tenperatura handienari dagokiona.

#### 14. Ariketa, (C 2.2.4)

Lortu ondoko oinarrizko ekuazioko sistemari dagozkion hiru egoera-ekuazioak.

$$u = \left(\frac{\theta}{R}\right) s^2 - \left(\frac{R\theta}{v_0^2}\right) v^2$$

#### 15. Ariketa, (C 2.2.5)

Lortu aurreko sistemari dagokion  $\mu$  potentzial kimikoa; adieraz ezazu emaitza  $T$  eta  $p$  parametroen funtzioan.

#### 16. Ariketa, (C 2.2.6)

Lortu ondoko oinarrizko ekuazioko sistemari dagozkion hiru egoera-ekuazioak.

$$u = \left(\frac{v_0\theta}{R}\right) \frac{s^2}{v} \exp\left(\frac{s}{R}\right)$$

#### 17. Ariketa, (C 2.2.7)

Adieraz ezazu eskematikoki, aurreko ariketako sistemaren kasuan, kuasiestatikoa den espantsio adiabatikoan zehar ( $dS = 0$ ), tenperaturak bolumenarekiko duen mendekotasuna.

#### 18. Ariketa, (C 2.3.1)

Lortu, adierazpen entropikoan, ondoko oinarrizko ekuazioko sistemari dagozkion hiru egoera-ekuazioak.

$$u = \left(\frac{v_0^{\frac{1}{2}}\theta}{R^{\frac{3}{2}}}\right) \frac{s^{\frac{5}{2}}}{v^{\frac{1}{2}}}$$

#### 19. Ariketa, (C 2.3.2)

Lortu aurreko sistemaren kasuan, eta presioa finkoa den kasuan, tenperaturak bolumenarekiko duen mendekotasuna, hautazkoa den eskalako diagraman. Irudikatu itzazu bi presio desberdini dagozkion lerro isobaroak eta adierazi zein den bietatik presio handienari dagokiona.

## 20. Ariketa, (C 2.3.3)

Lortu, adierazpen entropikoan, ondoko oinarrizko ekuazioko sistemari dagozkion hiru egoera-ekuazioak:

$$u = \left(\frac{\theta}{R}\right) s^2 \exp\left(\frac{v^2}{v_0^2}\right)$$

Bi osagaiko sistemari dagokion oinarrizko ekuazioa ondokoa da,

$$S = NA + NR \ln\left(\frac{U^{\frac{3}{2}} V}{N^{\frac{5}{2}}}\right) - N_1 R \ln\left(\frac{N_1}{N}\right) - N_2 R \ln\left(\frac{N_2}{N}\right)$$

$$N \equiv N_1 + N_2$$

non  $R = 1.986 \text{ cal/mol K}$  den, eta  $A$  finkatugabeko konstantea. Lehenengo osagaiarekiko iragazkorrak baina bigarrenarekiko ez den mintz diatermanoak bi gunetan zatitu du 10 l-ko bolumeneko eta itxita dagoen zilindro zurruna. Lehenengo gunean ondoko parametroez ezaugarritutako lagina kokatu da:  $N_1^{(1)} = 0.5$ ,  $N_2^{(1)} = 0.75$ ,  $V^{(1)} = 5 \text{ l}$  eta  $T^{(1)} = 300 \text{ K}$ . Bigarrenean, berriz, ondokoen bidez:  $N_1^{(2)} = 1$ ,  $N_2^{(2)} = 0.5$ ,  $V^{(2)} = 5 \text{ l}$  eta  $T^{(2)} = 250 \text{ K}$ . Oreka lortutakoan, zein dira  $N_1^{(1)}$ ,  $N_1^{(2)}$ ,  $T$ ,  $p^{(1)}$  eta  $p^{(2)}$  parametroen balioak?

(C 2.8.1)

He gasa duen gordailuak 1000 l-ko bolumeneko da. Gasa 0.5 atm-n eta  $20^\circ \text{ C}$ -ko tenperaturan dago. Bolumen berdineko bigarren gordailuan dagoen He gasa 1 atm-n eta  $80^\circ \text{ C}$ -ko tenperaturan dago. Gordailu biak loturik dituen balbula ireki da. Demagun gasa monoatomikoa eta ideala dela, eta gordailuen hormak finkoak eta adiabatikoak.

Lortu sistemari dagozkion amaierako tenperatura eta presioa.

(Kontura zaitetz energia osoa konstantea dela.)

## 21. Ariketa, (C 2.6.3)

Bi sistemari dagozkion egoera-ekuazioak ondokoak dira,

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{3}{2} R \frac{N^{(1)}}{U^{(1)}}$$

$$\frac{1}{T^{(2)}} = \frac{5}{2} R \frac{N^{(2)}}{U^{(2)}}$$

non  $R = 1.986 \text{ cal/mol K}$  balioko konstantea den. Lehenengo sistemaren mol-kopurua  $N^{(1)} = 2$  da, eta bigarrenarena  $N^{(2)} = 3$ . Sistema horiek diatermanoa den bereizte-hormak banatu ditu. Sistema konposatuaren energia 6000 cal da.

Oreka lortutakoan, zenbatekoa da sistema bakoitzari dagokion barne-energia?



## 22. Ariketa, (C 2.6.4)

Aurreko ariketako azpisistemak, diatermanoak den bereizte-hormaren bidez banatuta daude. Mol kopuruen balioak ondokoak dira:  $N^{(1)} = 2$  eta  $N^{(2)} = 3$ . Hasierako temperaturak  $T^{(1)} = 250$  K eta  $T^{(2)} = 350$  K dira.

Oreka lortutakoan, zein dira  $U^{(1)}$  eta  $U^{(2)}$  parametroen balioak? Zein da oreka-tenperatura?

## 23. Ariketa, (C 2.7.1)

Bi sistemari dagozkion egoera-ekuazioak ondokoak dira,

$$\left(\frac{1}{T}\right)^{(1)} = \frac{3}{2}R \frac{N^{(1)}}{U^{(1)}}$$

$$\left(\frac{p}{T}\right)^{(1)} = R \frac{N^{(1)}}{V^{(1)}}$$

eta

$$\left(\frac{1}{T}\right)^{(2)} = \frac{5}{2}R \frac{N^{(2)}}{U^{(2)}}$$

$$\left(\frac{p}{T}\right)^{(2)} = R \frac{N^{(2)}}{V^{(2)}}$$

non  $R = 1.986$  cal/mol K den.  $N^{(1)} = 0.5$  eta  $N^{(2)} = 0.75$  dira. Sistema biak isolaturiko zilindroaren barnean daude, higikorra den pistoi isoterminoak banandurik. Hasierako temperaturak  $T^{(1)} = 200$  K eta  $T^{(2)} = 300$  K dira, eta bolumen osoa 20 l.

Oreka lortutakoan, zein dira sistema bakoitzari dagozkion energia eta bolumena? Zein dira presioa eta tenperatura?

## Kalkulu termodinamikoa

### 24. Ariketa, (C 7.4.1)

Lortu  $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_h$  koefizientearen adierazpena,  $(C_p, \alpha, \kappa_T)$  sortaren funtzioan.

### 25. Ariketa, (C 7.4.6)

Esku artean dugun gas errealearen bi molek 100 K-eko tenperaturan eta 2 MPa-eko presioan litro bateko gordailua bete dute. 10 cm<sup>3</sup>-ko balioko bolumenera era askean espantsiona dadila utzi

diogu gasari. Lortu entalpia-aldaketa. Hasierako egoerari dagozkion datuak honako hauek dira:  $C_p = 0,8 \text{ J/mol K}$ ,  $\kappa_T = 3 \times 10^6 \text{ Pa}^{-1}$  eta  $\alpha = 0,002 \text{ K}^{-1}$ .

### 26. Ariketa, (C 7.4.7)

Frogatu ondoko berdintza beteko dela, eta lortu horri dagokion adierazpena *van der Waals*-en gasaren kasurako:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

### 27. Ariketa, (C 7.4.8)

Frogatu ondoko berdintza beteko dela:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -Tv \left[ \alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p \right]$$

Lortu berdintza horri dagokion adierazpena ondoko egoera-ekuazioa beteko duen sistemaren kasurako:

$$p \left( v + \frac{A}{T^2} \right) = RT$$

### 28. Ariketa, (C 7.4.9)

Aurreko ariketako mol bati  $p_0$  hasierako presiotik  $p_f$  bukaerako presiorainoko espantsio isoter-moa eragin diogu. Lortu prozesuan sistemak trukatu duen bero kantitatea.

### 29. Ariketa, (C 7.4.22)

Esku artean dugun sistemaren kasuan ezagunak dira ondoko bi propietate hauek:

$$C_V = AT^3$$

$$(v - v_0)p = B(T)$$

non  $A$  konstantea den eta  $B(T)$  tenperaturaren funtzio ezezaguna. Eztabaidatu zer forma har dezakeen  $B(T)$  funtzioak. Lortu  $(C_p, \alpha, \kappa_T)$  sortakoak,  $T$ -ren eta  $v$ -ren funtzioan. Laguntza: aztertu  $\left(\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}\right)$  deribatua.

diogu gasari. Lortu entalpia-aldaketa. Hasierako egoerari dagozkion datuak honako hauek dira:  $C_p = 0,8 \text{ J/mol K}$ ,  $\kappa_T = 3 \times 10^6 \text{ Pa}^{-1}$  eta  $\alpha = 0,002 \text{ K}^{-1}$ .

### 26. Ariketa, (C 7.4.7)

Frogatu ondoko berdintza beteko dela, eta lortu horri dagokion adierazpena *van der Waals*-en gasaren kasurako:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

### 27. Ariketa, (C 7.4.8)

Frogatu ondoko berdintza beteko dela:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -Tv \left[ \alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p \right]$$

Lortu berdintza horri dagokion adierazpena ondoko egoera-ekuazioa beteko duen sistemaren kasurako:

$$p \left( v + \frac{A}{T^2} \right) = RT$$

### 28. Ariketa, (C 7.4.9)

Aurreko ariketako mol bati  $p_0$  hasierako presiotik  $p_f$  bukaerako presiorainoko espantsio isoter-moa eragin diogu. Lortu prozesuan sistemak trukatu duen bero kantitatea.

### 29. Ariketa, (C 7.4.22)

Esku artean dugun sistemaren kasuan ezagunak dira ondoko bi propietate hauek:

$$C_V = AT^3$$

$$(v - v_0)p = B(T)$$

non  $A$  konstantea den eta  $B(T)$  tenperaturaren funtzio ezezaguna. Eztabaidatu zer forma har dezakeen  $B(T)$  funtzioak. Lortu  $(C_p, \alpha, \kappa_T)$  sortakoak,  $T$ -ren eta  $v$ -ren funtzioan. Laguntza: aztertu  $\left(\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}\right)$  deribatua.

### 30. Ariketa, (C 7.4.10)

*van der Waals*-en egoera-ekuazioa esleitu zaion 1 mol-eko sistemari  $v_0$  hasierako bolumenetik  $v_f$  bukaerako bolumenerako espantsio isotermoda eragin diogu. Lortu prozesuan trukaturiko bero kantitatea.

### 31. Ariketa, (C 7.4.11)

Esku artean dugun oxigenoaren bi molak  $0^\circ \text{C}$ -ko tenperaturan eta  $10^5 \text{ Pa}$ -eko presioan daude. Konpresio adiabatikoaren bidez bukaerako tenperatura  $300^\circ \text{C}$ -ko balioraino eraman da.

Lortu bukaerako presioaren balioa ondoko ekuazioa integratuz:

$$dT = \frac{T v \alpha}{c_p} dp$$

Onartu ondoko bero-ahalmeneko gas ideala dela oxigenoa:

$$c_p = 26.20 + 11.49 \times 10^{-3} T - 3.223 \times 10^{-6} T^2$$

### 32. Ariketa, (C 7.4.13)

Erraztu honako adierazpen hau:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial p} \right)_h$$

### 33 Ariketa, (C 7.4.14)

Espantsio askearen ondorioz esku artean dugun gasaren tenperatura-aldaketa  $dT$  da. Lortu presio-aldaketa.

### 34. Ariketa, (C 7.4.15)

Esku artean *van der Waals*-en fluidoaren 1 mol dugu:  $T_i$  tenperaturan, eta  $V_i$  bolumena betez. Balbula bat irekiz gasa dagoen gordailua hasieran hutsik zegoen beste gordailu batekin konektatu dugu, gasa  $V_f$  bolumen osora hedatuz. Gordailuen hormak adiabatikoak dira.

Lortu  $T_f$  bukaerako tenperatura.

### 35. Ariketa, (C 7.4.16)

Ebatz ezazu aurreko ariketa berbera; baina, kasu honetan, espantsioa adiabatikoa izateaz gain kuasiestatikoa dela onartuz.

### 36. Ariketa, (C 7.4.17)

Bolumenaren %1-eko beherakuntza adiabatikoak aldaketa jakina eragin du  $\mu$  potentzial kimikoaren gainean. Zein bolumen-portzentajek izango du eragin berbera beherakuntza isoterma bada?

### 37. Ariketa, (C 7.4.18)

Helio gasa erabiliz beteriko zilindroa pistoi batek itxi du. Zilindroaren aldeko horma adiabatikoa, higiezina eta helioarekiko iragaztezina da. Zilindroaren beheko aldea, berriz, isoterma, higiezina eta helioarekiko iragazkorra da. Horma horren bidez, zilindroa  $T$  tenperaturako bero-iturriarekin eta  $\mu_{He}$  potentzial kimikoko materia-iturriarekin ukipenean dago.

Lortu sistemaren  $(-\frac{1}{V} \frac{dV}{dp})$  konpresibilitatea; frogatu konpresibilitateak dibergentzia izango duela. Zein da dibergentzia horren jatorri fisikoa?

### 38. Ariketa, (C 7.4.19)

Aurreko ariketako zilindroa Ne gasa erabiliz bete dugu:  $\frac{1}{10}$  mol sartuz. Zilindroaren beheko horma ez da neonarekiko iragazkorra. Lortu zilindroko presioaren balioa eta sistemaren konpresibilitatea.

### 39. Ariketa, (C 7.4.20)

Esku artean substantzia baten mol bakarra dugu.  $p/V$  diagramako A eta B puntuak  $pv^2 =$  konstantea lerroko puntuak dira. Aipatutako lerroan zehar ezagunak dira sistemaren ondoko ezaugarriak:  $C_p = Cv^2$ ,  $\alpha = \frac{D}{v}$  eta  $\kappa_T = Ev$ .  $C$ ,  $D$  eta  $E$  konstanteak dira. Lortu  $T_B$  tenperatura ( $T_A, p_A, v_A, v_B, C, D, E$ ) sortaren funtzioan.

### 40. Ariketa, (C 7.4.21)

Esku artean substantzia baten mol bakarra dugu.  $p/V$  diagramako A eta B puntuak  $pv =$  konstantea lerroko puntuak dira. Aipatu lerroan zehar ezagunak dira sistemaren ondoko ezaugarriak:  $C_p = Cv$ ,  $\alpha = \frac{D}{v^2}$  eta  $\kappa_T = Ev$ .  $C$ ,  $D$  eta  $E$  konstanteak dira. Lortu  $(u_A - u_B)$  kendura ( $T_A, p_A, v_A, v_B, C, D, E$ ) sortaren funtzioan.

#### 41. Ariketa, (C 7.4.23)

Esku artean dugun sistemaren kasuan,  $p/v$  diagramako lerro zuzenean zeharreko espantsioak  $(p_0, v_0)$  eta  $(p_f, v_f)$  egoerak lotu ditu.  $(c_p, \alpha, \kappa_T)$  sortako parametroak  $v = v_0$  lerro isokoroan zehar eta  $p = p_f$  lerro isobaroan zehar soilik ezagunak dira;  $\frac{c_p \kappa_T}{\alpha} = Ap (v = v_0)$ ,  $\frac{c_p}{v\alpha} = Bv (p = p_f)$ . Lortu prozesuan trukaturiko beroa.

#### 42. Ariketa

Aztertuko dugun sistema alboko irudian ageri da; 1 eta 2 zilindroek osatu dute. Irudian ikus daitekeenez, lehenengoa bigarrenaren barnean higi daiteke. Bien artean ez dago marruskadurarik. Marrazturiko hormak adiabatikoak dira eta besteak, aldiz, diatermanoak. Hasiera batean sistema osoa oreka-egoeran dago. 1 zilindroa  $T$  tenperaturako eta  $p$  presioko iturriarekin ukipean jarri dugu. Efizientzia maximoko punpa dugu, zeinak eskura dugun iturritik beroa ateraz, 1 zilindrotik ateratako bero osoa 2 zilindroari emango dion. Prozesu horrek iturriarekiko oreka lortu arte iraungo du. Lortu:

1. zilindroen bukaerako tenperaturak eta 2 zilindroaren bukaerako bolumena,
2. bi sistemetako entropia-aldaketak,
3. punpak egindako lana eta
4. inguruneari dagokion entropia-aldaketa.
5. Eztabaidatu kualitatiboki zenbatekoa izango den sistema osoaren entropia-aldaketa.

#### 43. Ariketa

Aztertu beharreko sistema honako hau da:  $V$  bolumeneko tangan dauden,  $T \approx 0$  K tenperaturan,  $s = \frac{1}{2}$  spineko partikulak (esaterako, metaletako tenperatura txikitako elektroiz osatutako gas ideala).

Sistemari dagokion oinarrizko ekuazioa honako hau da:

$$U = \frac{3}{5} A N^{\frac{3}{5}} V^{-\frac{2}{5}} \left[ 1 + \frac{5}{3} \left( \frac{S}{\pi N R} \right)^2 \right]$$

$A$  da konstante positiboa.

Lortu honako hauek:

1.  $F$  potentzial termodinamikoa
2.  $p$  presioa,  $(S, V)$  eta  $(T, V)$  aldagai-sorten funtzioan
3.  $C_V$  bolumen konstanteko bero-ahalmena

#### 44. Ariketa

Aztertu beharreko sistemari dagoen oinarriko ekuazioa honako hau da:

$$F = -A N^{\frac{2}{3}} V^{\frac{1}{3}} T^2$$

$A$  konstante positiboa da.

Sistemaren bolumena zortzi aldiz handitu dion zabaltze adiabatikoko itzulgarriaren ondorioz, zenbatekoa da tenperatura-aldaketa?

#### 45. Ariketa

Erraztu honako adierazpen hau:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

Koefiziente horri *Joule-ren eta Kelvin-en* koefiziente deritzo,  $\mu_{J-K}$ .





- Gas idealaren egoera ekuazio limitkoa.
- Van der Waals-en fluidoen oinarritako ekuazioa.
- Eradiazio elektro magnetikoaren oinarritako ekuazioa.

### Proposaturiko Ariketak

$$\textcircled{1} \quad T = 3A \frac{s^2}{V} = T(s, V) \quad P = A \frac{s^3}{V^2} = P(s, V)$$

$$\textcircled{2} \quad u = PV \quad , \quad p = BT^2$$

$$\textcircled{1} \quad \begin{array}{l} T = T(s, V) \\ P = P(s, V) \end{array} \Rightarrow u = u(s, V) \quad \text{adierazpen energetikoa} \\ \text{bituko dugu.}$$

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial s} \right)_V ds + \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_s dV$$

$$du = T(s, V) ds - P(s, V) dV$$

$$du = \underbrace{3A \frac{s^2}{V}}_{u_s} ds - \underbrace{\frac{As^3}{V^2}}_{u_V} dV$$

$$u(s, V) = \int \frac{3As^2}{V} ds = \frac{As^3}{V} + g(V)$$

$$-\frac{As^3}{V^2} + g'(V) = -\frac{As^3}{V^2} \Rightarrow g(V) = C'$$

$$u(s, V) = \frac{As^3}{V} + C'$$

$$S(U, V, N) = N \left( A \cdot \left( \frac{S}{N} \right)^3 \right) \left( \frac{V}{N} \right) + NC'$$

$$S(U, V, N) = \frac{AS^3}{VN} + C'$$

$$(2.) \quad u = u(P, V) \quad p = p(T)$$

$$p = p(V, u) = \frac{u}{V} \quad T = T(V, u) = \sqrt{\frac{u}{rB}}$$

$$ds = \frac{1}{T(V, u)} du + \frac{p(V, u)}{T(V, u)} dV$$

$$ds = \sqrt{\frac{rB}{u}} du + \sqrt{\frac{uB}{V}} dV$$

$$s(V, u) = \sqrt{B} \int \frac{\sqrt{u}}{\sqrt{V}} dV = 2\sqrt{Buv} + g(u)$$

$$\sqrt{\frac{Bv}{u}} + g'(u) = \sqrt{\frac{Bv}{u}} \Rightarrow g(u) = C$$

$$s(V, u) = 2\sqrt{Buv} + C$$

$$S(V, U, N) = \left( 2\sqrt{\frac{BUV}{NN}} + C \right) \cdot N = 2\sqrt{BUN} + C \cdot N$$

\* Aurreko ariketak ebazteko beste modu bat: Gibbs-en erlazioa

$$1) \quad d\mu = -s dT + v dp$$

$$T = \frac{3As^2}{V} \Rightarrow \left[ dT = \frac{6As}{V} ds - \frac{3As^2}{V^2} dV \right] \cdot (-s)$$

$$p = \frac{As^3}{V^2} \Rightarrow \left[ dp = \frac{3As^2}{V^2} ds - \frac{2As^3}{V^3} dV \right] \cdot v$$

$$-s dT = -\frac{6As^2}{V} ds + \frac{3As^3}{V^2} dV$$

$$v dp = \frac{3As^2}{V} ds - \frac{2As^3}{V} dV$$

$$d\mu = -\frac{3As^2}{V} ds + \frac{As^3}{V^2} dV \Rightarrow \mu(s, V) = -\frac{As^3}{V} + C$$

Gero ekuazio lanetan ordetzatuz  $U(s, V, N) = TS - PV + \mu N$

$$2) \quad d\left(\frac{1}{T}\right) = \beta^{1/2} \left[ -\frac{1}{2} \frac{v^{1/2}}{u^{3/2}} du + \frac{1}{2} \frac{1}{u^{1/2} v^{1/2}} dv \right]$$

$$d\left(\frac{P}{T}\right) = \beta^{1/2} \left[ \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{u^{1/2}} \cdot \frac{1}{v^{1/2}} du - \frac{1}{2} \frac{u^{1/2}}{v^{3/2}} dv \right]$$

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{P}{T}\right) = 0 \quad \text{ordetkatu eta ondoan}$$

$$\therefore \text{ez da} \quad \frac{\mu}{T} = C$$

$$S = \sqrt{\frac{Bv}{u}} \cdot u + \sqrt{\frac{Bu}{v}} \cdot v + \left(\frac{\mu}{T}\right)_0$$

20. Arizeta

$H = H(V, T)$  aldagai naturalak  $(S, P)$  izanda ere adieraz

$$\bullet \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T$$

dezakegu  $(V, T)$  ren funtzioan, baina geroa ekuazioa izango da.  $T$  kte den kasua da

$$dH = T ds + v dp$$

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \uparrow = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha}{k_T}$$

Maxwell-en  
erlazioa

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \frac{T\alpha}{k_T} - \frac{1}{k_T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_V} = -\frac{C_V}{ST} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_V = -\frac{C_V}{ST}$$

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

$$df = -s dT - p dV$$

$$\left(\frac{df}{ds}\right)_V = -s \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_V - p \left(\frac{\partial V}{\partial s}\right)_V = -s \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V} = -\frac{sT}{C_V}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial h}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_V} = \frac{-(T \cdot \alpha - 1)}{C_V k_T + V \alpha}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + V \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = T \frac{\alpha}{k_T} - \frac{1}{k_T}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = C_V + V \frac{\alpha}{k_T}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial V}\right)_u = p + V \cdot \frac{\alpha (T \frac{\alpha}{k_T} - p)}{C_V k_T}$$

$$dh = T ds + v dp \Rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial V}\right)_u = T \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_u + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_u$$

$$du = T ds - p dV$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_u = -\frac{\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_s}{\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_V} = \frac{p}{T}$$

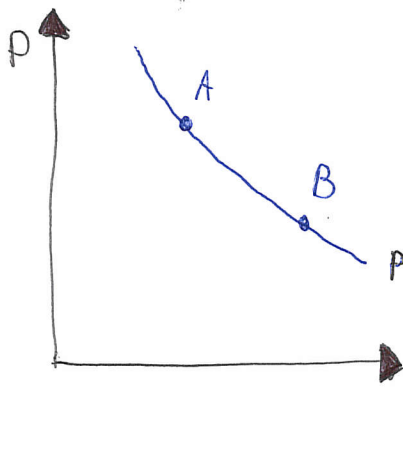
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_u = -\frac{\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_V} = -\frac{T \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_p}{T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_V - p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_V} = \frac{T \left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_p - p}{T \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_V}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{k_T}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T} \cdot \frac{k_T}{\alpha}$$

39, 40, 41

39



derroan

$$C_p = C_v + 2$$

$$\alpha = \frac{D}{V} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$k_T = E \cdot V$$

$$C_p, D, E = k d e$$

$PV^2$

$$\frac{C_p}{C_v} = 2$$

$$PV^2 = kT = K$$

~~$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \frac{\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}{\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}{C_v/T}$$~~

$\Delta T_{A \rightarrow B}$  ?

~~$$\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{1}{C_v/T}$$~~

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = D dT - E V^2 dP$$

$$dT = \frac{1}{D} dV + \frac{E}{D} V^2 dP$$

$$P = \frac{P_A V_A^2}{V^2} \Rightarrow dP = -\frac{2P_A V_A^2}{V^3} dV$$

$$dT = \left[ -2P_A V_A^2 \frac{E}{D} \cdot \frac{1}{V^3} + \frac{1}{D} \right] dV$$

28.

Espansio isotermaa  $\Rightarrow T$  ktea

$P_0 \rightarrow P_f$ , Trukatutako keeoa?

$$P \left( V + \frac{A}{T^2} \right) = RT$$

$$V = \frac{RT}{P} - \frac{A}{T^2}$$

$$V_f = \frac{RT}{P_f} - \frac{A}{T^2}$$

$$\delta Q = du - \delta W$$

$$-\delta W = p dV$$

$$u = u(T, P) \Rightarrow du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial u}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\left( \frac{\partial u}{\partial P} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T - P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T =$$

$$= -\frac{TR}{P} - \frac{2a}{T^2} + \frac{RT}{P}, \Rightarrow U = \frac{2a}{T^2} (P_0 - P_f)$$

$$-\delta W = p dV$$

$$-\delta W = \frac{T^3 R}{T^2 V + a} dV \Rightarrow -W = RT^2 \ln \left( \frac{T^2 V_f + a}{T^2 V_0 + a} \right) =$$

$$= RT^2 \ln \frac{P_0}{P_f}$$

$$Q = \frac{2a}{T^2} (P_0 - P_f) + RT^2 \ln \left( \frac{P_0}{P_f} \right)$$

Aeste modu bat  $S = S(T, P)$  eta  $T dS = \delta Q$

29.  $C_V = AT^3$

$$(V - V_0) p = B(T)$$

laguntza:  $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$  aztertu.  
 $(C_p, \alpha, k_T)$  moduan kalkulatu.  
 26. orrikoa

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \Rightarrow \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$$

$$0 = \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$$

$p = \frac{1}{V - V_0} B(T) \Rightarrow$  bigarren deribatua 0 kada,  
 $B(T)$  zuzen bat da

30.  $V_0 \rightarrow V_f$  espantsio isotermoa  $\delta Q$  ?

$$\left( p + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = RTn$$

$$S = S(T, V) \Rightarrow dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

$T = kT_e$

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

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

$$S = nR \ln \left( \frac{V_f - nb}{V_0 - nb} \right)$$

43.

$$U = \frac{3}{5} AN^{3/5} V^{-2/5} \left[ 1 + \frac{5}{3} \left( \frac{S}{\pi NR} \right)^2 \right]$$

F?  $F = F(T, V, N)$

$$F = U(T) = U(T, V, N) - TS(T, V, N)$$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = \frac{3}{5} AN^{3/5} V^{-2/5} \cdot \frac{5}{3} \cdot 2 \left( \frac{S}{\pi NR} \right)^{\#} \cdot \frac{1}{\pi NR}$$

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

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} = - T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

$$* S = \frac{T}{2A} N^{-3/5} V^{2/5} (\pi NR)^2$$

$u(S(T, V, N), V, N)$  order kata.

$$U = \frac{3}{5} AN^{3/5} V^{-2/5} \left[ 1 + \frac{5}{3} \left( \frac{(TN^{-3/5} V^{2/5} (\pi NR)^2 / 2A)}{(\pi NR)^2} \right)^2 \right]$$

$$F''(T, V, N) = \frac{3}{5} AN^{3/5} V^{-2/5} \left[ 1 + \frac{5}{3} \frac{T^2 N^{-6/5} V^{4/5} (\pi NR)^2}{4A^2} \right] = \frac{T^2 N^{-3/5} V^{2/5}}{2A} (\pi NR)^2$$

$$F(T, V, N) = AN^{3/5} V^{-2/5} \left[ \frac{3}{5} + \frac{T^2 N^{-3/5} V^{2/5} (\pi NR)^2}{4A} \right]$$

$$U = \frac{3}{5} AN^{3/5} V^{-2/5} \left[ 1 + \frac{5}{3} \left( \frac{S}{\pi NR} \right)^2 \right]$$

$$F = \frac{3}{5} AN^{5/3} V^{-2/3} \left[ 1 - \frac{5}{3} \left[ \frac{\pi RT V^{2/3}}{2A N^{2/3}} \right]^2 \right]$$

44.

$F = -AN^{2/3} \cdot V^{1/3} \cdot T^2$  zabalitze adiabatiko itzulgarria

• Temperatura diferentzia:

$(\frac{\partial T}{\partial V})_S ?$

\*  $-S \equiv (\frac{\partial F}{\partial T})_V$      $-P \equiv (\frac{\partial F}{\partial V})_T$

$dT = (\frac{\partial T}{\partial V})_S dV + (\frac{\partial T}{\partial S})_V dS$

$(\frac{\partial T}{\partial V})_S = - \frac{(\frac{\partial S}{\partial V})_T}{(\frac{\partial S}{\partial T})_V} = - \frac{(\frac{\partial P}{\partial T})_V}{\frac{C_V}{T}} = - T \frac{\alpha}{K_T} = - \frac{T \alpha}{k_T \cdot C_V}$

kofiziente esperimentalak askatu beharrea \* garatu derakegu

$(\frac{\partial S}{\partial V})_T = \frac{\partial}{\partial V} \left( -(\frac{\partial F}{\partial T})_V \right)_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$

$(\frac{\partial S}{\partial T})_V = - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$

$(\frac{\partial T}{\partial V})_S = \frac{\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}}{\left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V}$

$C_V = - T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$

$C_p$  (mayer-en erlaziotik)

?  $H(S, P)$

$C_p = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P =$



33) Espantsio askea, tenperatura aldaketan  $dT$ ,  $dP$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_u = - \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T}$$

zabaltze askean  $u$   
konstantetzat hartuko dugun

$$(dP)_u = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_u dT$$

34)  $(T_i, V_i) \Rightarrow (T_f, V_f)$  espantsio askea

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_u \quad (dT)_u = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_u \cdot dV$$

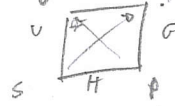
35) kuasiestatikoa  $\Rightarrow$  S ktea

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

kuasiestatikoa bada  $et da$   
espantsio askea.

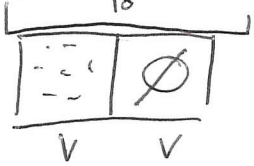
Proposaturako ariketa k:

(1)  $PV = RT \left(1 + \frac{B(T)}{V}\right)$  espantsio askearen ondorioz tenperatura  $T$  et da aldatzen. Frogatu hori



(2)  $\frac{PV}{RT} = 1 - \frac{a}{VT}$   $2V$ -ko gordailua  $T_0$  bero-iturriarekin kontaktuan

adierazi



barruko forma kendu eta hedatzen utzi diegu.  
horu gasari dagozkion,  $\Delta u, \Delta H, \Delta S, \Delta F$  eta  $\Delta G$

$T = kt$

$$\Rightarrow dU = \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dV = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV - PdV = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV - PdV =$$

$$= \left(\frac{T \cdot R}{V} - \frac{RT}{V} + \frac{Ra}{V^2}\right) dV \Rightarrow \Delta U = \int_V^{2V} \frac{Ra}{V^2} dV = \frac{Ra}{2V}$$

$$\Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot dV = \frac{R}{V} dV \Rightarrow \Delta S = R \ln 2$$

$$\Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV = \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right) dV = \left(\frac{RT}{V} - \frac{RT}{V} + \frac{2Ra}{V^2}\right) dV$$

$$\Delta H = \int \frac{2Ra}{V^2} dV = \frac{Ra}{V}$$

$$\Rightarrow dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV = -PdV \Rightarrow \Delta F = \int_V^{2V} \left(\frac{RT}{V} - \frac{Ra}{V^2}\right) dV = R T \ln 2 - \frac{Ra}{2V}$$

$$(1) dT=0 \Rightarrow \left[ \frac{dT}{dV} \right]_u = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_u \cdot [dV]_u$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_u = - \frac{\left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T}{\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V} = \frac{-B'(T) \cdot T^2 R}{C_v \cdot V^2}$$

$$du = T \cdot ds - p dV \quad \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial s}{\partial V} \right)_T - p = T \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \\ \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = C_v \end{array} \right.$$

$$p = \frac{RT}{V} \left( 1 + \frac{B(T)}{V} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial s}{\partial V} \right)_T - p \\ \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = C_v \end{array} \right.$$

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} \left( 1 + \frac{B(T)}{V} \right) + \frac{B'(T) \cdot RT}{V^2}$$

$$\left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = \frac{T}{V} R + \frac{TR}{V^2} \cdot B(T) + \frac{T^2 R}{V^2} B'(T) - \frac{RT}{V} - \frac{RTB(T)}{V^2}$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_u = \frac{-T^2 R B'(T)}{C_v V^2}$$

$$\Delta T = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{T^2 R B'(T)}{C_v V^2} dV = \frac{T^2 R B'(T)}{C_v} \left[ \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right]$$

$\Delta T = 0$  izateko

$$B'(T) = 0 \Rightarrow B(T) = a$$

Aurreko ariketa

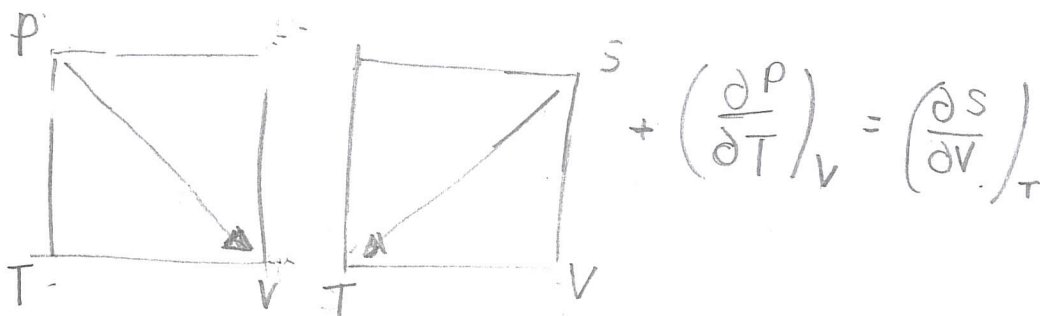
$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial V} \right)_T dV = V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV = \left( -\frac{RT}{V} + \frac{2Ra}{V^2} \right) dV$$

$$\Delta G = -RT \ln 2 + \frac{Ra}{V}$$

26. Frogatu  $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$  dela

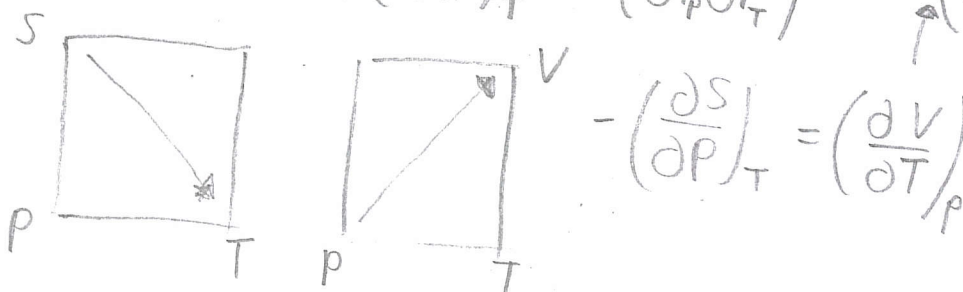
$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

Maxwell-en erlazioak



27. Frogatu  $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$  dela.

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$



41.  $(P_0, V_0) \rightarrow (P_f, V_f) \Rightarrow$  lerro zuzena  $\Rightarrow$  T kte

$\delta Q$  ?

$C_p, \alpha, k_T$  ezagunak  $V = V_0$  eta  $P = P_f$

$$\frac{C_p k_T}{\alpha} = A_p$$

$$\frac{C_p}{V \alpha} = B_V$$

Hizulgarria bada  $\Rightarrow \delta Q = T \cdot dS$

kalkulatu nahi duguna  $dS =$

V(3) •  $H(S, P) = a e^{S/R} P^{R/a} + bP$ , lortu egoera eta ~~z~~io mekanikoa.

$P = P(V, T)$   
 $dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$

V(4)  $H = \frac{AS^2}{N} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$ , lortu  $C_p$

V(5)  $G = -\frac{4BNT^3}{27P}$ , lortu  $P = P(T, V)$  eta gainera  $P$  lte denean

$T_i \rightarrow 3T_i \Rightarrow \frac{H_i}{H_f}$  kalkulatu.

V(6)  $\mu = -\frac{4B}{P} \left(\frac{T}{3}\right)^3$ , lortu  $P = P(T, V)$

V(7)  $U = \frac{aS^3}{NV}$ ,  $H, F, G$  lortu

(8)  $PV = RT + CT^2$  (i) 100atm, 300k  
 (f) 50atm, ?

- 3 modu ezberdinetan
- 1) zabaltze asken  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_n$
  - 2) Estrangulazio prozesua  $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$
  - 3) Zabaltze adiabotiko itzulgarria  $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$

$y = ax^2$   
 $yx^{-2} = a$

(3)  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = \frac{a}{R} e^{S/R} P^{R/a} = T \Rightarrow e^{S/R} = \frac{RT}{a} P^{-R/a}$

$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = Re^{S/R} P^{R/a} + b = V$   $S(T, P) = R \ln \frac{RT}{a} P^{-R/a}$

$\ln\left(\frac{RT}{a} P^{-R/a}\right) = \ln\left(\frac{(V-b)}{R} P^{R/a}\right)$   $e^{S/R} = \frac{(V-b)}{R} P^{R/a}$

$P^{-R/a} = \frac{a(V-b)}{TR^2}$

$S(V, P) = R \ln\left(\frac{(V-b)}{R} P^{R/a}\right)$

$P^{-1} = \frac{a(V-b)}{TR^2} \rightarrow P(V, T) = \left(\frac{TR^2}{a(V-b)}\right)$

(4)  $C_p = T \cdot \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$

$$H(S, P) = \underbrace{\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S}_V dP + \underbrace{\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P}_T dS$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = \frac{2AS}{N} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = T$$

$$S(T, P) = \frac{TN}{2A \ln(P/P_0)}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{N}{2A \ln(P/P_0)} \Rightarrow C_p = \frac{TN}{2A \ln(P/P_0)} \quad \checkmark$$

(5)  $G(T, P) = -\frac{4BN}{27} \cdot \frac{T^3}{P}$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -\frac{4}{9} \frac{BNT^2}{P} = -S$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$S(T, P) = \frac{4BNT^2}{9P}$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = +\frac{4BN}{27} \cdot \frac{T^3}{P^2} = V(P, T)$$

$$T(S, P) = \left( \frac{9PS}{4BN} \right)^{1/2}$$

$$P(T, V) = \left( \frac{4BNT^3}{27V} \right)^{1/2} \quad \checkmark$$

P-ite  $\Rightarrow$  H erabiltzea komeni

$$[dH]_P = \underbrace{\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P}_{T(S, P)} [dS]_P$$

$$S_i = \frac{4BNT_i^2}{9P}$$

$$S_f = \frac{4BNT_f^2}{P}$$

$$[dH]_P = \left( \frac{9PS}{4BN} \right)^{1/2} [dS]_P$$

p-ite izanik  $\Rightarrow \Delta H = H_f - H_i = \frac{9P}{4BN} \int S^{1/2} dS = \frac{9P}{4BN} \left( \frac{2S^{3/2}}{3} \right) \left[ \frac{4BNT_i^2}{P} \right] \left[ \frac{4BNT_f^2}{9P} \right]$

$$H_i = \frac{2^2}{3^2} \left( \frac{BN}{P} \right)^{1/2} \cdot T_i^3$$

$$\frac{H_i}{H_f} = \frac{1}{3^3} = \frac{1}{27} \quad \checkmark$$

$$H_f = 3 \cdot 2^2 \left( \frac{BN}{P} \right)^{1/2} T_f^3$$

$$(6) d\mu(T, P) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T dP, \quad P = P(T, V)?$$

$$\mu = -\frac{4B}{P} \left(\frac{T}{3}\right)^3$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\frac{4B}{P} \left(\frac{T}{3}\right)^2$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{4B}{P^2} \left(\frac{T}{3}\right)^3 = V$$

$$d\mu = -\frac{4B}{P} \left(\frac{T}{3}\right)^2 dT + \frac{4B}{P^2} \left(\frac{T}{3}\right)^3 dP$$

$$d\mu = -SdT + VdP$$

$$\left(\frac{4B}{P} \left(\frac{T}{3}\right)^3\right)^{1/2} = P(T, V)$$

$$(7) U = \frac{aS^3}{NV} \Rightarrow u = \frac{1}{N^2 V \cdot N} a S^3 N^3 = \frac{aS^3 P}{V}$$

$$du = Tds - PdV$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_S = -\frac{aS^3}{V^2} = -P$$

$$V = \left(\frac{aS^3}{P}\right)^{1/2}$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial S}\right)_V = \frac{3S^2 a}{V} = T$$

$$S = \left(\frac{TV^2}{3a}\right)^{1/2}$$

$$u(V, T) = \left(\frac{T^3 V}{27a}\right)^{1/2}$$

$$\bullet h(s, P) = u(s, P) + P \cdot v(s, P)$$

$$h(s, P) = (aS^3 \cdot P)^{1/2} + (PS^3 a)^{1/2}$$

$$H(S, P, N) = N \cdot h(s, P) = 2N \left(aP \frac{S^3}{N^3}\right)^{1/2}$$

$$\Rightarrow H(S, P, N) = 2 \left(aP \frac{S^3}{N}\right)^{1/2} \quad \checkmark$$

• F lortzeka.

$$F(V, T) = U(T, V) - TS(T, V)$$

$$f(V, T) = \left(\frac{T^3 V}{27a}\right)^{1/2} - \left(\frac{T^3 V}{3a}\right)^{1/2} = \left(\frac{T^3 V}{3a}\right)^{1/2} \left[\frac{1}{3} - 1\right] = -2 \left(\frac{T^3 V}{27a}\right)^{1/2}$$

$$F(V, T, N) = N f(V, T) = -2N \left(\frac{T^3 V}{a \cdot 27 N}\right)^{1/2}$$

$$V(T, P) = \frac{T^3}{27P^2 a}$$

$$\Rightarrow F(V, T, N) = -2 \left(\frac{T^3 V N}{27a}\right)^{1/2} \quad \checkmark$$

$$S(T, P) = \frac{T^2}{9Pa}$$

$$u(T, P) = \frac{T^3}{27Pa}$$

• G lortzeka  $G = U(T, P) - TS(T, P) + PV(T, P)$

$$g(T, P) = \frac{T^3}{27Pa} - \frac{T^3}{9Pa} + \frac{T^3}{27Pa} = -\frac{T^3}{27Pa}$$

$$\Rightarrow G(T, P) = N g(T, P) = -\frac{T^3 N}{27Pa}$$

(8) Zabalitze askea:

$$du = Tds - PdV \quad P = \frac{RT}{V} + \frac{cT^2}{V}$$

$$[dT]_u = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_u (dV)_u$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_u = \frac{\left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T}{\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V} = \frac{T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P}{C_V} = \frac{\frac{RT}{V} + \frac{2cT^2}{V} - P}{C_V} = \frac{RT + 2cT^2 - PV}{VC_V}$$

$$\left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P^2} - \frac{cT^2}{P^2}$$

$$\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_V \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} + \frac{2cT}{P}$$

$$dT = \frac{RT}{C_V} + \frac{2c}{C_V} \frac{T^2}{V} - \frac{RT}{VC_V} - \frac{cT^2}{VC_V} dV = \frac{cT^2}{VC_V} dV$$

$$\int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T^2} = \frac{c}{C_V} \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV \quad V_i = \frac{RT_i}{P_i} + \frac{cT_i^2}{P_i} = \beta$$

$$\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_f} = \frac{c}{C_V} \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \rightarrow T_f \text{ askatu}$$

$$V_f = \frac{RT_f}{P_f} + \frac{cT_f^2}{P_f} =$$

Estrangulazio prozesua:

$$dH = Tds + PdV$$

$$[dT]_H = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H [dP]_H$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} = \frac{T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P} = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{C_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}$$

$$= \frac{\frac{RT}{P} + \frac{2cT^2}{P} - \frac{RT}{P} - \frac{cT^2}{P}}{C_P + R + 2cT} = \frac{cT^2}{P(C_P + R + 2cT)}$$

$$\int_{T_i}^{T_f} \left( \frac{C_P}{T^2} + \frac{R}{T^2} + \frac{2c}{T} \right) dT = \int_{P_i}^{P_f} \frac{c}{P} dP$$

$$[C_P + R] \left[ \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_f} \right] + 2c \ln \frac{T_f}{T_i} = c \ln \frac{P_f}{P_i} \quad \Rightarrow T_f \text{ askatu.}$$

Zabaltze adiabatiko itzulgarria

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} + \frac{2CT}{V}$$

$$[dT]_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S [dV]_S$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_V/T} = \frac{RT}{VC_V} + \frac{2CT}{VC_V} T^2$$

$$\int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{RT + 2CT^2} dT = \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV$$

$$\frac{1}{R} \ln\left(\frac{T}{2CT + R}\right) \Big|_{T_i}^{T_f} = \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\left(\frac{T_f (2CT_i + R)}{T_i (2CT_f + R)}\right)^R = \frac{V_f}{V_i} \Rightarrow \begin{array}{l} V_f \text{ eta } V_i \text{ ordenatu} \\ \text{eta } T_f \text{ kalkulatu} \end{array}$$





















## 10b Gaia Fase-trantsizioak, Ariketak

### Fase-trantsizioak

#### 1. Ariketa

Esku artean dugun sistemak 1, 2 eta 3 zenbakiez ezaugarrituko ditugun hiru fase kristalinoetan agertu daiteke.

Puntu hirukoitzaren inguruetan honako hau bete da:

$$s_3 > s_2 > s_1$$

$$v_3 > v_2 < v_1$$

Horietan,  $s$  eta  $v$  dira entropia eta bolumen molarrak, hurrenez hurren.

1. Irudikatu grafikoki faseen oreka-kurbak puntu hirukoitzaren inguruetan,  $p/T$  diagraman.

#### 2. Ariketa

Honako hauek dira amoniakoaren kasuan lurruntzeari eta sublimazioari dagozkien oreka-kurben adierazpenak:

$$\ln p = 24.38 - \frac{3063}{T}$$

$$\ln p = 27.92 - \frac{3754}{T}$$

1. Lortu, kasu bakoitzean, fase-trantsizioari dagokion beroa; hots, lurrunketa-beroa eta sublimazio-beroa.
2. Lortu, berebat, puntu hirukoitzari dagozkion presioa eta tenperatura.

#### 3. Ariketa

$UF_6$  uranio fluoruroaren lurrun-presioa (solidoa eta likidoa) Hg mm-tan honako adierazpenen hauen bidez lor daiteke:

$$\log p_s = 10.648 - \frac{2259}{T}$$

$$\log p_l = 7.540 - \frac{1511}{T}$$

1. Zer baldintzatan lor daiteke  $UF_6$  konposatuaren solido, likido eta gasaren arteko oreka?
2. Presioa 1 atm denean, zer tenperaturatan agertuko du fluoruroak bere lurrunarekiko oreka?

#### 4. Ariketa

CO<sub>2</sub> solidoaren lurrun-presioaren adierazpena hau da:

$$\ln p = -\frac{3115}{T} + 27.52$$

1. Horretan,  $p$  da presioa Pa-etan adierazita eta  $T$ , tenperatura K-ean.
2. Puntu hirukoitzaren tenperatura  $-56.2^\circ\text{C}$  da eta fusio-beroa,  $8328\text{ J/mol}$ .
3. Lortu CO<sub>2</sub> likidoaren lurrun-presioa  $0^\circ\text{C}$ -an.

#### 5. Ariketa

Hidrogenoaren puntu hirukoitzaren tenperatura  $14\text{ K}$  da eta, tenperatura berean, hari dagokion fusio-beroa,  $80\text{ J/g}$ .

Likidoari dagokion lurrun-presioa honako adierazpen honek eman digu:

$$\ln p = 6.8 - \frac{122}{T} - 0.3 \ln T$$

1. Lortu hidrogeno solidoaren lurrun-presioa  $10\text{ K}$ -ean.  
(*Laguntza:* gogoratu Hess-en legea, zeinaren arabera puntu hirukoitzean agertu daitezkeen fase-trantsizioekin lotutako beroen batura nulua den.  
Hau da:  $\Delta H_{s \rightarrow l} + \Delta H_{l \rightarrow g} + \Delta H_{g \rightarrow s} = 0$ )

#### 6. Ariketa

Esku artean dugun sistemaren kasuan ezaguna da solido/likido oreka-kurbaren malda, puntu hirukoitzean ( $20\text{ K}$ -ean):  $10^2$ .

Gainera, puntu horretan, fase solidoaren eta likidoaren arteko bolumen espezifikoen arteko kendura ere ezaguna da (tenperatura-tarte handi batean konstantea dena):  $2 \times 10^{-2}$ .

1. Lortu zer presiotan hasiko den irakiten solidoa,  $12\text{ K}$ -eko tenperaturan.
2. Honako hau da likido/lurruna oreka-kurbaren adierazpena:

$$p = T^{\frac{3}{10}} \exp\left(\frac{6.8T - 122}{T}\right)$$

#### 7. Ariketa

Zilindro batean  $500\text{ gr}$  ur likido dago,  $0.25\text{ atm}$  eta  $20^\circ\text{C}$ -an.  $80^\circ\text{C}$ -an dagoen bero-iturriarekin kontaktuan ezarriz eta presioa konstante mantenduz, ura berotu da.

1. Lortu uraren eta bero-iturriaren entropia-aldakuntzak.  
Lurruna/likidoa oreka-kurbak ondoko ekuazioari segitu dio:

$$\ln p = \frac{-4881}{T} + 19.72$$

Adierazpen horretan  $p$  presioa merkurio-milimetrotan neurtu da.  
Uraren bero-ahalmena da  $0.3\text{ cal/gK}$ .

## 8. Ariketa

80 ° C-an dagoen bero-iturriarekin ukipenean, bi zatitan banaturik dagoen tanga dugu esku artean. Zatietakoa batean 100 gr ur dago, 1 atm-n. Bestea, ordea, askoz ere handiagoa, hustu dugu. Zati biak lotu duen giltza irekitakoan, ura oso-osorik lurrundu da eta, bukaerako oreka-egoeran, 0.25 atm-n dagoen lurruna baino ez dago.

1. Irudikatu hasierako eta bukaerako egoerak  $p/T$  diagraman.
2. Lortu urari dagokion entropia-aldaketa.

Uraren lurrunketaren bero-sorra 540 cal/g da.  
Ur likidoaren zabalkuntza-koefizientea  $\alpha = 0.5 \times 10^{-3} K^{-1}$ , 80 ° C-an.  
Ur likidoaren presioarekiko bolumen-aldakuntza arbuigarria da.  
Onartu lurruna gas ideala dela eta  $v_g \gg v_l$  bete dela.

## 9. Ariketa

Ur likidoaren entropia molarra 70 J/Kmol da, 25 ° C eta 1 atm-eko baldintzatan.

Lortu honako hauek:

1. Ur-lurrunaren entropia molarra 120 ° C eta 2 atm-n; lurrunari dagokion egoera-ekuazioa ondoko hau dela onartuz:  $p(v - b) = RT$ , non  $b = 0.0305$  l/mol den.
2. Aipaturiko bi egoeren arteko *Gibbs*-en funtzioaren aldaketa.

Likidoaren bero-ahalmena: 4.2 J/gK. Lurrunaren bero-ahalmena:  $c_p = c_1 + c_2 T$ , non  $c_1 = 30.1$  J/molK den eta  $c_2 = 11.3 \times 10^{-3}$  J/molK<sup>2</sup>.

Uraren lurrunketa bero-sorra (100 ° C eta 1 atm-n): 540 cal/g.

## 10. Ariketa

Aztertu beharreko sistema ondokoa da: 1 atm-n dagoen gordailuan sartu dugun substantzia baten lurruna. Gordailua 400 K-ean dagoen bero-iturriarekin kontaktuan jarri dugu; eta, tenperatura konstate mantenduz, 10 atm-raino konprimatu dugu.

Ezaguna da substantzia hori 300 K-ean eta 1 atm-ko presioan lurrunduko dela.

Lurrunketa prozesuari dagokion entropia-aldakuntza malda negatiboko lerro zuzena da, ondokoa hain zuzen ere:  $\Delta s = -0.0676$  (cal/K<sup>2</sup> mol)  $\times T + 37.856$  (cal/mol K).

Substantziaren likidoaren bolumen espezifikoa ondoko egoera-ekuazioari segitu dio:  $v = v_0(1 + aT)$ ;  $a = 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>.

1. Irudikatu prozesua  $p/T$  diagraman, ezagunak diren puntu guztiak kokatuz.
2. Kalkulatu sistemaren entropia-aldakuntza.
3. Kalkulatu fase-trantsizioan gertatu den barne-energiaren aldaketa.
4. Puntu hirukoitzaren tenperatura 200 K bada, nola kalkulatu zenuke puntu hirukoitzaren presioaren balioa? Azaldu.

## 11. Ariketa

Esku artean dugun sistemari dagokion lurrunketa-tenperatura 7 ° C da, presioa 1 atmosfera denean. Lurrunketa-prozesuari dagokion entropia-aldaketa ondoko adierazpenak eman digu:  $\Delta s = a(T - T_0)$ , non  $a = 0.0676$  cal K<sup>-2</sup> mol<sup>-1</sup> den eta  $T_0 = 560$  K.

Fase likidoaren bolumen molarra gas faseari dagokionarekin alderatuz baztergarria dela onartuz eta, gainera, gas fasea gas idealtzat harturik, lortu ondokoak  $120^\circ\text{C}$ -an:

1. lurrun-presioa,
2. lurrunketa-entalpia eta
3.  $120^\circ\text{C}$ -an gertatuko den barne-energiaren aldaketa.

### ~~17.~~ Ariketa

Esku artean  $30^\circ\text{C}$ -an eta 1 atm-n dagoen 1 Kg ur likidoa dugu eta  $-20^\circ\text{C}$ -an dagoen 0.5 kg izotzarekin kontaktu termikoan jarri da.

1. Lortu zenbat izotz urtuko den.
2. Lortu sistema osoaren entropia-aldakuntza.
3. Zer gertatuko litzateke 1 kg ur egon beharrean 2 kg balego?

$$C_p(\text{ ur lik.}) = 1.0 \text{ cal}$$

$$C_p(\text{ ur sol.}) = 0.5 \text{ cal}$$

$$\Delta H(\text{ fusioa izotza}) = 80.0 \text{ cal}$$

# FASE-TRANSIZIOKO ARIKETAK

③  $F = f(T) - RT \ln V + \frac{a}{V}$ , ez-egonkortasoneko gunea?

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2}$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = f'(T)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = \frac{RT}{V^2} + \frac{2a}{V^3} \geq 0 \text{ beti}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = f''(T) \leq 0$$

$f(T)$  funtzioa garbila bada beti eta dago ez-egonkortasoneko gunea?

⑦ 3 fase ditugu

$$S_3 > S_2 > S_1$$

$$V_3 > V_2 < V_1$$

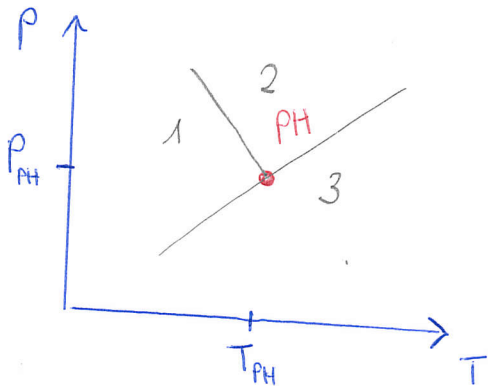
finikatu gut  
 $V_3 > V_1$

Jakiniki  $\frac{dP}{dT} = \frac{S - S'}{V - V'}$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{1 \rightarrow 3} = \frac{S_3 - S_1}{V_3 - V_1} > 0$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{1 \rightarrow 2} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} < 0$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{2 \rightarrow 3} = \frac{S_3 - S_2}{V_3 - V_2} > 0$$



⑨ Puntu kritikoa van der Waals-en egoera ekuazio mekanikoaren kasuan.  $\Rightarrow$  Puntu kritikoa kalkulatzeko  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$  n aldagai kalkulatzeko n-1 deribatu behar ko dira  $(P_k, V_k, T_k)$

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2}$$

$$\frac{RT}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^3}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

$$T_k = \frac{2a}{V_k^3} \frac{(V_k-b)^2}{R} \Rightarrow T_k = \frac{8ab^2}{R27b^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$$

$$\frac{4a}{V_k^3(V-b)} = \frac{6a}{V_k^4} \Rightarrow T_k = \frac{8a}{27bR}$$

$$P = \frac{R8a}{27bR2b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{4a-3a}{27b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

$$4aV_k = 6aV_k - 6ab$$

$$3b = V_k$$

10. P

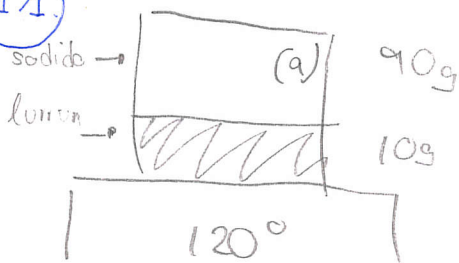


Fusio berria: gas  $\rightarrow$  likido objektuak beharrezko energia.

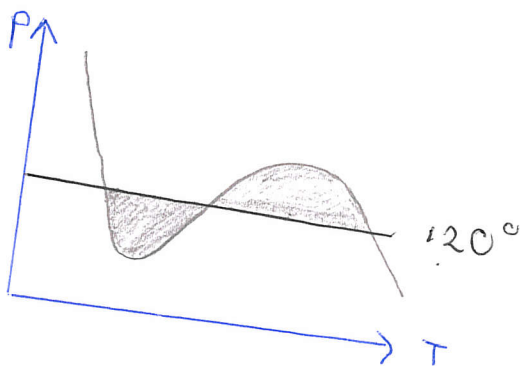
$$\Delta H_{\text{lunua}} = T \Delta S$$

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

11.



P, V

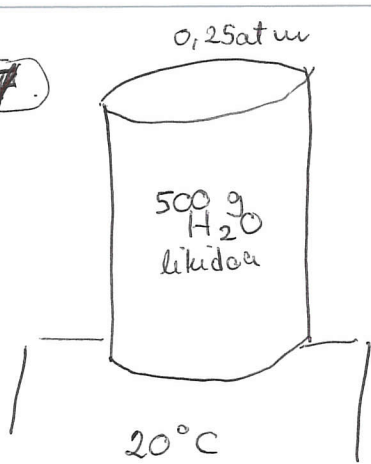


18. (1)  $P_{17}$  kalkulatu

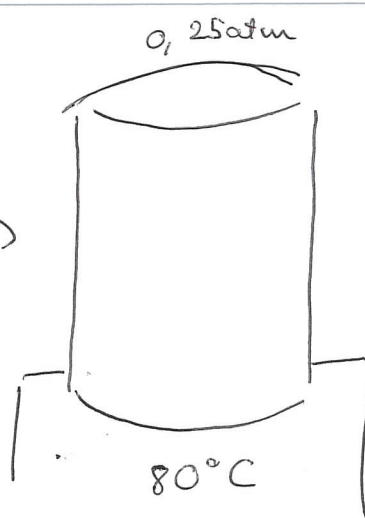
(2)  $P_{17}$  eta gasa diguenten ondetz klata P

17.  $\Delta h_{s-l} + \Delta h_{l-g} + \Delta h_{g-s} = 0$   
sublimazioa s  $\rightarrow$  g

7.



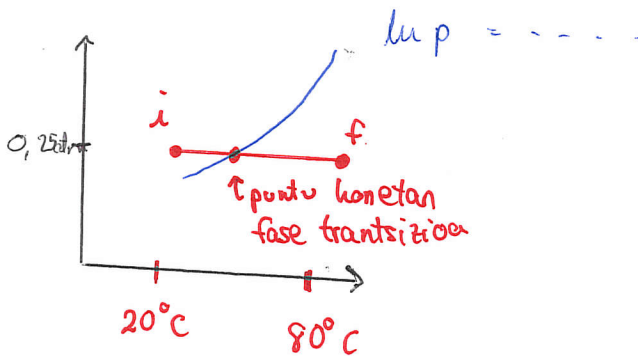
⇒



Lurrun - likido oreka kurba

$$\ln p = \frac{-4881}{T} + 19,72$$

$$0,25 \text{ atm} \cdot \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} = 190 \text{ mmHg}$$



$$\ln 190 = \frac{-4881}{T} + 19,72$$

$$T = 337,25 \text{ K} = 64^\circ\text{C}$$

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = \Delta S_{i \rightarrow FT}^{(H_2O(l))} + \Delta S_{FT}^{H_2O} + \Delta S_{FT \rightarrow g}^{(H_2O(g))}$$

$$S = S(T, p)$$

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

$$[dS]_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p [dT]_p$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + k$$

$$\Rightarrow \Delta h_{FT} = 4881 R$$

$$T \Delta S_{FT} = \Delta H_{FT}$$

$$\Delta S_{FT} = \frac{\Delta H_{FT}}{T}$$

adierazpen molarrena pasatu.

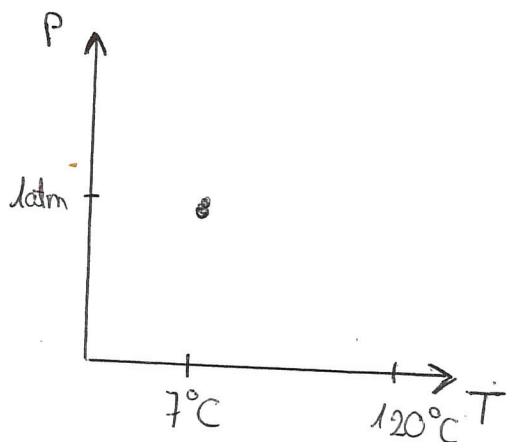
Bero iturriarena  $\Delta S = \frac{Q}{T}$  ←  $\Delta h$  kalkulatu, p leke delako

21.  $T_{\text{lurrun}} = 7^\circ\text{C}$        $\Delta S_{g \rightarrow y} = a(T - T_0) \Rightarrow$  lurruntze prozesua.

$p = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$

$T = 120^\circ\text{C}$  denean:

(a) lurrun-presioa.



$$\Delta S = \frac{\Delta h}{T}$$

$$\Delta h = aT(T - T_0)$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{a}{R} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT$$

$$\ln 760 = \frac{0,0676}{R} \cdot 285,3$$

$$\ln P = \frac{a}{R} T - \frac{a}{R} T_0 \ln T + C'$$

$$- \frac{0,0676}{R} \cdot 560 \ln 285,3 + C' \Rightarrow C' =$$

Oreka kurba guztiz ezaguta  $T$  ordezkatu eta lurrun presioa lortuko dugu.

(b) lurruntze entalpia.

$$\Delta h = \Delta S \cdot T = a \overset{\substack{\text{lurruntze} \\ \text{temperatura}}}{T} (T - T_0)$$

(c) barne-energia aldatzea

$$u = u(s, v), \Delta u = u^g - u^l$$

$$(du = Tds - pdv)_{g \rightarrow y}$$

$$\Delta u = T \Delta S_{FT} - P \Delta V_{FT}$$

$$\Delta V_{FT} \approx V_g \quad \text{lur bilketa}$$

$$V_g = \frac{RT_{FT}}{P_{FT}}$$

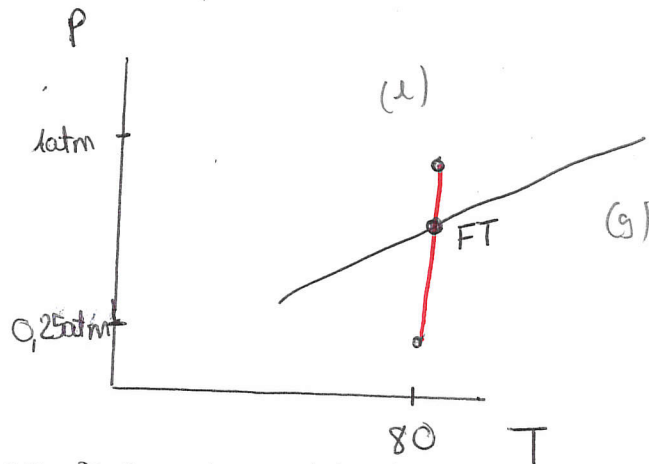
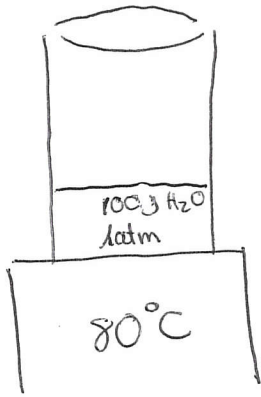
Beste modu bat

$$h = u + pv \Rightarrow \Delta u = \Delta h - p \Delta v$$

$$\Delta u_{FT} = \Delta h_{FT} - P \Delta v_{FT}$$



8.



•  $\Delta H_{FT} = 540 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \Rightarrow$  bero-sorra, konstante zat hartuta

•  $T = 80^\circ\text{C} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0,5 \cdot 10^{-3}$

•  $\Delta V_{\text{lik}}$  arbuiagarria

• Gas ideala

$R \approx 2 \text{ cal}$

latu,  $100^\circ\text{C} \Rightarrow C$  finkabete

$\ln P = \frac{-270}{T} + C$   
 $\uparrow$   
 $P_{FT}$  hemendik

$\Delta S_{i \rightarrow f} = \Delta S_{i \rightarrow FT}^{(l)} + \Delta S_{FT}^{(l \rightarrow g)} + \Delta S_{FT \rightarrow f}^{(g)}$

$S = S(T, P)$

$[dS]_T = \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T (dP)_T$

$[dS]_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P (dP)_T$

Maxwell-en erlazioak

(3)

$[dS]_T = - \frac{nR}{P} [dP]_T$

$\Delta S_{(g)} = R \ln \frac{P_{FT}}{P_c}$   
 $P_c \leftarrow \text{latu}$

$\Delta S_{FT} = \frac{\Delta H}{T}$

(e)  $[dS]_T = - \alpha \cdot V (dP)_T$

$\Delta S_{(l)} = \alpha \cdot V_{(l)} \cdot (P_i - P_{FT})$   
 $\uparrow$   
 latu

25. oriketa ren zati bat

23.

$$\frac{d}{dT} \left( \ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T \right), \Delta H^{\text{korrun}}$$

3. kurbiaketa ez da betetzen

2. kurbiaketa

edo aldagaien konstantea

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{B}{T^2} + \frac{C}{T}$$

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{BP}{T^2} + \frac{CP}{T} = P \left( \frac{\Delta h}{RT^2} \right)$$

$$\frac{\Delta h}{RT^2} = -\frac{B}{T^2} + \frac{C}{T} \Rightarrow \Delta h = -BR + CRT$$

5.

$$\Delta h = 122R - 0,3RT$$

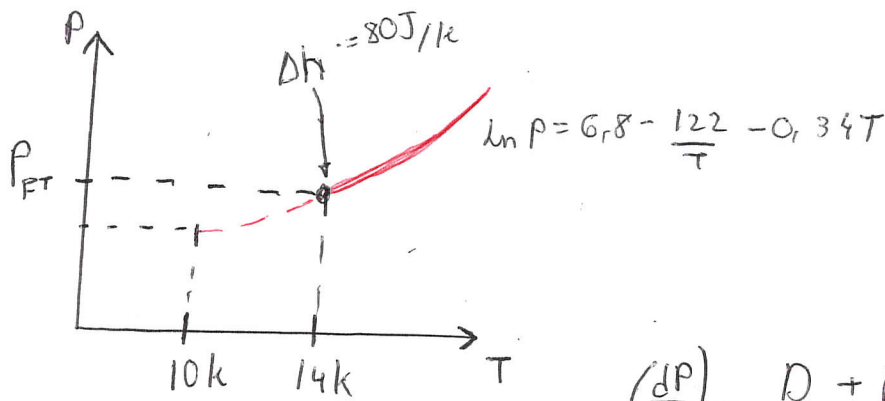
$$T_{PH} = 14k$$

$$\Delta h_{s \rightarrow l} \Big|_{PH=14k} = 80 \text{ J/mol}$$

$$\ln P_{l \rightarrow g} = 6,8 - \frac{122}{T} - 0,3 \ln T$$

$$\Delta h_{l \rightarrow g} = 122R - 0,3RT$$

Onartuko dugun  $s \rightarrow g$  entalpia berdina aldatzen dela (forma berekoa)



$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{s \rightarrow g} = \frac{\Delta h_{s \rightarrow g}}{RT^2} P$$

$$\Delta h_{s \rightarrow l} + \Delta h_{l \rightarrow g} + \Delta h_{g \rightarrow s}$$

$$\Delta h_{s \rightarrow l} + \Delta h_{l \rightarrow g} = -\Delta h_{g \rightarrow s}$$

$$\Delta h_{s \rightarrow l} + \Delta h_{l \rightarrow g} = \Delta h_{s \rightarrow g}$$

$$\left( \frac{dP}{dT} \right)_{s \rightarrow g} = \frac{D + R(B - CT)}{RT^2} P \Rightarrow \text{temperatura altuak} \\ \text{menpekotasuna}$$

$$\ln P = -\frac{D}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{B}{T} - C \ln T + k$$

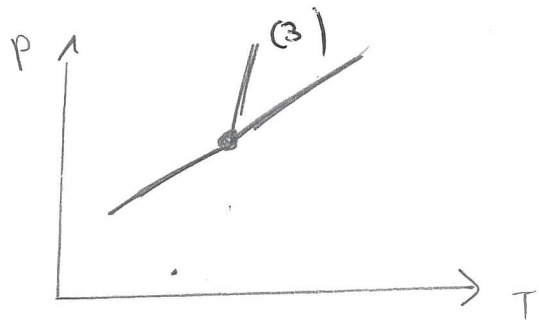
6.

s → l malda ezaguna

$$10^2 = \frac{dP}{dT} \quad (3)$$

$$T_{PH} = 20 \text{ K}$$

$$\Delta V_{s \rightarrow l}^0 = 2 \cdot 10^{-2}, \Delta T \gg C_p \text{ kte}$$



s → g T = 12 K, P ?

$$\ln \frac{P}{T^{3/10}} = 6,8 - \frac{122}{T}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \Rightarrow \Delta S = 2$$

$$\Delta h_{s \rightarrow l} = \Delta S \cdot T$$

$$\Delta h_{PH}^{s \rightarrow l} = 40$$

$$\ln P = 6,8 - \frac{122}{T} + \frac{3}{10} \ln T \Rightarrow \text{likido / gas}$$

$$\Delta h_{PH}^{l \rightarrow g} = 128R$$

$$\frac{dP}{P} = dT \left( \frac{122}{T^2} + \frac{3}{10} \frac{1}{T} \right) \Rightarrow \Delta h^{l \rightarrow g} = \left( 122 + \frac{3}{10} T \right) R$$

$$\text{Hess-en legea} \Rightarrow \Delta h_{PH}^{l \rightarrow g} + \Delta h_{PH}^{g \rightarrow s} + \Delta h_{PH}^{s \rightarrow l} = 0$$

$$\Delta h_{PH}^{s \rightarrow g} = 40 + 128R \Rightarrow$$

30.

l → s

$$\Delta = 0$$

$$\Delta u = T_{FT} \Delta S_{FT} + P_{FT} \Delta V_{FT} \Rightarrow (du = T ds - p dv)_{FT}$$

$$(dh = T ds + v dp)_{FT}$$

likidotik solidora

$$\Delta h = T_{FT} \Delta S_{FT}$$

$$0 \geq \Delta S =$$

$$\Delta f = -P_{FT} \Delta V_{FT}$$

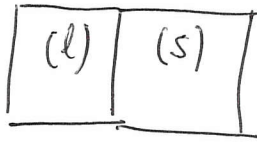
$$df = -s \Delta T - p dv$$

$\Delta S^u \geq 0 \Rightarrow$  Ez da 2. printzipioaren aurka,  $\Delta S^{sis} \leq 0$  delako  
 itzulgarria baina ingurune bat dutegu. Bai norantzko  
 $\Delta S^u = 0$  batean zein bestean eskua sartzen da.

24.

$T = 30^\circ\text{C}$   
 $p = 1\text{atm}$  } 1kg  $\text{H}_2\text{O (l)}$

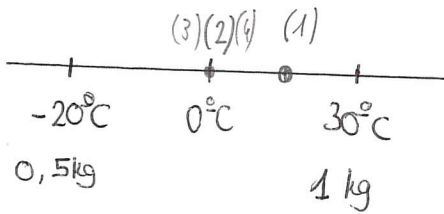
$T = -20^\circ\text{C}$   
 $p = 1\text{atm}$  } 0,5kg  $\text{H}_2\text{O (s)}$



unbertsoa

Askatasun termikoa  $\Rightarrow$  Energia trukatuta bero moduan

$Q^{osoa} = Q^{(s)} + Q^{(l)} = 0$  bi blokeek unbertsoa osatzen dutelako



$0 = Q_{T_i^{(s)} \rightarrow T_{FT}}^{(s)} + Q_{FT}^{(s)} + Q_{FT \rightarrow T_f}^{l(s)} + Q_{T_i^{(l)} \rightarrow T_f}^{l}$

(1) Hipotesi bezala hartuta sistemak oreka likido egoeran irango duela.

(2)  $Q_{T_i \rightarrow FT} + Q_{T_i \rightarrow T_{FT}}^{l} = 0$

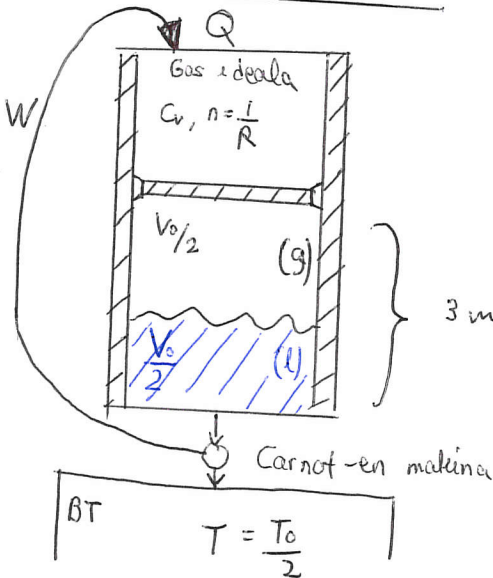
(3)  $Q_{T_i \rightarrow T_{FT}} + Q_{T_{FT}}^{s-l} m^s + Q_{T_i \rightarrow T_f}^{l} = 0$

(4)  $Q_{T_i^s \rightarrow T_f} + Q_{FT}^{s-l} + Q_{T_i^l \rightarrow T_f}^{(l)} = 0$

Fase trantsizioren iritsi eta kasu ezberdinetan, likidoa eta solidoaren banaketaren arabera.

27, 24  
~~12, 13, 14, 16~~

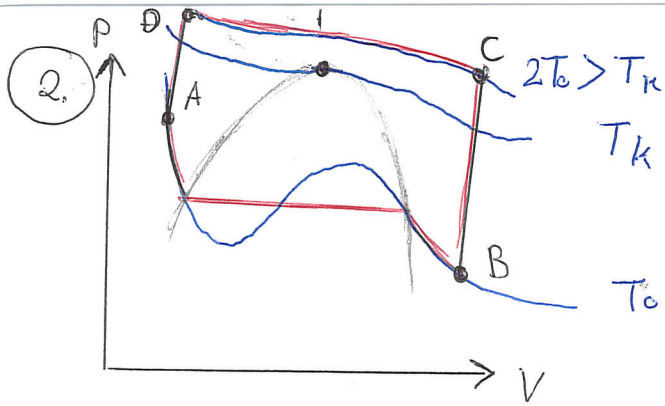
AZTERKETA 1.



$2V^l = V^g$

$l = \Delta h_{l \rightarrow g}$   
 $(T_0, p_0)$

Behoko pistoian  $T$  kte mantenduko da baina gasetik likidora masa pasatuko da, berrun "likidotu". Guztia likidora pasatzen ari den einen Carnoten makinara lana iritsiko da eta goiko pistoira bero moduan sartu. Bero horrek pistoi ugikorra beheantze mugitzen du eta bigarren pistoian presioa egongo du, honek likidotzea bueltatuz.



ARIKETA ORRIA

12.  $Q^L = 1000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = 4185,8 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$

$T = 127^\circ\text{C} = 400\text{K}$

$P_1 = 800 \text{ mmHg} = 1,05 \text{ atm}$

$P_2 = 810 \text{ mmHg} = 1,07 \text{ atm}$

$\ln P = -\frac{Q^L}{nRT} + C'$

Baldintza aplikatuz  $C'_1 = 1,31$

$T = \frac{Q^L}{R(\ln P - k)} = 406,08 \text{ K} \approx \underline{133,06^\circ\text{C}}$

Fase transiziocan entalpia:

$\left( \Delta S = \frac{Q_{itz}}{T} \right)_{FT}$

Clausius-Clapeyrenen ekuazioa

$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{L \rightarrow G} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \approx \frac{\Delta S}{V_g} \approx \frac{\Delta S}{nRT} P = \frac{Q^L}{nRT^2} \cdot P$

13.  $Q_F = 80 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \approx 334,869 \text{ J/g}$

$T = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$

$p = 1 \text{ atm}$

$V^l = 1 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$

$V_s = 1,091 V_l$

$p = -\frac{Q^F}{0,091} \ln T + C'$

Fase transiziocan entalpia:

$\left( \Delta S = \frac{Q_{itz}}{T} \right)_{FT}$

$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right) = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{Q_F}{T \cdot 0,091}$

$-\frac{0,091}{Q^F} (P - C) = \ln T \Rightarrow T = e^{-\frac{0,091}{Q^F} (P - C)}$

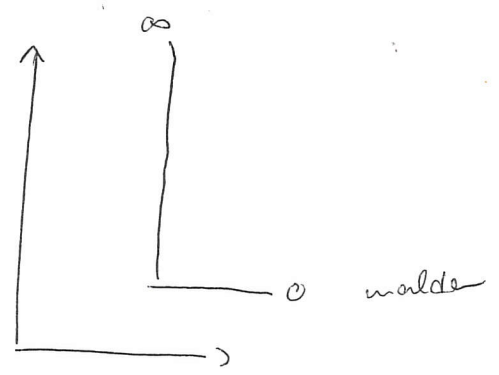
Datuak ordezkatu.

(14)

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{S \rightarrow g} \approx 10^{-8} \frac{\text{atm}}{^{\circ}\text{C}}$$

$$P = 0,006 \text{ atm}$$

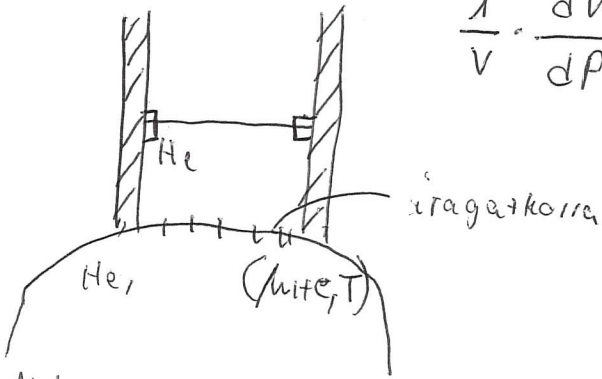
$$T = 273,75 \text{ K}$$



C. 7. 4. 18

Hau kalkulatu ean ikusiko duzu dibergentzia daukala.

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dP}$$



Materia eta boso iturria

$$\textcircled{2} \quad \ln P = 24,38 - \frac{3063}{T} \Rightarrow \text{lurrontzea } l \rightarrow g$$

$$\ln P = 27,92 - \frac{3754}{T} \Rightarrow \text{sублиmazioa } s \rightarrow g$$

(a) Fase-trantsizio kalkitzari dagokion beroa

lurrunketa beroa:  $\Delta h_{l \rightarrow g}$

$$\ln P = 24,38 - \frac{3063}{T}$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{3063}{T^2} dT \Rightarrow \Delta h = 3063 \cdot R$$

Sублиmazio beroa:  $\Delta h = 3754 \cdot R$

(b)  $P_{PH}, T_{PH} ?$

$$\ln P_{PH} = 24,38 - \frac{3063}{T_{PH}}$$

$$\ln P_{PH} = 27,92 - \frac{3754}{T_{PH}}$$

} Sistema ebatzi

$$\textcircled{3} \quad \ln P = -\frac{3115}{T} + 27,52, [P] = Pa = \frac{1}{101325} \text{ atm}$$

$$T_{PH} = -56,2^\circ C = 216,8 K \sim P_{PH} = 514998 Pa$$

$$\Delta h_{s \rightarrow l} = 8328 J/mol$$

• Lurrun-presioa  $T = 0^\circ C$  denean?

$$\frac{dP}{P} = \frac{3115}{T^2} dT \Rightarrow \Delta h_{s \rightarrow g} = 3115 R$$

Puntu hirukoitzean: Hess-en legea  $\Delta h_{s \rightarrow g} + \Delta h_{g \rightarrow l} + \Delta h_{l \rightarrow s} = 0$

$$3115 R - 8328 = \Delta h_{l \rightarrow g} = 17557 J/mol$$

Clausius / Clapeyronen ekuazioa:

$$\circ \frac{dP}{P} = \frac{\Delta h}{RT^2} dT$$

$$\ln P = \int \frac{17557}{RT^2} dT$$

$$\ln P = \frac{-2112,75}{T} + C \Rightarrow C = 22,9$$

C finkatzeko puntu hirokaitza

$$\ln P = \frac{-2112,75}{273} + 22,9$$

$$P = 3840023,372 \text{ Pa}$$

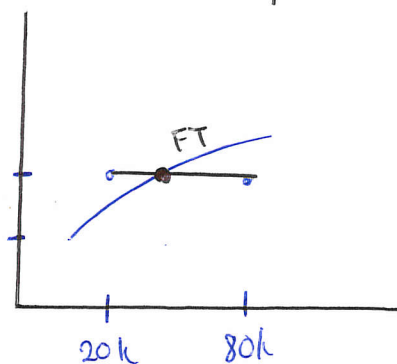
7. Zilindro barruan: Bero iturria  $T^{\text{BI}} = 80^\circ\text{C}$   
 500 g  $\text{H}_2\text{O}$  likido P lde mantendu.  
 $P_{\text{H}} = 0,25 \text{ atm}$   $l \rightarrow g \Rightarrow \ln P = \frac{-4881}{T} + 19,72$   
 $T_{\text{H}} = 20^\circ\text{C}$   $C_p = 0,3 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}}$

(a) Uraren eta bero iturriaren  $\Delta S$

Unibertsoa: zilindroa + bero-iturria

$$\Delta S^{\text{BI}} = \frac{Q}{T^{\text{BI}}}$$

$$\Delta S^{\text{sis}} = \Delta S^{\text{l}} + \Delta S^{\text{FT}} + \Delta S^{\text{g}}$$



Fase trantsizioa ze tenperatura tan gertatu da?  $T_{\text{FT}} = 337,25 \text{ K} = 64,25^\circ\text{C}$

$$\Delta h_{l \rightarrow g} = 4881 \text{ R}$$

$$\Delta S_{\text{FT}} = \frac{4881 \text{ R}}{T_{\text{FT}}} = 120,27 \text{ J/K}$$



$$\Delta S_{l \rightarrow g} = ?$$

$$S(T, P) \Rightarrow [dS]_P = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P [dT]_P = \frac{C_p}{T} [dT]_P$$

$$C_p \cdot m = 500 \cdot 0,3 \frac{\text{cal}}{\text{K}} \cdot \frac{4,184 \text{ J}}{1 \text{ cal}} = 627,600 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Delta S_{l \rightarrow FT}^l = C_p \ln \frac{337,25}{293} = 88,273 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{FT \rightarrow f}^g = C_p \ln \frac{353}{337,25} = 28,65 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S^{\text{sis}} = 237,19 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Bero-itorriarena: P He denet

$$Q = \Delta h$$

$$[dQ = du - PdV] \times$$

$$\Delta h_{l+g} + \Delta h_{FT} + \Delta h_g = Q$$

$$\Delta h_{l+g} =$$

$$\Delta h [dh]_P = T [dS]_P = C_p [dT]_P$$

$$\Delta h = C_p \Delta T$$

$$Q = 4881 \text{ R} + 31656 = 78217,11 \text{ J}$$

$$\Delta S^{\text{BI}} = 221,57 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta S^{\text{uni}} = 458,77 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

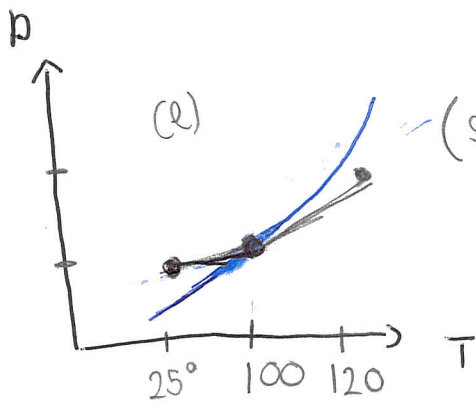
9.  $S_* = 70 \frac{\text{J}}{\text{kmol}}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  direuean  
 $\uparrow$  Ur likidoa  $c_p^l = 4,2 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$   $c_p^g = A + BT$

• Lurronaren egoera - ekuazioa:  $p(v-b) = RT$ ,  $b = 0,0305 \frac{\text{l}}{\text{mol}}$   
 $S(120^\circ\text{C}, 2 \text{ atm})?$   $\Delta h_{FT} = 540 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$

$$\Delta S = \Delta S^l + \Delta S_{FT} + \Delta S^g$$

Fase-trantsizioa  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  -tan gertatzen da.

$$\Delta S_{FT} = \frac{\Delta h_{FT}}{T} = 6,057 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$$



$l \rightarrow FT$ ,  $P$  kite

$$[dS]_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p [dT]_p$$

$$\Delta S^l = c_p^l \ln \frac{100^\circ}{25^\circ} = 0,9428 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

$FT \rightarrow g$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{c_p^g}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dP =$$

$$= \left(\frac{A}{T} + B\right) dT - \frac{R}{P} dP$$

$$\Delta S^g = A \ln \frac{120}{100} + B(120 - 100) - R \ln \frac{2 \text{ atm}}{1 \text{ atm}}$$

$\Delta S^g$ :

$$\Delta S \text{ jakinda } S' = \Delta S + S_*$$

(b) Gibbs-en funtzioa ez da aldatuko fase-trantsizioan

$$\Delta G^l \Rightarrow dG = -SdT - VdP$$

$$[dG]_p = -S[dT]_p$$

$$S(T) = A \ln T + BT - A \ln P + C$$

$$\Delta G^g \Rightarrow dG = -SdT - \left(\frac{RT}{P} + b\right)dP$$

(c) Jarraipena:  $\Delta h^{s \rightarrow g}$  badakizun.

Clausius / Clapeyron-en ~~erantzitua~~ ekuazioa:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

• Egoera bat kondentsatua dago eta bestea ez  $V_s \ll V_g$

$$\Delta V = V_g$$

• Gasak idealtzat hartuko dugu.  $PV = nRT$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S P}{RT}$$

• Presioa konstantetzat har dezakegu,  $\Delta S = \frac{1}{T} \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \frac{\Delta h}{T}$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h P}{RT^2}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta h}{RT} + C'$$

