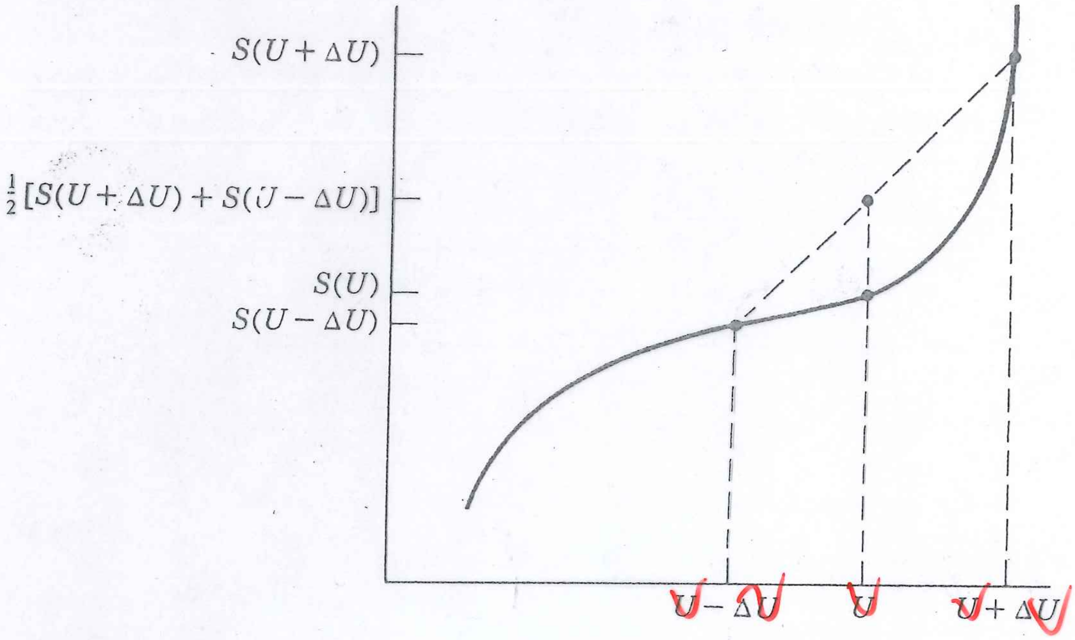
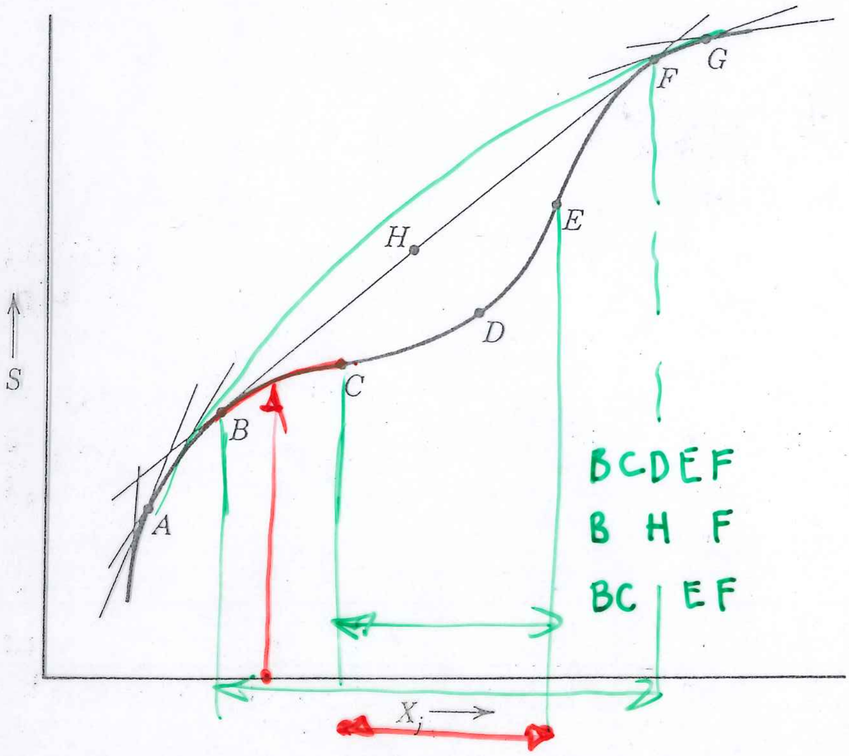
EGONKORTASUNERAKO BALDINTZAK

* EGONKORTASUNERAKO BALDINTZEN ONDORIOZTAPEN KUALITATIBOA : ADIERAZPIDE GRA.
* EGONKORTASUNERAKO BALDINTZEN ONDORIOZTAPEN KUANTITATIBOA : ONDORIO FISIKOAK
  - METAEGONKORTASUNA
  - EGONKORTASUNA
  - POTENTZIAL TERMODINAMIKOETAKO EGONKORTASUNERAKO BALDINTZEN AZTERKETA
* EGONKORTASUNERAKO BALDINTZEN ONDORIOZTAPEN KUANTITATIBOA — AUKERAKO [illegible]
  - OSAGAI BAKARREKO SISTEMA
  - OSAGAI ANITZEKO SISTEMA
* LE CHATELIER-REN PRINTZIPIOAREN ENUNTZIATUA
* LE CHATELIER/BRAUN-EN PRINTZIPIOAREN ENUNTZIATUA
  - ADIBIDE ADIERAZGARRIA
* LE CHATELIER-REN PRINTZIPIOAREN FROGAPENA
* LE CHATELIER/BRAUN-EN PRINTZIPIOAREN FROGAPENA

(i) - EGONKORTASUNERAKO BALDINTZEN ONDORIOZTAPEN $\boxed{\text{KUALITATIBOA}}$ (S ADIERAZPENA)





(ii) - EGONKORTASUNERAKO BALDINTZEN ONDORIOZTAPEN $\boxed{\text{KUANTITATIBOA}}$ (S ADIERAZPENA)

$$S(U+\Delta U, V+\Delta V, N) + S(U-\Delta U, V-\Delta V, N) \leq 2S(U,V,N)$$

$$\boxed{S(U+\Delta U, V+\Delta V, N) + S(U-\Delta U, V-\Delta V, N) - 2S(U,V,N) \leq 0}$$

$$S(U+\Delta U, V+\Delta V, N) = S(U,V,N) + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}\Delta U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}\Delta V\right] + \frac{1}{2!}\left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)\Delta U^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)\Delta V^2 + \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)\Delta U\Delta V + \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)\Delta U\Delta V\right]$$

$+ \ldots$ TAYLOR GARAPENEKO GAINONTZEKO ORDENAK

+

$$S(U-\Delta U, V-\Delta V, N) = S(U,V,N) + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}(-\Delta U) + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}(-\Delta V)\right] + \frac{1}{2!}\left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)\Delta U^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)\Delta V^2 + \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)\Delta U\Delta V + \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)\Delta U\Delta V\right]$$

$+ \ldots$ TAYLOR GARAPENEKO GAINONTZEKO ORDENAK

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)(\Delta U)^2 + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)(\Delta V)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U\partial V}\right)\Delta U\Delta V \leq 0$$

BALIOKIDEAK !!

$$\boxed{S_{UU}(\Delta U)^2 + S_{VV}(\Delta V)^2 + 2S_{UV}\Delta U\Delta V \leq 0}$$

$$S_{UU}\underbrace{\left\{S_{UU}(\Delta U)^2 + 2S_{UV}\Delta U\Delta V + S_{VV}(\Delta V)^2\right\}}_{\leq 0} \geq 0$$

$\boxed{S_{UU} \leq 0}$ (1)

$\boxed{S_{UU}S_{VV} - S_{UV}^2 \geq 0}$ (2)

ONDORIOAK !!

INTERPRETAZIOA! (INHOMOGENEOTASUNA)

(iii) - EGONKORTASUNERAKO BALDINTZEN ONDORIOZTAPENA KUANTITATIBOA S

$$d^2 s = \frac{1}{2}\left[S_{uu}(du)^2 + 2S_{uv}\,du\,dv + S_{vv}(dv)^2 \right]$$

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

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\partial(1/T)}{\partial u}du + \frac{\partial(1/T)}{\partial v}dv \qquad \frac{\partial s}{\partial u} \equiv \frac{1}{T}$$

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = S_{uu}\,du + S_{uv}\,dv$$

$$\boxed{du = \frac{1}{S_{uu}}\left[d\left(\frac{1}{T}\right) - S_{uv}\,dv \right]}$$

$$(du)^2 = \frac{1}{S_{uu}^2}\left[d\left(\frac{1}{T}\right) - S_{uv}\,dv \right]^2$$

$$= \frac{1}{S_{uu}^2}\left[d^2\left(\frac{1}{T}\right) + S_{uv}^2 (dv)^2 - 2S_{uv}\,d\left(\frac{1}{T}\right)dv \right]$$

$$d^2 s = \frac{1}{2}\left[S_{uu}\left\{ \frac{1}{S_{uu}^2}\left(d^2\left(\frac{1}{T}\right) + S_{uv}^2(dv)^2 - 2S_{uv}\,d\left(\frac{1}{T}\right)dv \right) \right\} + \right.$$

$$\left. 2S_{uv}\left\{ \frac{1}{S_{uu}}\left(d\left(\frac{1}{T}\right) - S_{uv}\,dv \right) \right\} + S_{vv}(dv)^2 \right]$$

$$\boxed{d^2 s = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{S_{uu}} d^2\left(\frac{1}{T}\right) + \left(S_{vv} - \frac{S_{uv}^2}{S_{uu}} \right)(dv)^2 \right]}$$

$$d^2 s \leq 0$$

$\frac{1}{S_{uu}} \leq 0$ $\left(S_{vv} - \frac{S_{uv}^2}{S_{uu}} \right) \leq 0$	$(S_{vv}S_{uu} - S_{uv}^2) \geq 0$

(iii)' - EGONKORTASUNERAKO BALDINTEEN ONDORIOZTAPENA $\boxed{\text{KUANTITATIBOA}}$ u

$$d^2u = \frac{1}{2}\left[u_{ss}(ds)^2 + 2u_{sv}\,ds\,dv + u_{vv}(dv)^2\right]$$

$$T = T(s,v)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)ds + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)dv \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right) \equiv T$$

$$dT = u_{ss}\,ds + u_{sv}\,dv$$

$$\boxed{ds = \frac{1}{u_{ss}}\left[dT - u_{sv}\,dv\right]}$$

$$(ds)^2 = \frac{1}{u_{ss}^2}\left[dT - u_{sv}\,dv\right]^2$$

$$= \frac{1}{u_{ss}^2}\left[(dT)^2 + u_{sv}^2(dv)^2 - 2u_{sv}\,dT\,dv\right]$$

$$d^2u = \frac{1}{2}\Big[u_{ss}\left\{\frac{1}{u_{ss}^2}\left((dT)^2 + u_{sv}^2(dv)^2 - 2u_{sv}\,dT\,dv\right)\right\} +$$

$$2u_{sv}\left\{\frac{1}{u_{ss}}\left(dT - u_{sv}\,dv\right)\right\} + u_{vv}(dv)^2\Big]$$

$$\boxed{d^2u = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{u_{ss}}(dT)^2 + \left(u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}}\right)(dv)^2\right]}$$

$$d^2u \geq 0$$

$\frac{1}{u_{ss}} \geq 0$ $\left(u_{vv} - \frac{u_{sv}^2}{u_{ss}}\right) \geq 0$	$\left(u_{vv}u_{ss} - u_{sv}^2\right) \geq 0$

ONDORIO FISIKOAK : LABURBILDUMA OROKORRA

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right) = \frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{1}{\frac{T}{T}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{T}{C_V} \Rightarrow \boxed{C_V \geq 0}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right) = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \cdots \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} = \frac{C_P}{C_V}\frac{1}{V\kappa_T} \Rightarrow \boxed{\kappa_T \geq 0}$$

- $F_{TT} \longrightarrow C_V \geq 0$
- $F_{VV} \longrightarrow \kappa_T \geq 0$

- $H_{SS} \longrightarrow C_P \geq 0$
- $H_{PP} \longrightarrow C_V \kappa_T \geq 0$

- $G_{TT} \longrightarrow C_P \geq 0$
- $G_{PP} \longrightarrow \kappa_T \geq 0$

$$\boxed{C_P - C_V = TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T}}$$

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \qquad \kappa_S \geq 0$$

$$\boxed{\begin{array}{c} C_P \geq C_V \geq 0 \\ \kappa_T \geq \kappa_S \geq 0 \end{array}}$$

SISTEMA EGONKORREAN

SISTEMA HIDROSTATIKOAN

BESTE EDOZEIN SISTEMATAN ANTZEKO DESBERDINTZAK, HOTS EZAUGARRIEKIN LOTURIKO BERO-AHALMENEN GAINEKOAK

EGONKORTASUNERAKO BALDINTZAK POTENTZIAL TERMODINAMIKOETAN

S | U   F H G

$S_{UU} \leq 0$	$S_{VV} \leq 0$	$S_{UU} S_{VV} - S_{UV}^2 \geq 0$	MAXIMOA
$U_{SS} \geq 0$	$U_{VV} \geq 0$	$U_{SS} U_{VV} - U_{SV}^2 \geq 0$	MINIMOA

POTENTZIALETARAKO BIDEA

$$P = \frac{\partial U}{\partial X} \qquad X = -\frac{\partial U[P]}{\partial P}$$

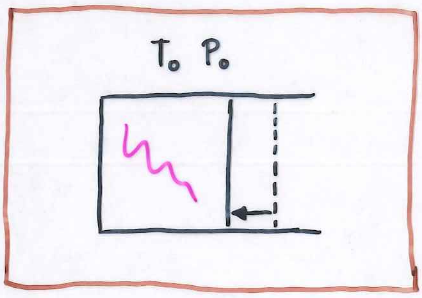
$$\frac{\partial X}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P}\left[-\frac{\partial U[P]}{\partial P}\right] = -\frac{\partial^2 U[P]}{\partial P^2}$$

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

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

$F_{TT} \leq 0$	$F_{VV} \geq 0$		MINIMOA
$H_{SS} \geq 0$	$H_{PP} \leq 0$		MINIMOA
$G_{TT} \leq 0$	$G_{PP} \leq 0$	$G_{TT} G_{PP} - G_{TP}^2 \geq 0$	MINIMOA

PRINTZIPIOEN ADIERAZGARRI DEN ADIBIDEA



$U = U(S, V, N)$ $\qquad N = K$ ALDAGAI INDEPENDENTEEN SORTA $\{S, V\}$

dV ERAGINGO DUGU SISTEMAREN GAINEAN (BERDIN ZAIGU JATORRIA)

SISTEMAK BI MAILAKO ERANTZUNA :

(1) – ZUZENEKOA : ALDAGAI EXTENTSIBOAREKIN LOTUTA DAGOEN INTENTSIBOAREN GAINEKOA

(2) – ZEHARKAKOA : GAINONTZEKO INTENTSIBOEN GAINEKOA
ETA BERAUEK LEHENGOAREN GAINEKOA

(1) ZUZENEAN : $dV \Rightarrow dP$

$$P = P(V,S) \Rightarrow dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S dV + \cancel{\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V dS}^{\,0}$$

$$dP = \;\ldots\; \Rightarrow \boxed{dP = -\left[\frac{c_P}{c_V}\frac{1}{V}\frac{1}{\kappa_T}\right] dV}$$

$$\boxed{dV < 0 \Rightarrow dP > 0}$$

gertatzen dena ; erantzuna $dP < 0$

(2) ZEHARKA : $dV \Rightarrow dT \Rightarrow dP$

$$T = T(V,S) \Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV + \cancel{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V dS}^{\,0}$$

$$dT = \;\ldots\; \Rightarrow \boxed{dT = -\left[\frac{T}{c_V}\frac{1}{\kappa_T}\alpha\right] dV}$$

$(dV > 0)$ $\qquad \alpha > 0 \Rightarrow dT < 0$ $\qquad$ BERAZ $\qquad$ EZ GUTXITZEARREN $\delta Q > 0$

$\qquad\qquad\quad \alpha < 0 \Rightarrow dT > 0$ $\qquad\qquad\qquad\quad$ GUTXITZEARREN $\delta Q < 0$

$dV < 0$ $\qquad \alpha > 0 \Rightarrow dT > 0$ gertatzen dena, beraz sartu ; erantzuna $\delta Q < 0$

(2) ZEHARKA : $dV \Rightarrow dT \Rightarrow dP$

$$T = T(V,S) \Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V dS$$

$$dT = \dots \Rightarrow \boxed{dT = -\left[\frac{1}{c_V}\frac{1}{K_T}\alpha\right] dV}$$

$(dV>0)$

$\alpha > 0 \Rightarrow dT < 0$ BERAZ EZ GUTXITZEARREN $\delta Q > 0$

$\alpha < 0 \Rightarrow dT > 0$ GUTXITZEARREN $\delta Q < 0$

(T)

$$P = P(V,S) \Rightarrow dP = \boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S} dV + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V dS$$

(1)

$$dP = \dots \Rightarrow \boxed{dP = \left[\frac{\alpha}{c_V K_T}\right]\delta Q}$$

ERANTZUNA

$\alpha > 0 \quad \delta Q > 0 \Rightarrow \boxed{dP > 0}$

$\alpha < 0 \quad \delta Q < 0 \Rightarrow \boxed{dP > 0}$

LEHENGOAREN KASUAN LORTUTAKO EMAITZA DA

PRINTZIPIOEN ENUNTZIATUAK

SISTEMA EGONKORRAREN KASUAN !

* LE'CHATELIER-REN PRINTZIPIOAREN ENUNTZIATUA :

EDOZEIN SISTEMATAN AGERTUKO* DEN EDOZEIN PERTURBAZIOK
BERAU DESAGERTARAZTEKO JOERA DUEN PROZESU ZUZENA ERAGINGO DU

PROZESU ZUZENA : SISTEMAREN LEHEN MAILAKO ERANTZUNA

* LE'CHATELIER/BRAUN-EN PRINTZIPIOAREN ENUNTZIATUA :

EDOZEIN SISTEMATAN AGERTUKO* DEN EDOZEIN PERTURBAZIOK
BERAU DESAGERTARAZTEKO JOERA DUTEN ZEHARKAKO PROZESUAK ERAGINGO DITU

ZEHARKAKO PROZESUA : SISTEMAREN "GOI"-MAILAKO ERANTZUNA

ONDORIOA : **SISTEMA EGONKORRAK** EDOZEIN PERTURBAZIORI EMANGO DION ERANTZUNAREN HELBURUA HASIERAKO OREKA-EGOERA BERRESKURATZEA DA, PERTURBAZIOAK ERAGINDAKO DESOREKA DESAGERTARAZIZ.

*BERDIN ZAIGU PERTURBAZIOAREN JATORRIA : BEREZKOA ZEIN ERAGINDAKOA IZAN DAITEKE

HEMENTXE KASU GUZTIAK ADIERAZITA DAUDE

1

(i) Zuzenean: $dV \Rightarrow dP$

$$P = P(V,S) \Rightarrow dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S dV + \cancel{\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V dS}^{\to 0} \Rightarrow [dP]_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S dV$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} = -\frac{C_P}{C_V}\frac{1}{\cancel{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}}\frac{1}{-\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\cancel{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}}} = \frac{C_P}{C_V}\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{C_P}{C_V}\frac{1}{-VK_T} = -\left[\frac{C_P}{C_V}\frac{1}{VK_T}\right]$$

$$\boxed{[dP]_S = -\left[\frac{C_P}{C_V}\frac{1}{VK_T}\right]dV}$$

$dV > 0 \Rightarrow dP < 0$ bolumena handitzean presioa txikitu egingo da, presio-diferentziak presioa handituko du eragingo den prozesua presio-handitzearena da. (Sistemaren erantzuna) $dP > 0$

$dV < 0 \Rightarrow dP > 0$ bolumena txikitzean presioa handitu egingo da, presio-diferentziak presioa txikituko du eragingo den prozesua presio-beheratzearena da (Sistemaren erantzuna) $dP < 0$

erantzuna

$dV > 0 \Rightarrow dP \geq 0$

$dV < 0 \Rightarrow dp < 0$

(ii) Zeharka $dV \Rightarrow dT \Rightarrow dP$

$$T = T(V,S) \Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV + \cancel{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V dS}^{\to 0} \Rightarrow [dT]_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV$$

V T
S $\boxed{\alpha}$ P

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\frac{T}{T}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -\frac{-\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}}{\frac{C_V}{T}} = -\left[\frac{T}{C_V}\frac{\alpha}{K_T}\right]$$

$$\boxed{[dT]_S = -\left[\frac{T}{C_V K_T}\cdot\alpha\right]dV}$$

$dV > 0$; $\alpha > 0 \Rightarrow dT < 0$ ingurunak beroa galdu egingo du $\delta Q < 0$ — ingurunearen erantzuna beroa hartzea $\delta Q > 0$ — $(\alpha > 0, \delta Q > 0)$ erantzuna.

$\alpha < 0 \Rightarrow dT > 0$ ingurunak beroa hartuko du $\delta Q > 0$ — ingurunearen erantzuna beroa galtzea $\delta Q < 0$ — $(\alpha < 0, \delta Q < 0)$ erantzuna.

$dV < 0$; $\alpha > 0 \Rightarrow dT > 0$ ingurunak beroa hartu egingo du $\delta Q > 0$ — ingurunearen erantzuna beroa galtzea $\delta Q < 0$ — $(\alpha > 0, \delta Q < 0)$ erantzuna

$\alpha < 0 \Rightarrow dT < 0$ ingurunak beroa galduko du $\delta Q < 0$ — ingurunearen erantzuna hartzea $\delta Q > 0$ — $(\alpha < 0, \delta Q > 0)$ erantzuna

V T
S P

$$[dP]_T = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V dS$$

$$= \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \cdot \frac{T}{T} dS = \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \cdot \frac{1}{T}\,[T dS] = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \frac{1}{T}\right] \cdot \delta Q$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V} = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} = \frac{1}{\frac{T}{T}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \cdot -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}} = \left[\frac{T}{C_V} \cdot \frac{\alpha}{\kappa_T}\right]$$

$$[dP]_T = \left[\frac{\cancel{T}}{C_V} \cdot \frac{\alpha}{\kappa_T}\right] \cdot \frac{1}{\cancel{T}} \delta Q$$

$$\boxed{dP = \left[\frac{1}{C_V \kappa_T}\right] \cdot \alpha \cdot \delta Q}$$

dakua erantzuna

$dV > 0$; $(\alpha > 0 , \delta Q > 0) \Rightarrow dP > 0$

$(\alpha < 0 , \delta Q < 0) \Rightarrow dP > 0$

$dV < 0$; $(\alpha > 0 , \delta Q < 0) \Rightarrow dP < 0$

$(\alpha < 0 , \delta Q > 0) \Rightarrow dP < 0$

$$\boxed{dV > 0 \Rightarrow dP > 0}$$

$$\boxed{dV < 0 \Rightarrow dP < 0}$$

lehengo "gauza" berbera

PROZEDURA OROKORRA : LABURBILDUMA

* ADIERAZPEN ENERGETIKOA (ESATERAKO)

$U = U(S, V, N)$ $N = kte$ $\{V, S\}$ ALDAGAI INDEPENDENTEEN SORTA

V ALDATU $\Rightarrow$ P ALDATU ; $P = P(V,S)$ $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$

T ALDATU ; $T = T(V,S)$ $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$

$P = P(V,S)$

$$dP = \boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S} dV + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V dS$$

$$dT = \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S} dV + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V dS$$

$$\boxed{dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

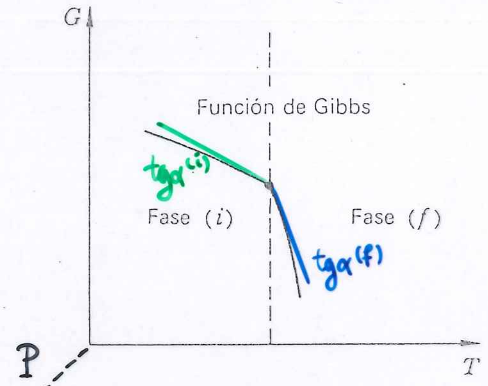
FASE-TRANTSIZIOAK

* ADIBIDE KONKRETUAREN AZTERKETA : VAN DER WAALS-EN EGOERA-EKUAZIOAREN AZTERKETA
    - LERRO ISOTERMANOEN EBOLUZIOA : EZ-EGONKORTASUN-GUNEA
    - POTENTZIAL TERMODINAMIKOAREN ERAIKUNTZA KUALITATIBOA
    - LERRO ISOTERMANO ESPERIMENTALA (AZALERAREN BERDINTZA) : FASE-TRANTSIZIOA
    - FASE-TRANTSIZIOAREN EZAUGARRIAK : BOLUMENAREN ETENA : PALANKAREN ERREGELA
      ENTROPIAREN ETENA : TRANTSIZIO-BEROA
    - FASE-DIAGRAMA : FASEEN GUNEAK
    - PUNTU KRITIKOA : DEFINIZIOA, LORPENA
      ALDAGAI LABURTUAK
      EGOERA KORRESPONDENTEEN LEGEA

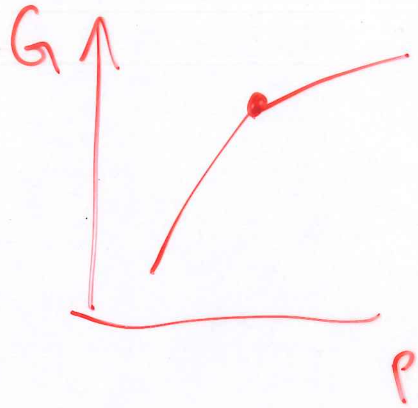
* ADIBIDE KONKRETUAN ONDORIOZTATUTAKOAREN OROKORPENA : FASE-TRANTSIZIOEN SAILKAPENA
    - LEHEN ORDENAKO FASE-TRANTSIZIOAK : EZAUGARRIAK IRUDIAK
    - BIGARREN ORDENAKO FASE-TRANTSIZIOAK : EZAUGARRIAK IRUDIAK
    - ZENBAIT TRANTSIZIOREN ADIBIDEAK (IRUDIAK)
    - CLAPEYRON-EN EKUAZIOA : EKUAZIOAREN OROKORPENA
    - SUBLIMAZIOAREN AZTERKETA : - SUBLIMAZIO-BEROAREN ADIERAZPENA T FINKO : KIRCHOFF EKUAZIOA
      SUBLIMAZIO-BEROAREN ADIERAZPENA T EDOZEIN : KONSTANTE KIMIKOA

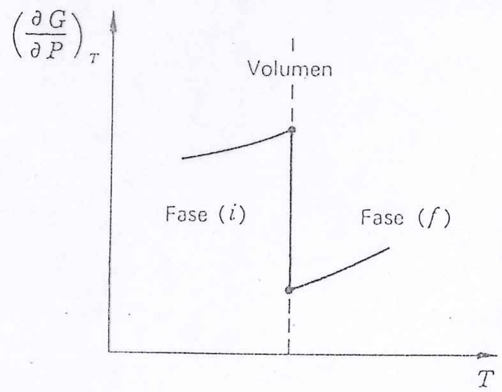
* FASE-TRANTSIZIOEN AZTERKETA KUALITATIBO OROKORRA
    - LEHEN ORDENAKO FASE-TRANTSIZIOAK :
        - ADIBIDE MEKANIKOA
        - ADIBIDE FISIKOA
            - SIMETRIKOTASUN EZA
            - G-REN T-REKIKO BILAKAERA
            - FLUKTUAZIOAK
            - FASE-TRANTSIZIOA : G/T DIAGRAMAREN ERAIKUNTZA
            - P/T DIAGRAMAKO G/V DELAKOAREN BILAKAERA
    - BIGARREN ORDENAKO FASE-TRANTSIZIOAK
        - ADIBIDE MEKANIKOA
            - SIMETRIKOTASUN EZA
            - G-REN T-REKIKO BILAKAERA
            - FLUKTUAZIOAK
            - FASE-TRANTSIZIOA : G/T DIAGRAMAREN ERAIKUNTZA
            - P/T DIAGRAMAKO G/V DELAKOAREN BILAKAERA
            - AZTERKETA KUANTITATIBOA
        - ORDENA-PARAMETROA
        - BERREDURA KRITIKOAK
        - LANDAUREN FASE-TRANTSIZIOEN TEORIA KLASIKOA
            - PUNTU KRITIKOAREN INGURUKO AZTERKETA

GIBBS-EN FUNTZIOEK MALDA ALDAKETA DUTE : T-REKIKO MALDA
P-REKIKO MALDA

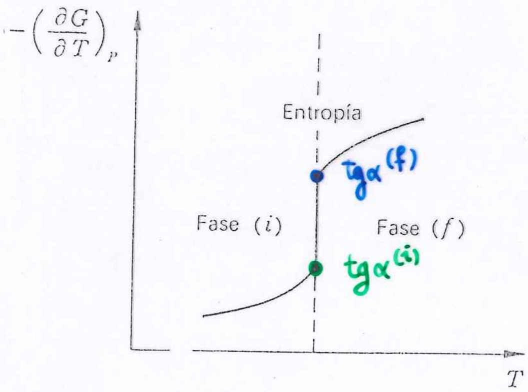


(a)

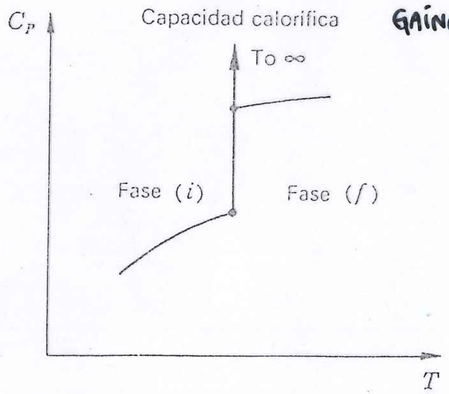




(c)



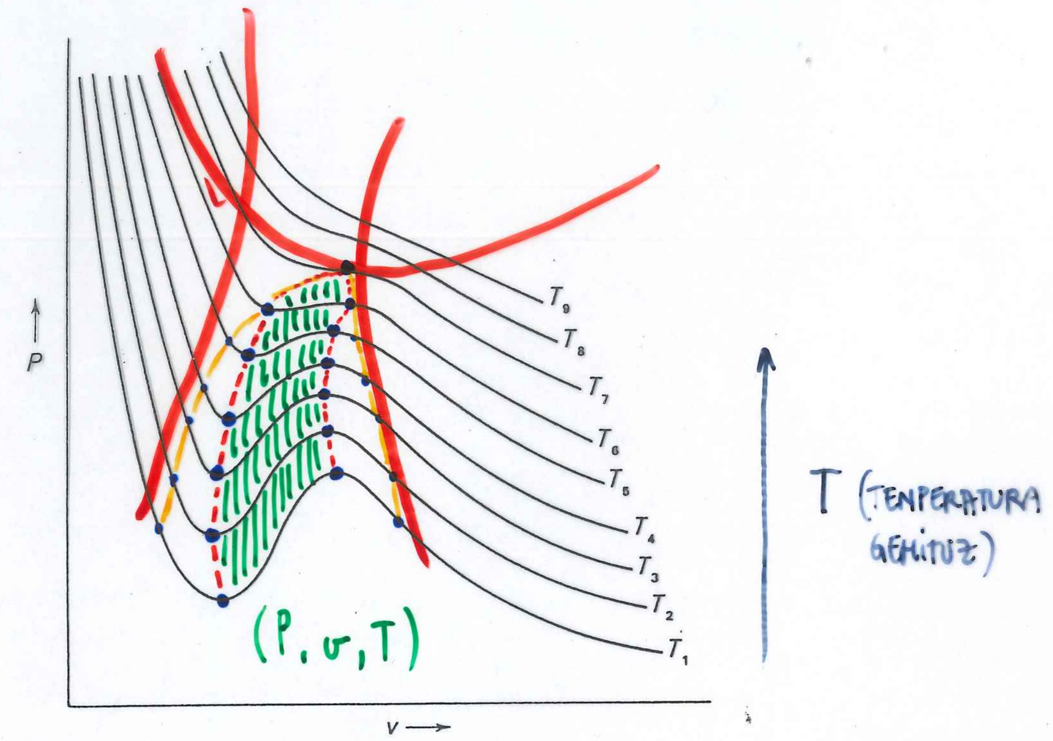
(b)

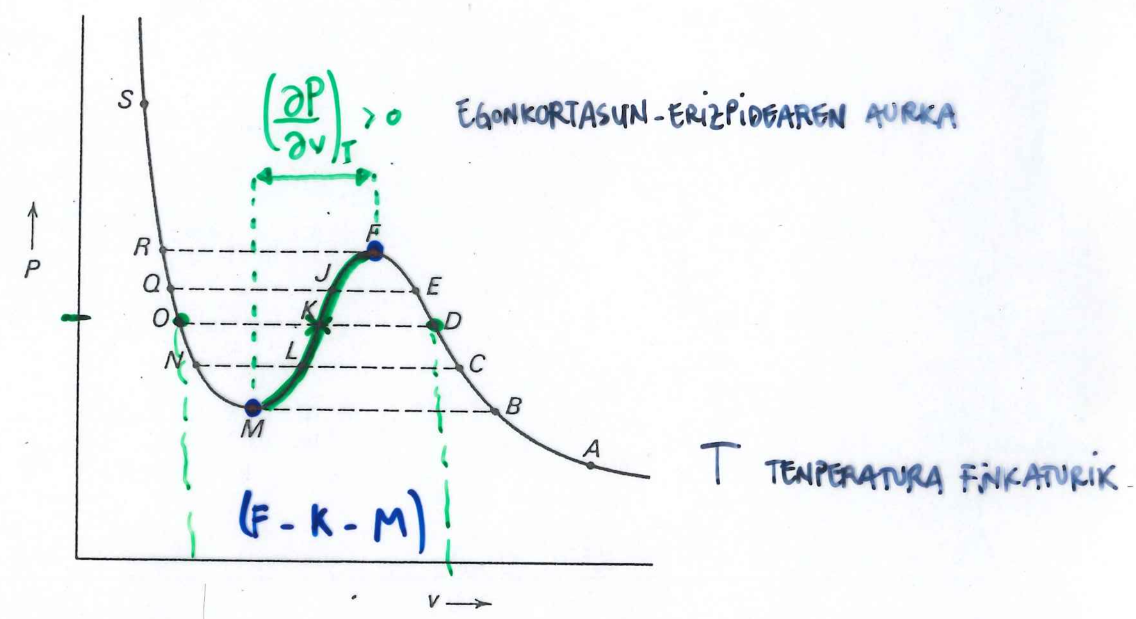


GAINONTZEKO DERIBATUEK EZ

(d)

FASE-TRANTSIZIOEN EHRENFEST-EN SAILKAPENA: DERIBATUAK

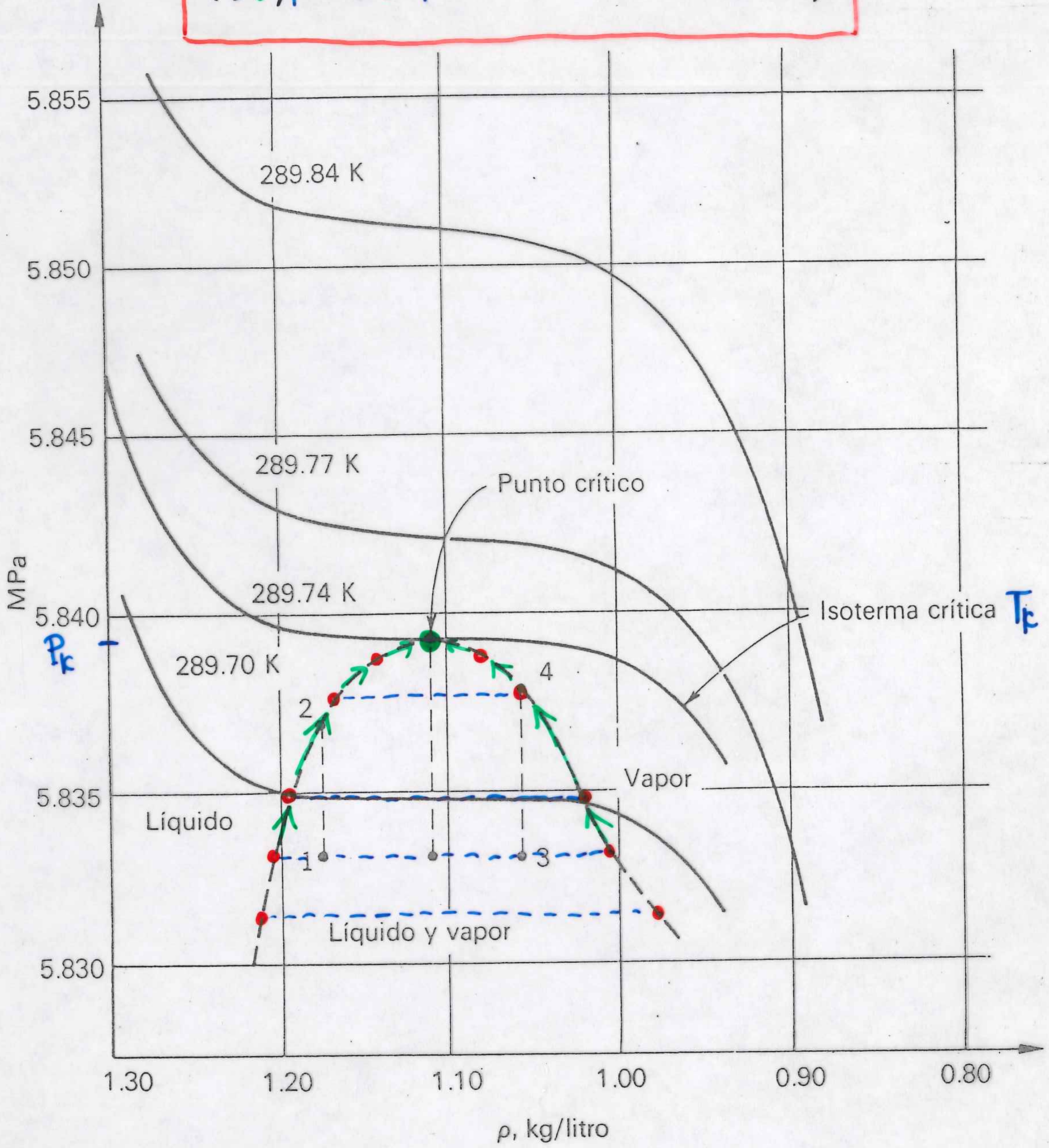




LERRO ISOTERMO TIPIKOA (EDOZEIN TENPERATURA)

PUNTU KRITIKOA : $(P_K, T_K ; v_K)$

$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad \left(\dots = \left(\frac{\partial^k P}{\partial v^k}\right)_T = 0\right)}$$



ALDAGAI LABURTUAK : $\left(\tilde{P} = P/P_K \,,\ \tilde{v} = v/v_K \,,\ \tilde{T} = T/T_K\right)$

EGOERA-EKUAZIO LABURTUA : $f(\tilde{P}, \tilde{v}, \tilde{T}_K) = 0$

EGOERA KORRESPONDENTEEN LEGEA : PROPIETA UNIBERTSALAK (OROKORRAK)

ADIBIDE KONKRETUAREN AZTERKETA : VAN DER WAALS-EN EGOERA-EKUAZIOA

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

EGOERA-EKUAZIOAREN ADIERAZPIDE GRAFIKOA (ZENBAIT LERRO ISOTERMANO)

EZ DU BETE EGONKORTASUN-IRIZPIDEREN BAT (LERRO ISOTERMANO BAKARRA)

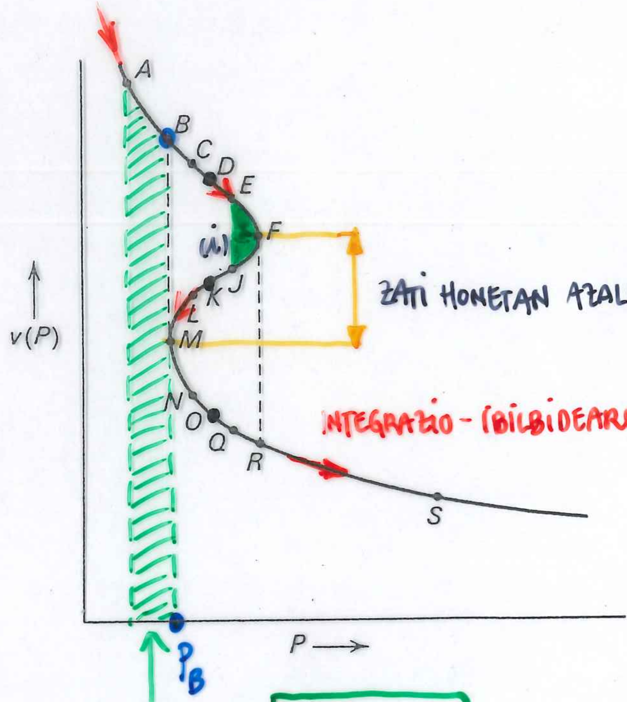
ONDORIOZ FASE-TRANTSIZIOA AGERTUKO DA

AZTERKETA BURUTZEKO :

$$(P, v)_T \Rightarrow (v, P)_T \Rightarrow (\mu, P)_T$$

FASE-TRANTSIZIOAREN EZAUGARRIEN AZTERKETA :

$$(P, v) \Rightarrow (v, P)\ (v(P), P) \Rightarrow \boxed{(\mu, P)}$$



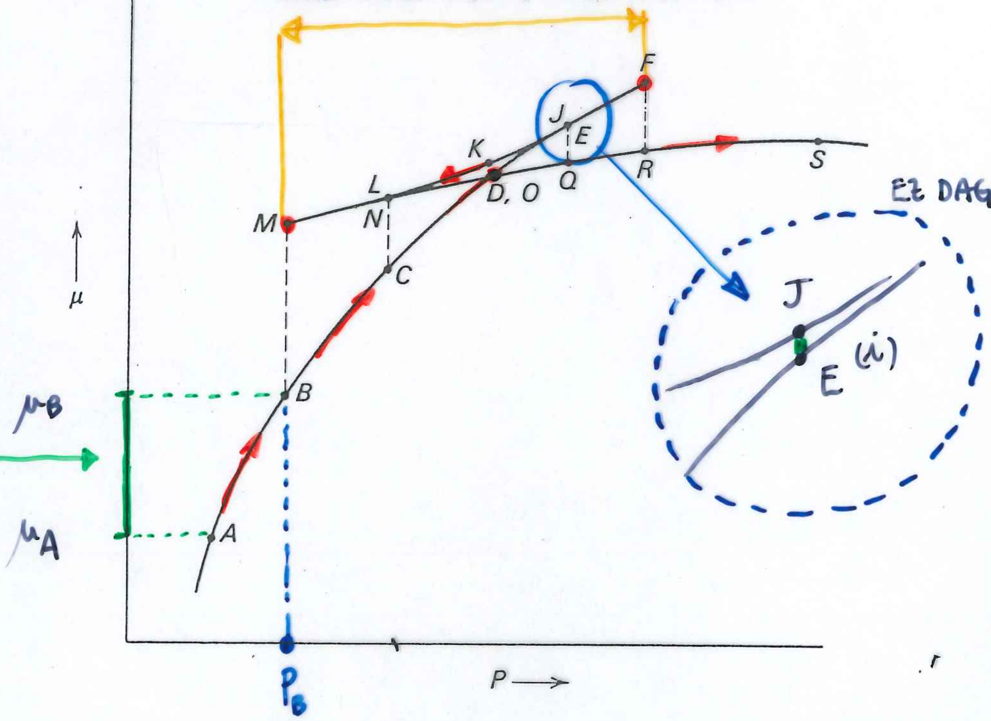
ZATI HONETAN AZALERAREN BALIOA NEGATIBOA DA

INTEGRAZIO-IBILBIDEAREN NORANTZA

$$\mu_B - \mu_A = \boxed{\int_A^B v(P)\, dP}$$

GAINAZALAREN AZALERAREN BALIOA

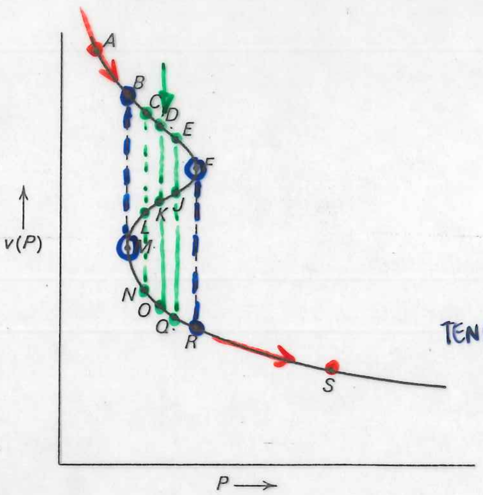
AZALERAREN BALIOA NEGATIBOA DELAKO



EZ DAGO "IKUPENIK"

(P DELAKOAREN ESKALA ALDATURIK DAGO)

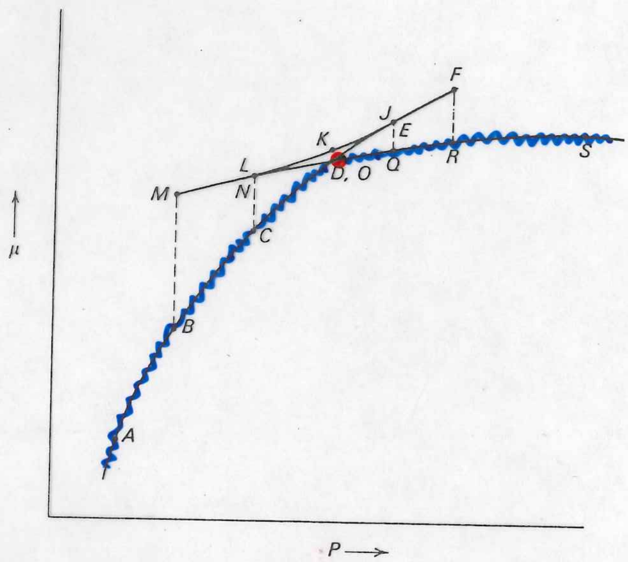
EGOERA-EKUAZIO HIPOTETIKOTIK ⟶ BENETAZKO EGOERA-EKUAZIORA



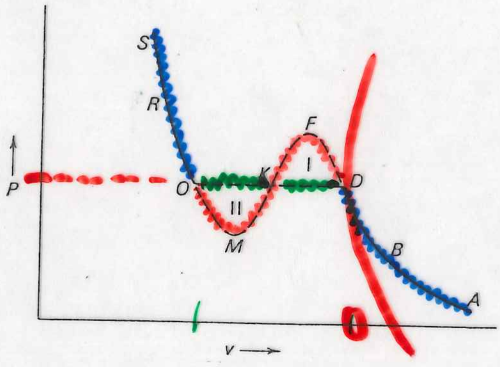
TENPERATUR ITURRIAREKIN KONTAKTUAN FINKATURIK

SISTEMA PRESIO-ITURRIAREKIN KONTAKTUAN ⟶ KUASIESTATIKOKI ALDATU

T = Kte



POTENTZIAL KIMIKOAREN MINIMOAK AUKERATUZ, FASE EGONKORRAK LORTU DIRA



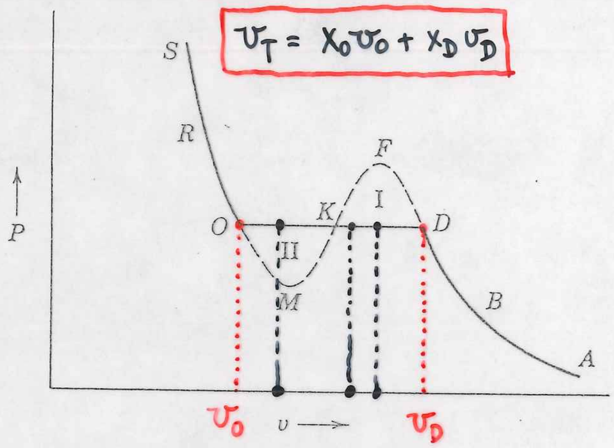
SISTEMA EGONKORRA DESKRIBATUKO DUEN LERRO ISOTERMIKOA

SISTEMA EZ DA EGONKORRA

(1)- Δv : BOLUMENAREN ETENA $\Rightarrow$ PALANKAREN ERREGELA

$$\left.\begin{array}{l} x_O : \text{O PUNTUKO FRAKZIOA} \\ x_D : \text{D PUNTUKO FRAKZIOA} \end{array}\right\} \quad x_O + x_D = 1 \Rightarrow x_O = 1 - x_D$$

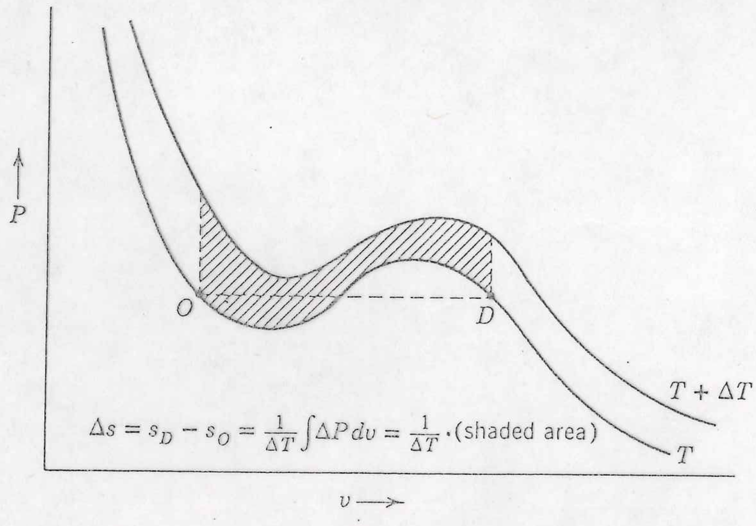
$$\boxed{v_T = x_O v_O + x_D v_D}$$



• v_T (EDOZEIN!!!)

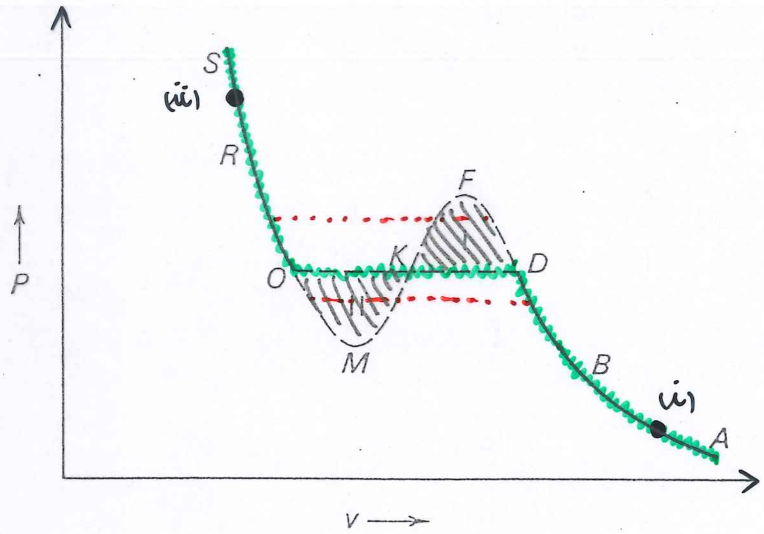
$$\boxed{\frac{x_D}{x_O} = \frac{(v_T - v_O)}{(v_D - v_T)}}$$

(2)- Δs : ENTROPIAREN ETENA $\Rightarrow$ TRANTSIZIO-BEROA



$$\boxed{\Delta s = s_D - s_O = \int_{OMKFD} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv}$$

AZALERAREN BALDINTZA



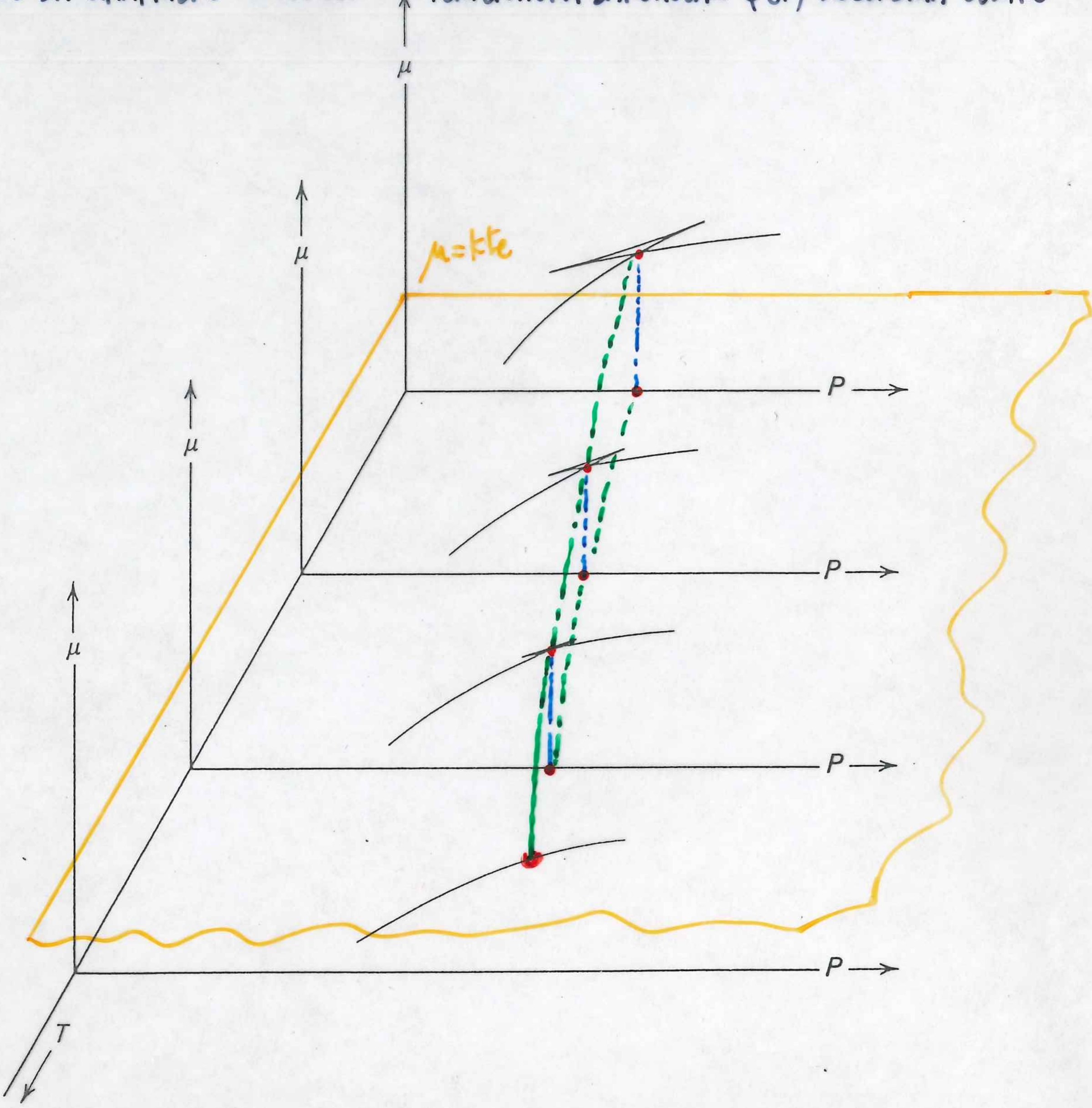
(i) - $\left\{ \begin{matrix} P & \downarrow \\ v & \uparrow \end{matrix} \right\}$ $\Rightarrow$ MALDA BAXUKO FASEA ; $-\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \downarrow$ KONPRIMAGARRITASUNA $\Uparrow$

(ii) - $\left\{ \begin{matrix} P & \uparrow \\ v & \downarrow \end{matrix} \right\}$ $\Rightarrow$ MALDA ALTUKO FASEA ; $-\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \uparrow$ KONPRIMAGARRITASUNA $\Downarrow$

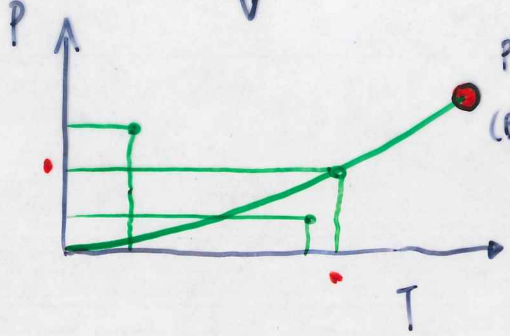
FASE-DIAGRAMAREN ERAIKUNTZA P/T DIAGRAMAN

* LERRO ISOTERMIKO BAKOITZA ETA GUZTIAK KONTSIDERATUZ GERO, ETA PROZESUA ERREPIKATU ONDOREN, $\mu = \mu(P)$-REN TENPERATURAREKIKO EBOLUZIOA LOR DAITEKE

* EZ DA OINARRIZKO EKUAZIOA → TENPERATURA BAKOITZEAN $\phi(T)$ DESBERDINA DELAKO



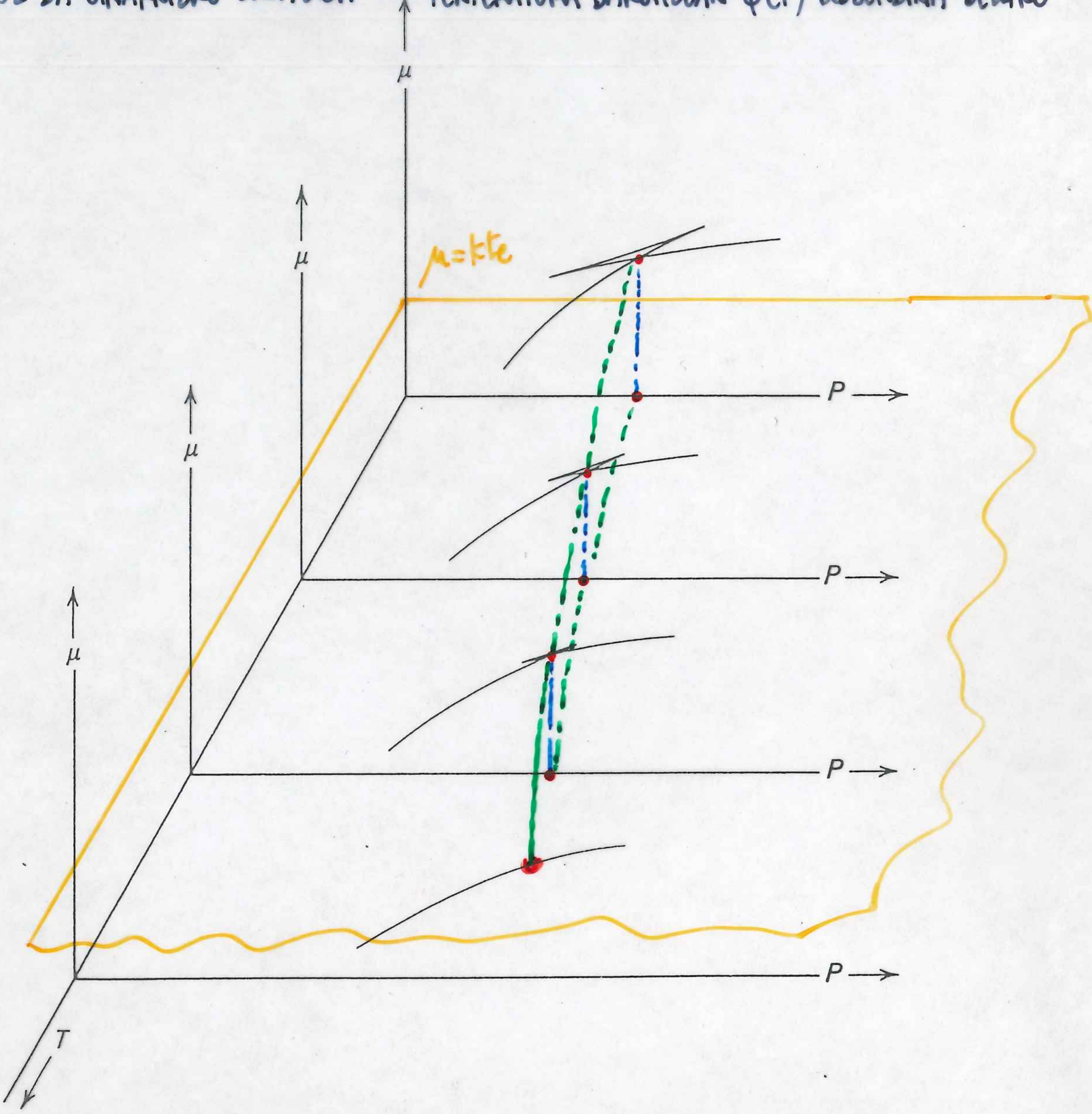
⇓



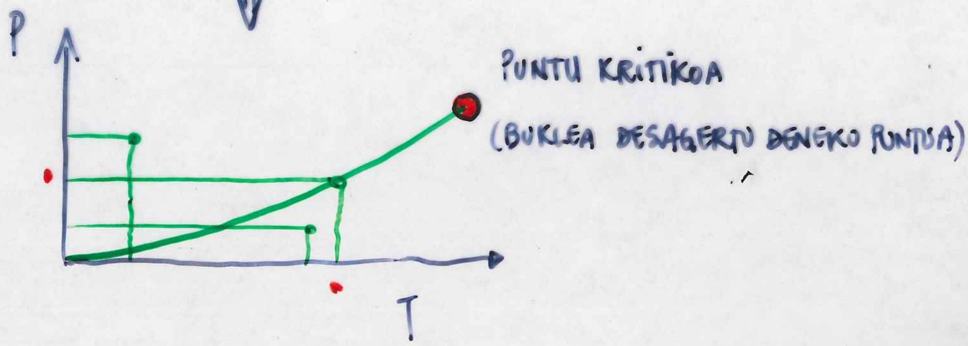
PUNTU KRITIKOA
(BURBUILA DESAGERTU DENEKO PUNTUA)

* LERRO ISOTERMIKO BAKOITZA ETA GUZTIAK KONTSIDERATUZ GERO, ETA PROZESUA ERREPIKATU ONDOREN, $\mu = \mu(P)$-ren TENPERATURAREKIKO EBOLUZIOA LOR DAITEKE

* EZ DA OINARRIZKO EKUAZIOA $\rightarrow$ TENPERATURA BAKOITZEAN $\phi(T)$ DESBERDINA DELAKO



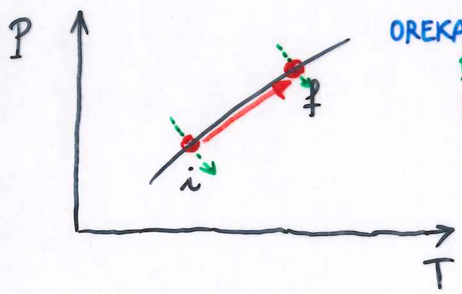
$\Downarrow$



CLAUSIUS / CLAPEYRON EKUAZIOA

P/T FASE DIAGRAMETAKO MALDA : FASE-DIAGRAMAK EZ DIRA ARBITRARIOAK !!!

OROKOR DAITEKE : EDOZEIN FASE-DIAGRAMATAKO MALDA



OREKA-KURBA

BI FASEAK OREKAN DAUDE

ALDI BEREAN BEHA DAITEZKE

$$\boxed{\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i'\\ \mu_f &= \mu_f'\end{aligned}}$$

$$\mu = \mu(p, T) \Rightarrow \boxed{d\mu = -s\,dT + v\,dp}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \mu_f - \mu_i = d\mu \\ \mu_f' - \mu_i' = d\mu' \end{cases}$$

$$\boxed{d\mu = d\mu'}$$

$$-s\,dT + v\,dp = -s'dT + v'dp$$

$$(v - v')dp = (s - s')dT$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{(s-s')}{(v-v')}} \quad \left(\equiv \frac{s'-s}{v'-v}\right)$$

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T\Delta v}} \; *$$

* AZTERTUTAKO OREKA-MOTAREN ARABERA FORMA DESBERDINA IZAN DAITEKE ⤳ INTEGRAGARRIA!