EGONKORTASUNERAKO BALDINTZAK

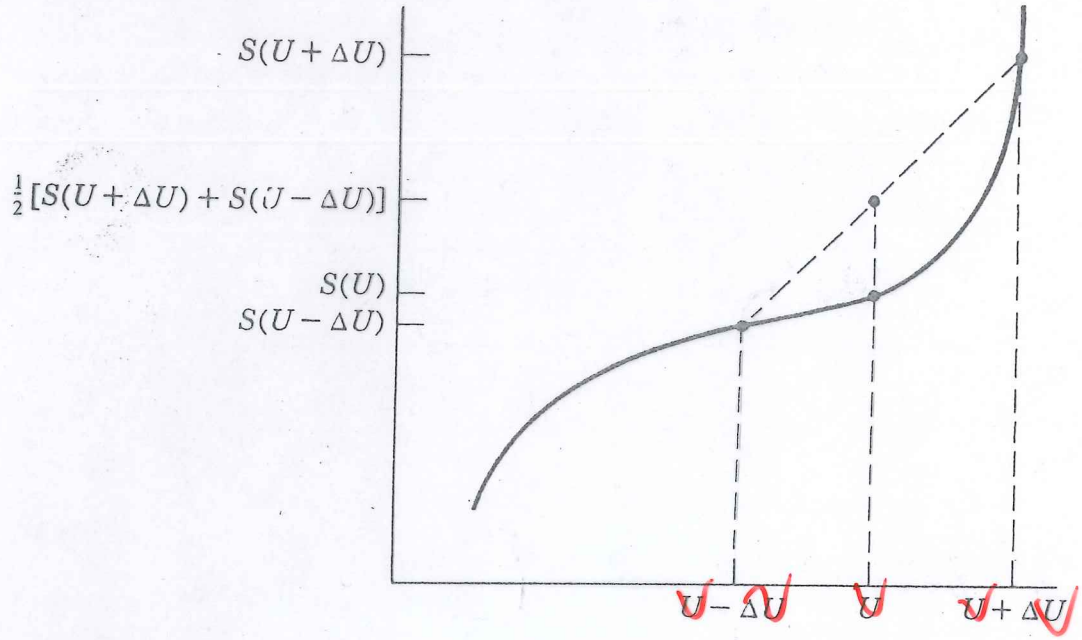
* EGONKORTASUNERAKO BALDINTZEN ONDORIOZTAPEN KUALITATIBOA : ADIERAZPIDE GRA.
* EGONKORTASUNERAKO BALDINTZEN ONDORIOZTAPEN KUANTITATIBOA : ONDORIO FISIKOAK
  - METAEGONKORTASUNA
  - EGONKORTASUNA
  - POTENTZIAL TERMODINAMIKOETAKO EGONKORTASUNERAKO BALDINTZEN AZTERKETA

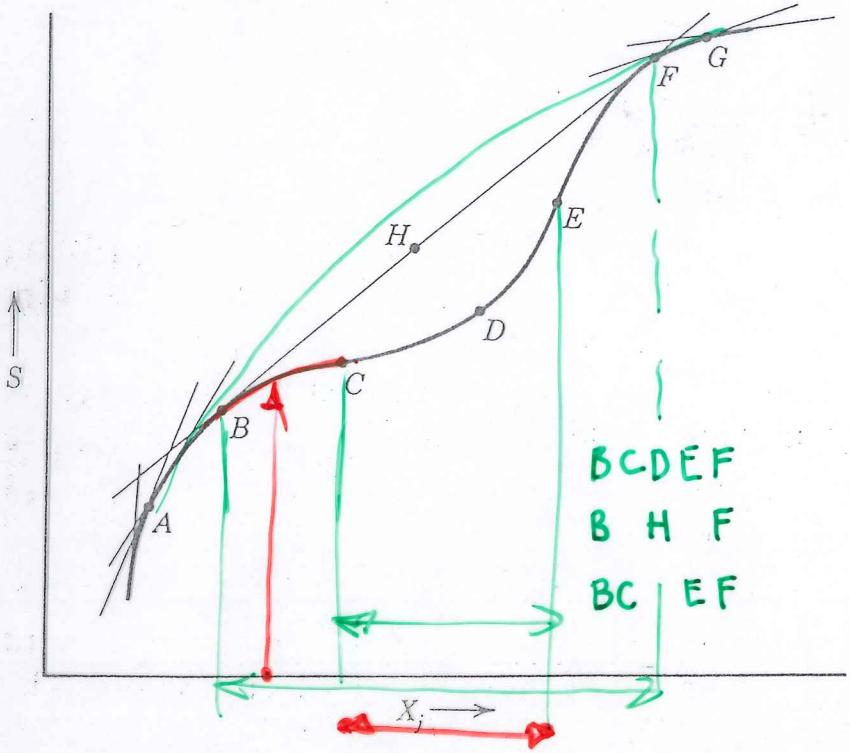
* EGONKORTASUNERAKO BALDINTZEN ONDORIOZTAPEN KUANTITATIBOA
  - OSAGAI BAKARREKO SISTEMA
  - OSAGAI ANITZEKO SISTEMA

AUKERAKO

* 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 KUALITATIBOA (S ADIERAZPENA)





(ii)- EGONKORTASUNERAKO BALDINTZEN ONDORIOZTAPEN KUANTITATIBOA (S ADIERAZPENA)

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

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

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

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

+ ... TAYLOR GARAPENEKO GAINONTZEKO ORDENAK

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

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

+ ... 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 !!

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

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

$S_{UU} \geq 0$ (1)

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

ONDORIOAK !!

INTERPRETAZIOA! (INHOMOGENEOTASUNA)

(iii) - EGONKORTASUNERAKO BALDINTZEN ONDORIOZTAPENA KUANTITATIBOA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$d^2s \leq 0$$

$\frac{1}{s_{uu}} \leq 0$ $\left(s_{vv} - \frac{s_{uv}^2}{s_{uu}} \right) \leq 0$	$\left(s_{vv}\,s_{uu} - s_{uv}^2 \right) \geqslant 0$

(iii)' - EGONKORTASUNERAKO BALDINTZEN ONDORIOZTAPENA KUANTITATIBOA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$d^2u \geq 0$

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

ONDORIO FISIKOAK : LABURBILDUMA OROKORRA

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

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

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

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

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

$$C_P - C_V = T V \frac{\alpha^2}{K_T}$$

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

$$C_P \geq C_V \geq 0$$
$$K_T \geq K_S \geq 0$$

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

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

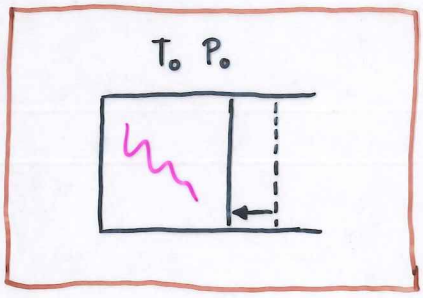
$$\frac{\partial X}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P}\left[-\frac{\partial U[P]}{\partial P}\right] = -\frac{\partial^2 U[P]}{\partial P^2}$$

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

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

$F_{TT} \leq 0$	$F_{VV} \geq 0$		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



$U = U(S,V,N)$ 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: $dV \Rightarrow dP$

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

$dP = \ldots \Rightarrow \boxed{dP = -\left[\frac{c_p}{c_v}\frac{1}{V}\frac{1}{K_T}\right]dV}$

$\boxed{dV < 0 \Rightarrow dP > 0}$ gertatzen dena; erantzuna $dP < 0$

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

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

$dT = \ldots \Rightarrow \boxed{dT = -\left[\frac{T}{c_v}\frac{1}{K_T}\alpha\right]dV}$

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

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

$dV < 0$ $\alpha > 0 \Rightarrow dT > 0$ gertatzendena, berez 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)

$$P = P(V,S) \Rightarrow dP = \boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S}\,dV + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V dS \quad (1)$$

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

ERANTZUNA

$\alpha > 0 \quad \delta Q > 0 \Rightarrow dP > 0$

$\alpha < 0 \quad \delta Q < 0 \Rightarrow dP > 0$

LEHENGOAREN KASUAN LORTUTAKO EMAITZAREDA

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 DIU

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

PROZEDURA OROKORRA : LABURBILDUMA

* ADIERAZPEN ENERGETIKOA (ESATERAKO)

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

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

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

$P = P(V,S)$

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

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

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

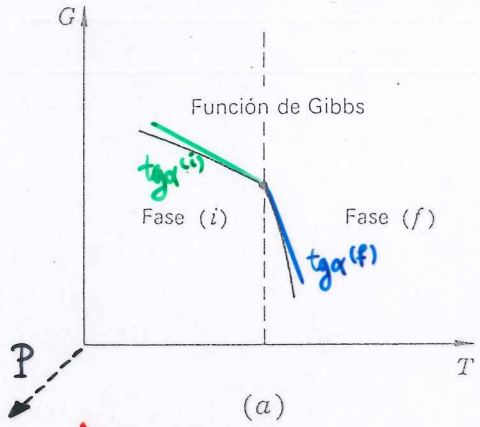
FASE-TRANTSIZIOAK

* 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

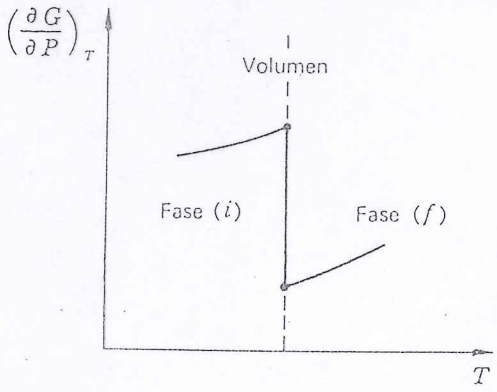
* ADIBIDE KONKRETUAN ONDORIOZTATUTAKOAREN OROKORPENA : FASE-TRANTSIZIOEN SAILKAPENA
  - LEHEN ORDENAKO FASE-TRANTSIZIOAK : EZAUGARRIAK IRUDIAK
  - BIGARREN ORDENAKO FASE-TRANTSIZIOAK : EZAUGARRIAK IRUDIAK
  - ZENBAIT TRANTSIZIOREN ADIBIDEAK (IRUDIAK)
  - CLAPEYRON-EN EKUAZIOA : EKUAZIOAREN OROKORPENA
  - 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

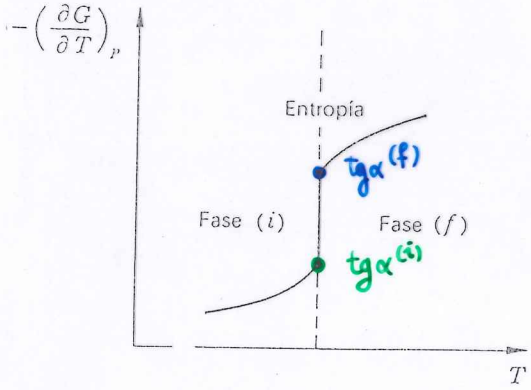
GIBBS-EN FUNTZIOEK MALDA ALDAKETA DUTE : T-REKIKO MALDA
P-REKIKO MALDA



(a)

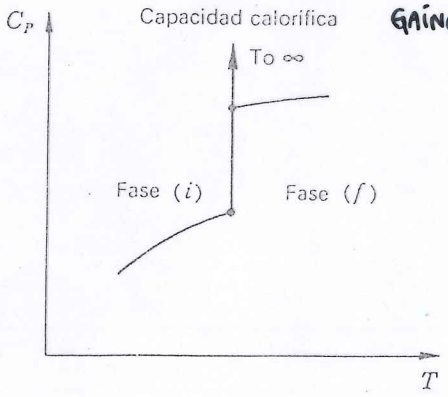


(c)



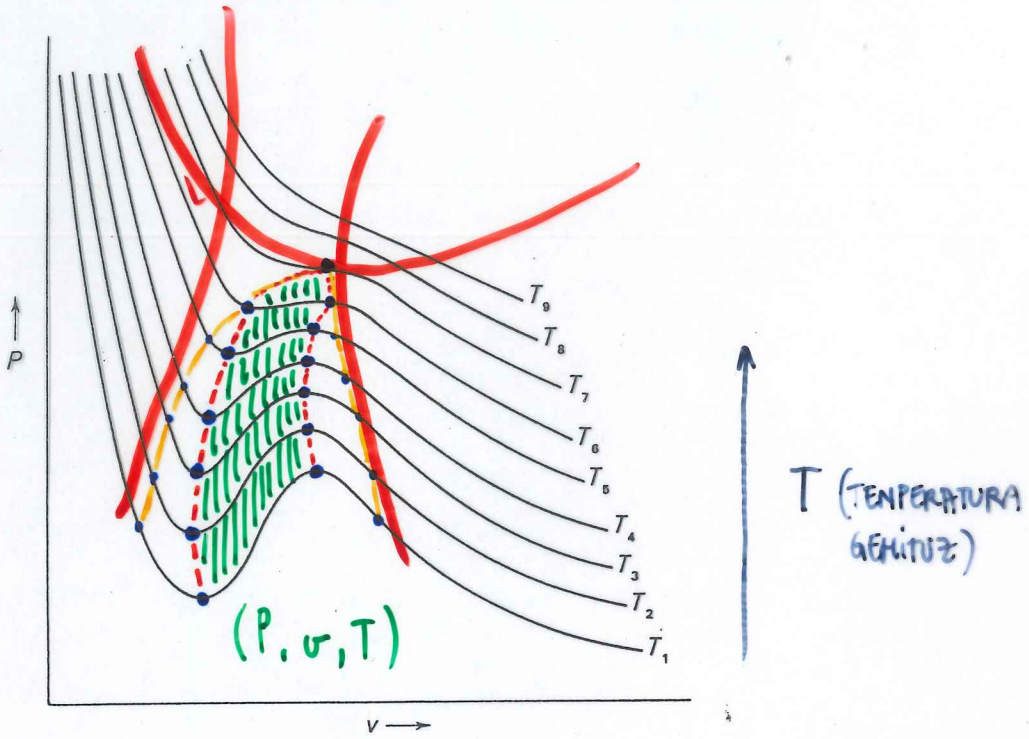
(b)

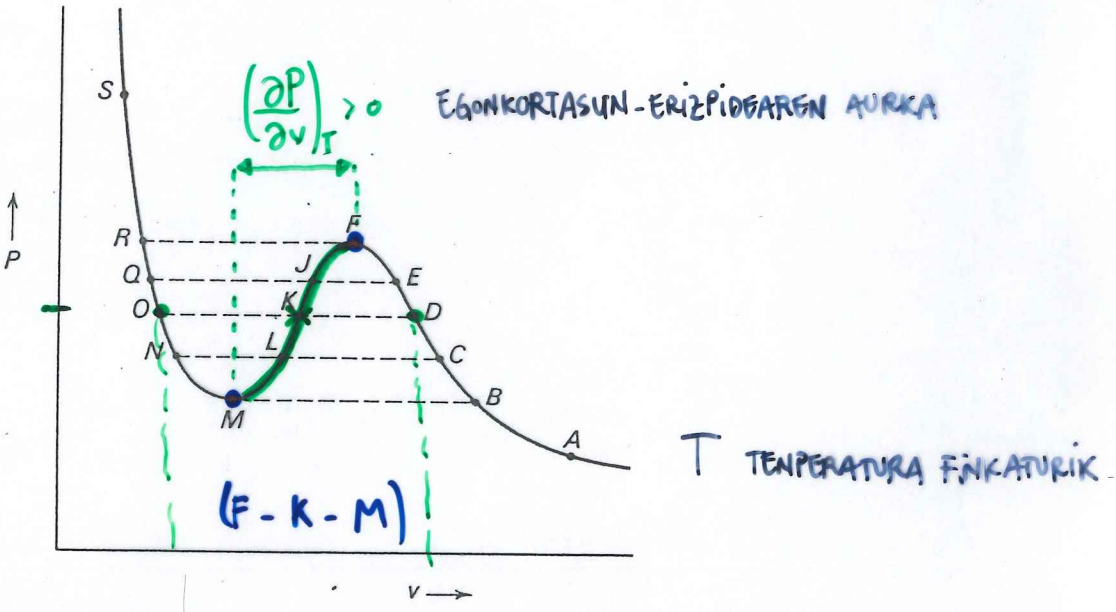
GAINONTZEKO DERIBATUEK EZ



(d)

FASE-TRANTSIZIOEN EHRENFEST-EN SAILKAPENA : DERIBATUAK

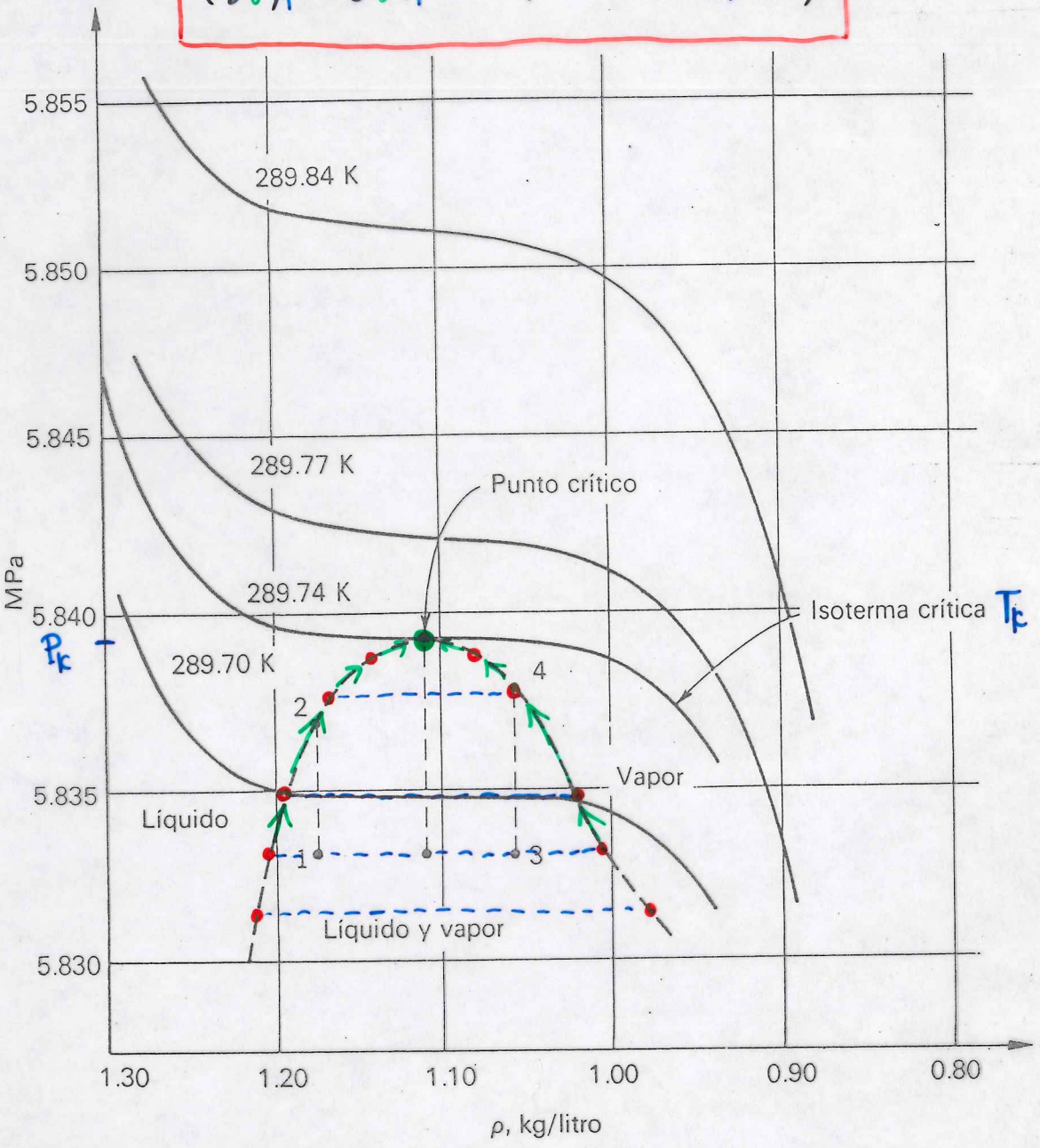




LERRO ISOTERMO TIPIKOA (EDOZEIN TENPERATURA)

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

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



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 (ORDENADOR)

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

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

(a, b)

EGOERA-EKUAZIOAREN ADIERAZPIDE GRAFIKOA (GENBAIT LERRO ISOTERMANO)

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

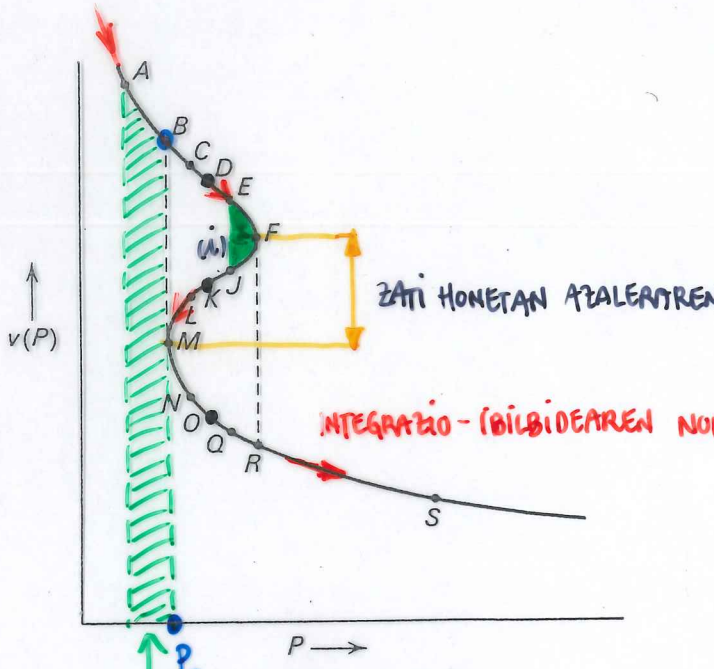
ONDORIOZ FASE-TRANTSIZIOA AGERTUKO DA

AZTERKETA BURUTZEKO :

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

FASE-TRANTSIZIOAREN EZAUGARRIEN AZTERKETA :

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



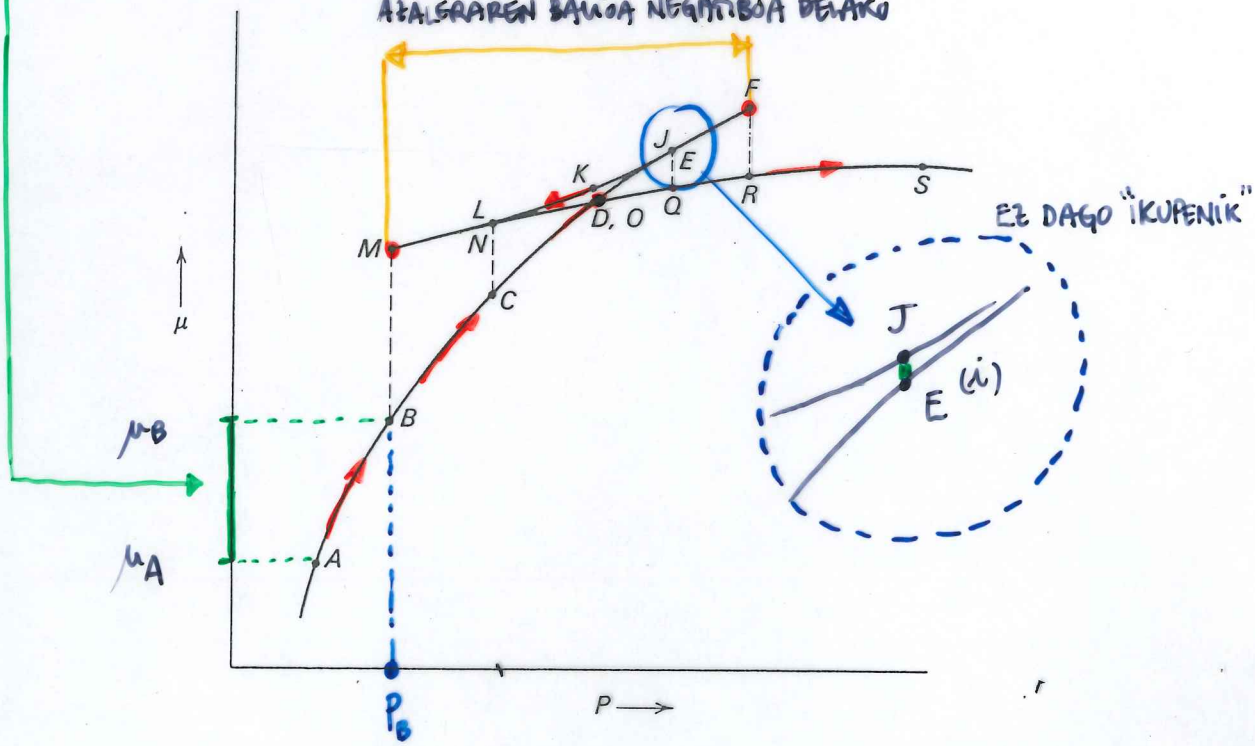
ZATI HONETAN AZALERAREN BALIOA NEGATIBOA DA

INTEGRAZIO-BIDEAREN NORANTZA

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

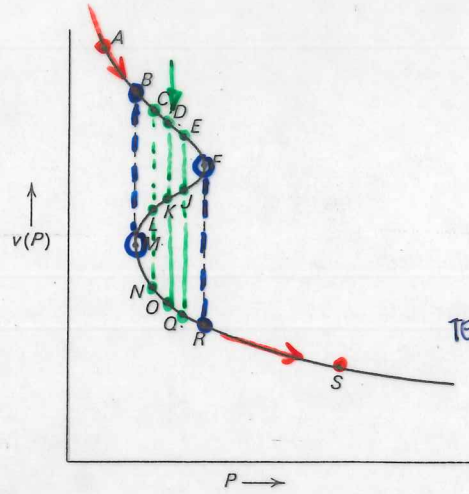
GAINAZALAREN AZALERAREN BALIOA

AZALERAREN BALIOA NEGATIBOA DELAKO



(? DELAKOAREN ESKALA ALDATURIK DAGO)

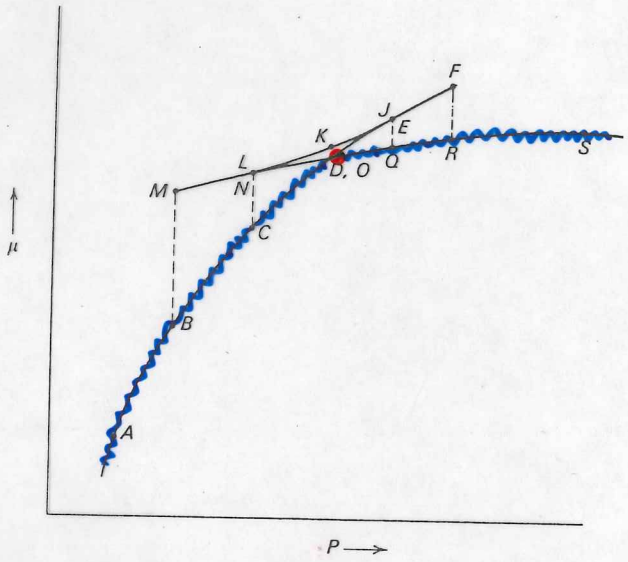
EGOERA-EKUAZIO HIPOTETIKOTIK → BENETAZKO EGOERA-EKUAZIORA



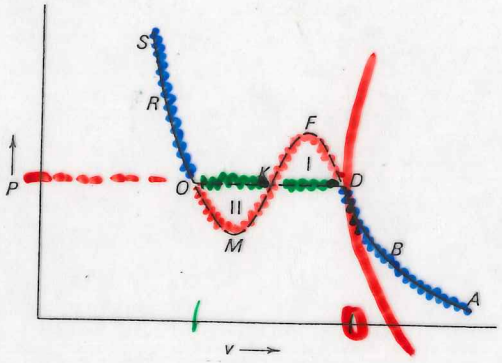
TENPERATUR ITURRIAREKIN KONTAKTUAN FINKATURIK

SISTEMA PRESIO-ITURRIAREKIN KONTAKTUAN → KUASIESTATIKOKI ALDATU

$T = Kte$



POTENTZIAL KIMIKOAREN MINIMOAK AUKERATUZ, FASE EGONKORRAK LORTU DIRA

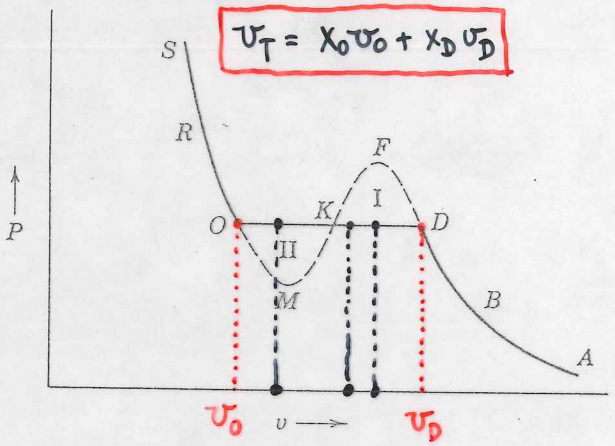


SISTEMA EGONKORRA DESKRIBATUKO DUEN LERRO ISOTERMIKOA

SISTEMA EZ DA EGONKORRA

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

X_O : O PUNTUKO FRAKZIOA
X_D : D PUNTUKO FRAKZIOA
$\Big\}$ $X_O + X_D = 1 \Rightarrow X_O = 1 - X_D$

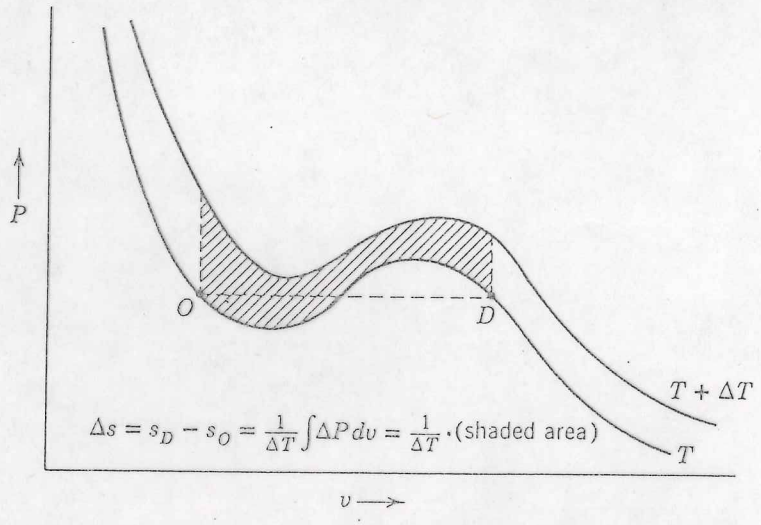


$$v_T = X_O v_O + X_D v_D$$

$$\frac{X_D}{X_O} = \frac{(v_T - v_O)}{(v_D - v_T)}$$

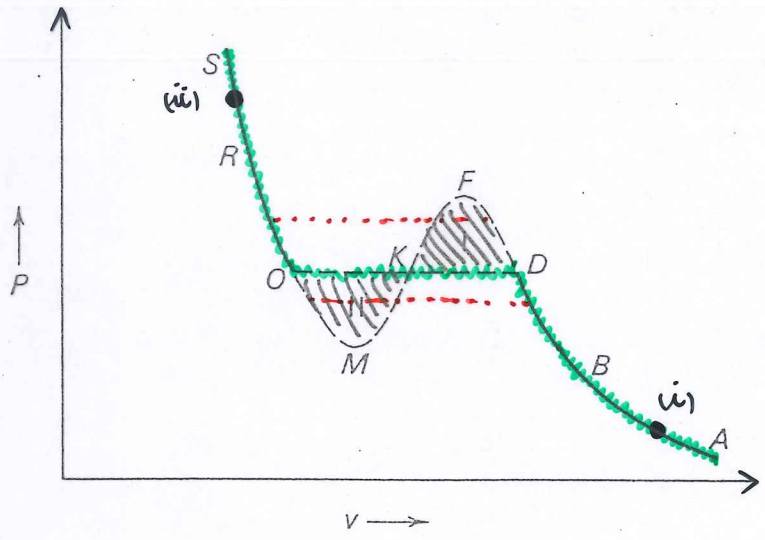
• v_T (ESKUZKO!!!)

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



$$\Delta S \equiv S_D - S_O = \int_{OMKFD} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv$$

AZALERAREN BALDINTZA



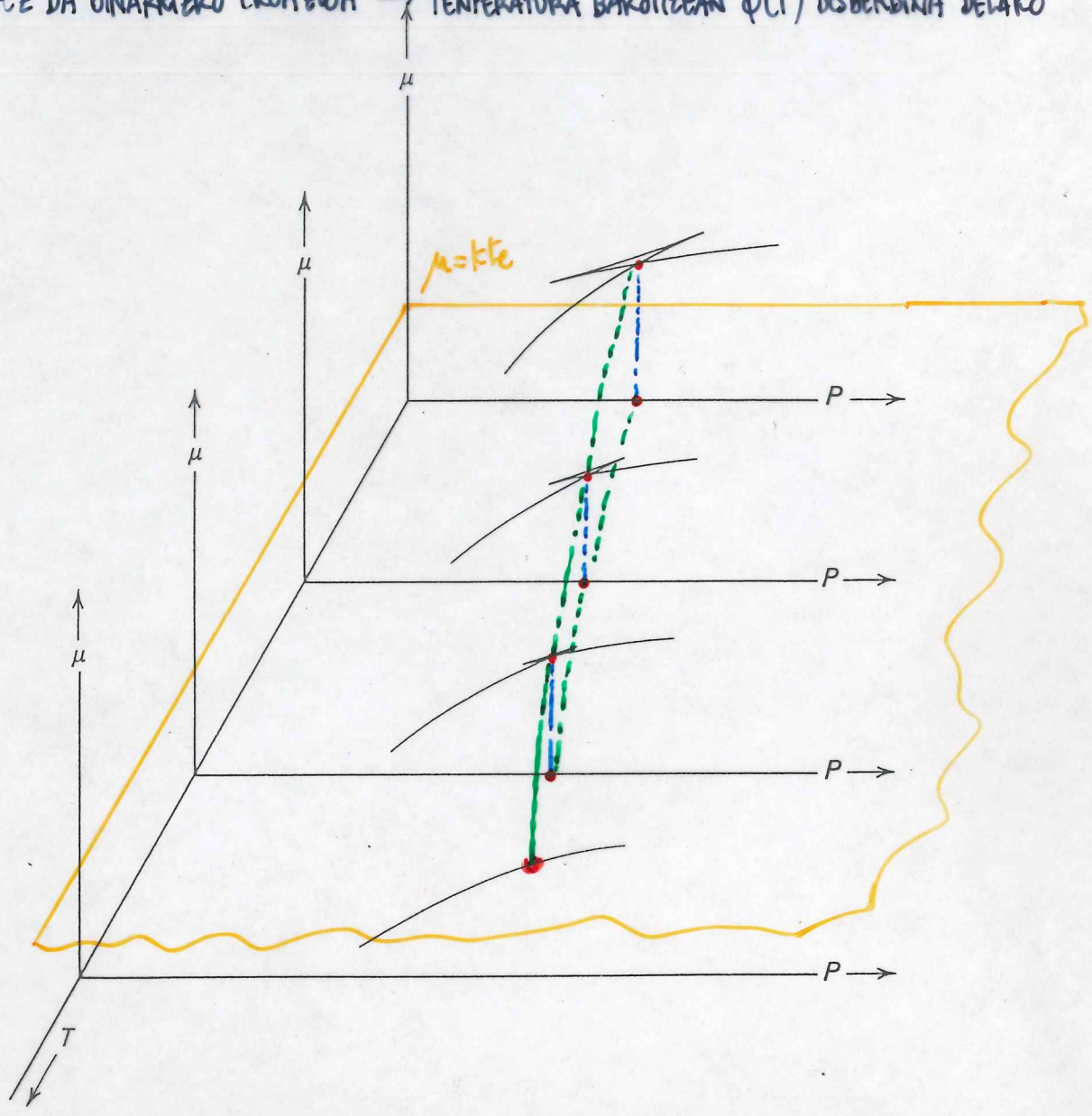
(i) - $\left\{ \begin{matrix} P & \downarrow \\ v & \uparrow \end{matrix} \right\}$ ⇒ MALDA BEHERAKO FASEA; $-\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \downarrow$ KONPRIMAGARRITASUNA ⇑

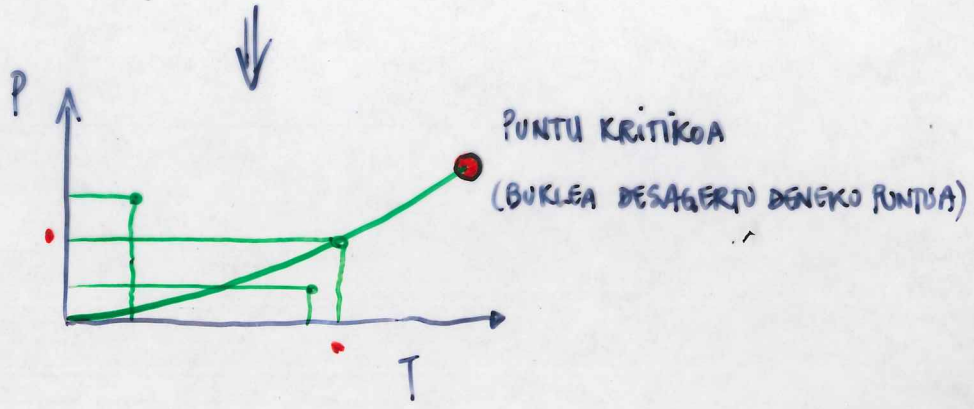
(ii) - $\left\{ \begin{matrix} P & \uparrow \\ v & \downarrow \end{matrix} \right\}$ ⇒ MALDA GORAKO FASEA; $-\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \uparrow$ KONPRIMAGARRITASUNA ⇓

FASE-DIAGRAMAREN ERAIKUNTZA P/T DIAGRAMAN

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

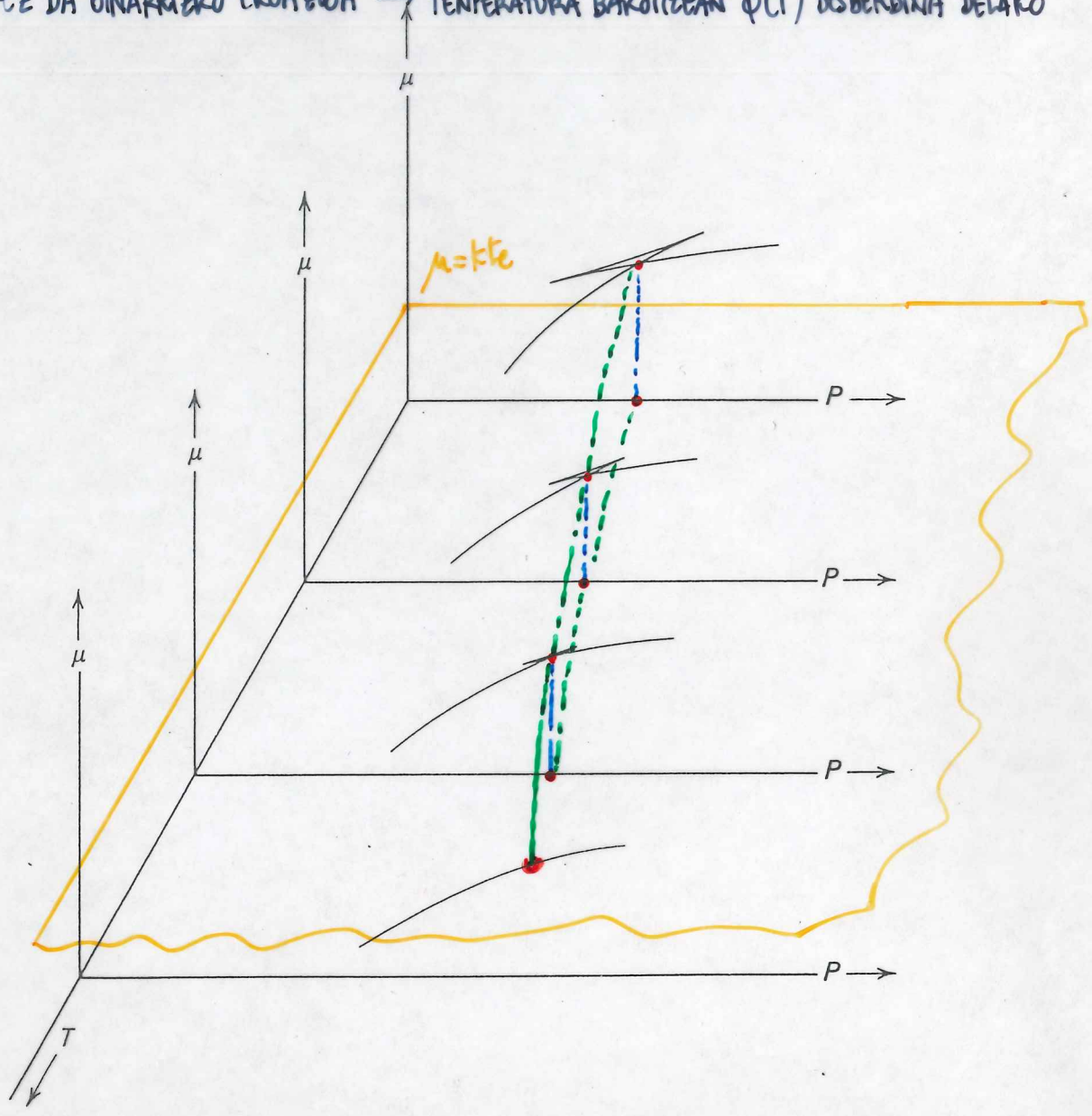
* EZ DA OINARRIZKO EKUAZIOA → TENPERATURA BAKOITZEAN $\phi(T)$ DESBERDINA DELAKO

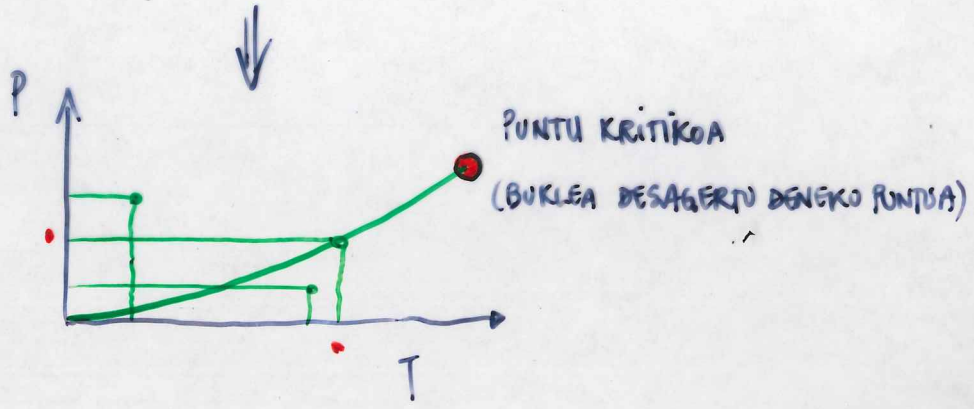




* LERRO ISOTERMIKO BAKOITZA ETA GUZTIAK KONTSIDERATUZ GERO, ETA PROZESUA ERREPIKATU ONDOREN, $\mu = \mu(P)$ TENPERATURAREKIKO EBOLUZIOA LOR DAITEKE

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

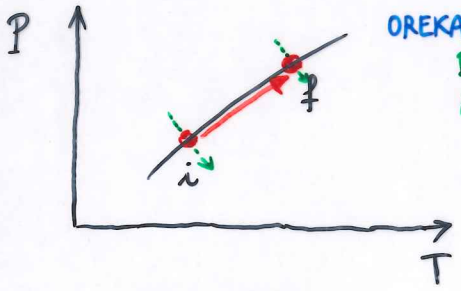




CLAUSIUS / CLAPEYRON EKUAZIOA

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

OROKOR DAITEKE : EDOZEIN FASE-DIAGRAMATAKO MALDA



OREKA-KURBA
BI FASEAK OREKAN DAUDE
ALDI BEREAN BEHA DAITEZKE

$$\left.\begin{array}{l} \mu_i = \mu_i' \\ \mu_f = \mu_f' \end{array}\right\} \Rightarrow \begin{cases} \mu_f - \mu_i = d\mu \\ \mu_f' - \mu_i' = d\mu' \end{cases}$$

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

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

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

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

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

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

* ALTERTUTAKO OREKA-MOTAREN ARABERA FORMA DESBERDINA IZAN DAITEKE ⇝ INTEGRAGARRIA!