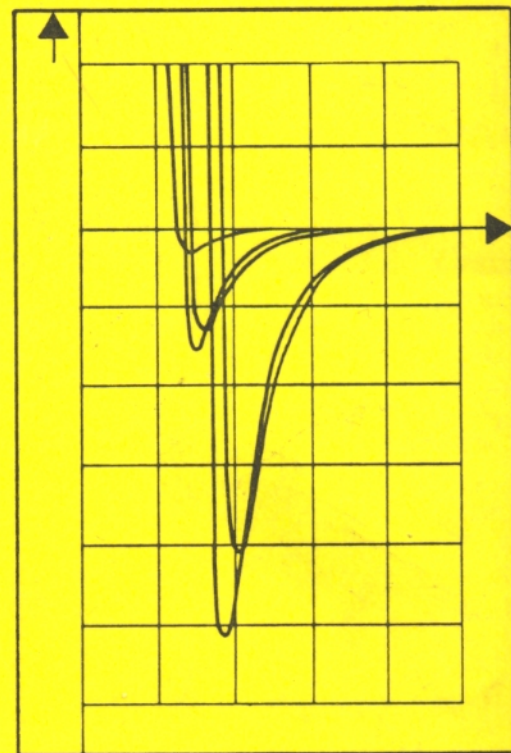


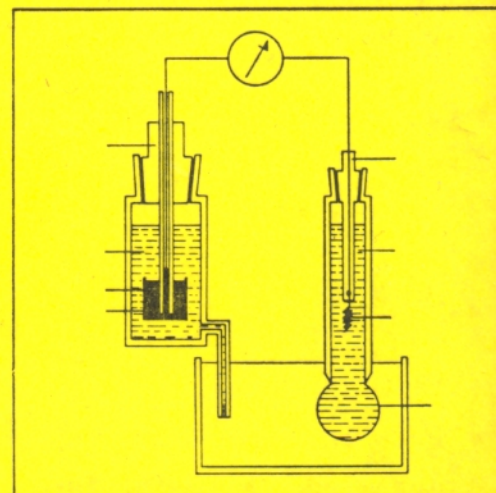
TERMODINAMIKA KLASIKOAREN OINARRIAK



ELHUYAR

KIMIKA - TALDEA

BANDRES, BARANDIARAN, ELORTZA,
IRAZABALBEITIA, ITURRIOZ, PEÑA



ALTZA BILDUMA - 1



Aurrerki Kutxa Municipalak

Babestutako argitarapena

Edición patrocinada por la

*Caja de Ahorros Municipal
de San Sebastian*

TERMODINAMIKA KLASIKOAREN
OINARRIAK

EGILEAK :	LUIS M.BANDRES	(Donostiako Kimika-Fakultatea)
	MARIAJE BARANDIARAN	" " "
	JOSE M.ELORTZA	" " "
	INAKI IRAZABALBEITIA	" " "
	JESUS M.ITURRIOZ	(Errenderiko Lanbide-Eskola)
	JUAN J.PEÑA	(Donostiako Kimika-Fakultatea)

KOORDINAKETA : INAKI IRAZABALBEITIA

HIZKUNTZ ARDURADUNA : TERE BARRENETXEA

MAKETA ETA MEKANOGRAFIA : M.KARMEN URDANGARIN

MARRAZKIAK : MIGUEL ANGEL IRAZABALBEITIA

EUSKO JAURLARITZAKO HEZKUNTZA SAILAK ONARTUA

1982.eko Azaroak

(C) Copyright: ELHUYAR Kultur Elkartea.

ISBN: 84-86158-02-3

Lege gordailua: SS-256/83

Inprimategia: Donosti Aurrezki-Kutxa.

AITZIN SOLASA

Irakurle, eskuartean duzun liburu mardul honen bidea 1981.eko udazkenaren buruan hasten da. Garai hartan, Eusko Jaurlaritzako Hezkuntz Saileko Mikel Zalbide Jauna Donostiako Kimika-Fakultatera etorri zitzaigun, Jaurlaritzak euskarazko unibertsital ikastetuen prestakuntza bultzatzeko eta laguntzeko zituen asmoak adieraziz. Jaurlaritzaren ideia onuragarria bezain beharrezkoa iruditu zitzaigun eta Fakultateko irakasle-talde bat bildu egin ginen gure Fakultatean zein textu presta genezakeen ikusteko. Etxea oinarritatik eraiki behar denez, oinarritzko texturekin abiatu behar zela ikusi genuen. Kimikazko ikasketen lehenengo ikasturtea hornituta bazegoen kimikazko gaietara zegoenez, bigarrenengan, aitzitik, euskal texturik ez zegoen. Ikasturte horretan dauden gai kimikoak aztertuz **"Termodinamika Kimikoa"** iruditu zitzaigun egokiena; alde batetik, epe laburrera Fakultatean Termodinamika euskaraz emateko aukera ikusten gurelako eta bestetik, bildu ginenon lan-eremuak ikusirik guztioi gehien hurbiltzen zitzaigun gaia zelako. Hortaz, lanari ekin genion eta **"Termodinamika klasikoaren oinarriak"** izeneko liburu hau urte t'erdiko lanaren fruitu duzu.

Liburuaren barne-antolamenduari lotzen bagatzaizkio, Donostiako Kimika-Fakultateko bigarren ikasturteko **"Termodinámica Química"** delako gaiaren programari lotzen zaio zurrunko. Hortaz bada, oinarritzko textu-liburua da zeinetan Termodinamikaren oinarritzko printzipio, lege eta postulatuak biltzen bait dira. Liburuaren 17.kapituluek beren osotasunean homogeenak badira ere bost zatitan bana daitezke. Lehenengo zatian (2,3 eta 4.kapituluak) gasen propietateak eta teoriak, Boyle-tik teoria zinetikoraino, ikusten dira. Bigarrenengan (5,6,7 eta 8.kapituluak), Termodinamikaren hiru funtsezko printzipioak eta hauekin erlazionatutako aldagai termodinamikoak arakutzen dira. Ondoren, 9,10,11 eta 13.kapituluetan zehar oreka-kimikoa, espontaneitatea eta faseen arazoa aztertzen da. Laugarren zatian, (12, 14,15 eta 16.kapituluak), disoluzioen ikasketan ekiten zaio. Eta bukatzeko, azkeneko kapituluak gainazal-fenomenoak, modu laburrean, ukitzen dira.

Kapitulu bakoitzean, teoriari ariketa egokiak erantsi zaizkio, ikasitakoaren osagarri direnak. Kapitulu bakoitzeko lau lehenengo ariketak liburu bukaerako 1.eranskinean urratsez-urrats ebatzirik daude, besteen emaitzak ondoren ematen direla ere.

Ohartzekoa da ere, textuaren irakurketa arintzeko, eta bestalde, **"Zientzia"** eraiki dutenen bizia eta ekintzak ezagutu beharrezkoak direla uste dugulako, textuan barna aipatzen diren zientzialari eta ikerlari gehienen biografia labur bat ipini dugula.

Ez genuke bukatu nahi liburu hau posible egin duten guztiak eskertu gabe. Hasteko Donostiako Kimika-Fakultatean Termodinamikako irakasle den **Cecilia Sarasola** doktoreak liburua aurrera eramateko eskeini eta eman digun laguntza aipatu beharra dago. **Tere Barrenetxeak**, ere, gure esker ona merezi du textua zuzentzen jarri duen interes eta arretarengatik. Zenbait zientzilarien biografia bere hiztegietatik zuzenean birrekoizten utzi digun **UZEI**-ri, eskerrik asko. Textua maketatzerakoan, gure indikazio txikienak ere pazientziaz, eta humore ona galdu gabe, jasotzen eta jarraitzen jakin duen **M^a Karmen Urdangarin** nola utzi eskertu gabe!. Azkenik, Eusko Jaurlaritzak eman digun dirua ezin dezakegu ahaztu.

Donostia, 1983.eko Apirilak

AURKIBIDEA

* Aitzin solasa	III
* Aurkibidea.....	V
1.- TERMOMETRIA	1
1.1.SARRERA, 3 - 1.1.1.Termodinamikaren mugak eta helburuak, 3 - (<i>Hückel, Erich</i> , 4) - 1.2.TENPERATURA, 5 - 1.2.1.Temperatu raren kontzeptua, 5 - 1.2.2.Eskala termometrikook.Eskala zen tigradua, 6 - 1.2.3.Gas idealezko eskala absolutua, 7 - 1.2. 4.Temperatur eskala praktikoa, 10.	
2.- GASEN PROPIETATE ENPIRIKOAK	11
2.1.BOYLE-REN LEGEA: CHARLES-EN LEGEA, 13 - (<i>Boyle, Robert</i> , 14; <i>Charles, Alexandre</i> , 14; <i>Gay-Lussac, Joseph-Louis</i> , 14; <i>Kel-</i> <i>vin, William Thomson</i> , 17; <i>Rankine, Willian</i> , 17) - 2.2.GAS BA- TEN PISU MOLEKULARRA.AVOGADROREN LEGEA.GAS IDEALAREN LEGEA, 17 - (<i>Avogadro, Amadeo</i> , 18) - 2.3.EGOERA-EKUAZIOA:PROPIETATE EXTENTSIBO ETA INTENTSIBOAK, 21 - (<i>Fahrenheit, Daniel Gabriel</i> , 22) - 2.4.GAS IDEAL BATEN PROPIETATEAK, 23 - 2.5.SUBSTANTZIA HEGASKORREN ETA GASEN PISU MOLEKULARRAREN KALKULAKETA, 27 - 2.6.NAHASTEAK; KONPOSIZIO-ALDAGAIK, 28 - 2.7.GAS-NAHASTE BATEN EGOERA-EKUAZIOA: DALTON-EN LEGEA, 30 - (<i>Dalton, John</i> 31) - 2.8.PRESIO PARTZIALAREN KONTZEPTUA, 32 - 2.9.BOLUMEN PARTZIALAK: AMAGAT-EN LEGEA, 35 - (<i>Amagat, Emile</i> , 35) - 2.10. BANAKETA BAROMETRIKOAREN LEGEA, 36 - (<i>Boltzmann, Ludwig</i> , 40) ARIKETAK, 42.	
3.- BENETAKO GASAK.....	45
3.1.JOKAERA IDEALAREKIKO DESBIDAZIOA, 47 - 3.2.ITXURAZKO DES BIDAZIOAK, 47 - (<i>Le Châtelier, Henry</i> , 47) - 3.3.DESBIDAZIO ERREALAK, 48 - 3.4.GAS IDEALEN EKUAZIOAREN ALDARAPENA; VAN DER WAALS-EN EKUAZIOA, 50 - 3.6.BENETAKO GAS BATEN ISOTER- MOAK, 55 - 3.7.EGOEREN JARRAIPENA, 56 - 3.8.VAN DER WAALS-EN	

EKUAZIOAREN ISOTERMOAK, 58 - 3.9.EGOERA KRITIKOA, 60 - 3.10.EGOERA BALIOKIDEEN LEGEA, 63 - 3.11.BESTE ZENBAIT EGOERA-EKUAZIO, 65 - (*Berthelot, Marcelin*, 66) - ARIKETAK, 68.

4.-	TEORIA ZINETIKOA.....	71
4.1.	SARRERA, 73 - 4.2.TEORIA ATOMIKOA: HURBILKETA HISTORIKOA 74 - (<i>Descartes, René</i> , 74; <i>Gassendi, Pierre</i> , 74; <i>Hooke, Robert</i> 75; <i>Bernouilli, Daniel</i> , 75) - 4.3.MOLEKULAK, 75 - (<i>Lavoisier, Antoine</i> , 76 ; <i>Stahl, George</i> , 76; <i>Berzelius, Jöns</i> , 77; <i>Cannizzaro, Stanislao</i> , 78; <i>Volta, Alessandro</i> , 78; <i>Galvani, Luigi</i> , 78) - 4.4.BEROAREN TEORIA ZINETIKOA, 79 - (<i>Thompson, Benjamin Rumford</i> -eko kontea, 79) - 4.5.TEORIA ZINETIKOAREN ARABERAKO GASEN PRESIOA, 79 - 4.6.GAS-NAHASTEAK ETA PRESIO PARTZIALAK, 83 - 4.7.ENERGIA ZINETIKOA ETA TENPERATURA, 84 - 4.8.ABIADURA MOLEKULARRAK, 85 - 4.9.EFUSIO MOLEKULARRA, 87 - (<i>Graham, Thomas</i> , 88) - 4.10.ABIADURA MOLEKULARRAK. DIREKZIOAK, 89 - 4.11.ORMA BATEN KONTRAKO MOLEKULAREN TALKAK, 90 - 4.12.ABIADURA MOLEKULARRAREN BANAKETA, 93 - (<i>Maxwell, James C.</i> , 93) - 4.13.ABIADURA DIMENTSIO BAKARREAN, 99 - 4.14.ABIADURA BI DIMENTSIOTAN, 101 - 4.15.ABIADURA HIRU DIMENTSIOTAN, 102 - 4.16.ABIADURAREN AZTERKETA EXPERIMENTALA, 104 - ARIKETAK, 106.	
5.-	ENERGIAREN ETA TERMODINAMIKAREN LEHEN LEGEA: TERMO-KIMIKA	109
5.1.	ZENBAIT OINARRIZKO KONTZEPTU, 111 - 5.2.LANA ETA BEROA, 112 - (<i>Joule, James P.</i> , 115) - 5.3.EXPANTSIO-LANA, 116 - 5.4.KONPRESIO-LANA, 119 - 5.5.LAN-KANTITATE MAXIMO ETA MINIMOA 122 - 5.6.TRANSFORMAZIO ITZULGARRI ETA ITZULEZINAK, 123 - 5.7.ENERGIA ETA TERMODINAMIKAREN LEHEN LEGEA, 126 - (<i>Clausius, Rudolf</i> , 129) - 5.8.ENERGIAREN PROPIETATEAK, 129 - 5.9.SISTEMAREN EZAUGARRIEN ALDAKETAK ETA ENERGI ALDAKETAK, 130 - 5.10.BOLUMEN KONSTANTEPEKO EGOERA-ALDAKETAK, 131 - 5.11. $(\partial E / \partial V)_T$ -REN NEURKETA. JOULE-REN SAIOA, 133 - 5.12.PRESIO KONSTANTEPEKO EGOERA-ALDAKETA, 135 - 5.13. C_p ETA C_v ARTEKO ERLAZIOA, 139 - 5.14. $(\partial H / \partial p)_T$ -REN NEURKETA: JOULE-THOMSON-EN SAIOA, 142 - 5.15.EGOERA-ALDAKETA ADIABATIKOA, 146 - 5.15.1. Gas idealen egoera-aldaketa adiabatikoak, 147.	
6.-	TERMODINAMIKAREN LEHENENGO PRINTZIPIOAREN APLIKABIDEA.....	149
6.1.	SARRERA, 151 - 6.2.TERMODINAMIKAREN LEHENENGO PRINTZIPIOAREN APLIKAZIOA ERREAKZIO KIMIKOEI: ERREAKZIO-BEROA, 151 - 6.3.H-REN HITZARMENEZKO BALIOAK: FORMAZIO-ERREAKZIOAK, 155 - 6.4.FORMAZIO-BEROEN NEURKETA, 158 - 6.5.ERREAKZIO-SEKUENTZIA; HESS-EN LEGEA, 160 - (<i>Hess, Herman</i> , 160) - 6.6.DISOLUZIO-BEROA, 162 - 6.7.BOLUMEN KONSTANTEPEKO ERREAKZIO-BEROA, 163 - 6.8.ERREAKZIO-BEROA ETA TENPERATURA, 165 - 6.9.SUGAR-TENPERATURA ADIABATIKOA, 170 - 6.10.LOTURA-ENERGIA, 171 - 6.11.ARIKETAK EGIN AURRETIKO ZENBAIT OHAR, 172 - ARIKETAK, 173.	

7.-	TERMODINAMIKAREN BIGARREN PRINTZIPIOA. ENTROPIA.....	179
	7.1.SARRERA GISA, 181 - 7.2.BIGARREN PRINTZIPIOA, 181 - 7.3. ENTROPIAREN EZAUGARRIAK, 182 - SISTEMAREN EGONKORTASUN MEKANIKOKO ETA TERMODINAMIKOKO BALDINTZAK, 183 - 7.5.ENTROPI ALDAKETA TRANSFORMAZIO ISOTERMIKOETAN, 184 - 7.6.TROUTON-EN ERREGELA, 186 - 7.7.ENTROPI ALDAKETAK ETA SISTEMAREN BESTE EZAUGARRIAK, 187 - 7.8.TENPERATURA ETA PRESIO-ERLAZIOAK, 187 - 7.8.1.Entropiaren aldakuntza tenperaturaz, 187 - 7.9.ENTROPIAREN ALDAKUNTZA PRESIO ETA BOLUMENAREKIN, 191 - 7.10.ENTROPIA ETA TENPERATURA: ERA OROKORRA, 193 - ARIKETAK, 194.	
8.-	TERMODINAMIKAREN HIRUGARREN PRINTZIPIOA.....	197
	8.1.ENTROPI ALDAKETAK GAS IDEALETAN, 199 - 8.2.GAS IDEALAREN ENTROPIA ESTANDARDA, 200 - 8.3.TERMODINAMIKAREN HIRUGARREN LEGEA, 201 - (<i>Debye, Peter</i> , 203; <i>Nernst, Hermann W.</i> , 204) - 8.4.ZENBAIT KONTSIDERAZIO ENTROPIARI BURUZ, 204 - 8.5.ERREAKZIO KIMIKOEN ENTROPI ALDAKETAK, 206 - ARIKETAK, 208.	
9.-	ESPONTANEITATEA ETA OREKA.....	211
	9.1.ESPONTANEITATE ETA OREKARAKO OINARRIZKO BALDINTZAK, 213 - 9.2.ESPONTANEITATE- ETA OREKA-BALDINTZAK ZENBAIT ERAGOZPEN KONTUTAN HARTURIK, 214 - 9.2.1.Transformazioa sistema isolatu batean, 214 - 9.2.2.Transformazioak tenperatura konstante pean. Helmholtz-en energia askea, 214 - 9.2.3.Transformazioak tenperatura eta presio konstante pean. Gibbs-en energia askea, 215 - (<i>Helmholtz, Hermann</i> , 215; <i>Gibbs, Josiah</i> , 216) - 9.3.ESPONTANEITATE ETA ITZULGARritasunaren ADIERAZPEN TERMODINAMIKOA, 219 - 9.4.ALDAKETA ESPONTANEOEN INDAR BULTZATZAILAK, 221 - 9.5.TERMODINAMIKAREN OINARRIZKO EKUAZIOAK, 222 - 9.6.EGOERA-EKUAZIO TERMODINAMIKOA, 224 - 9.7.A FUNTZIOAREN PROPIETATEAK, 227 - 9.8.G FUNTZIOAREN PROPIETATEAK, 228 - 9.9.GAS ERREALEN ENERGIA ASKEA, 230 - 9.10.ENERGIA ASKEAREN DEPENDENTZIA TENPERATURAREKIKO, 232 - ARIKETAK, 234.	
10.-	KONPOSIZIO ALDAKORREKO SISTEMAK: OREKA KIMIKOA.....	237
	10.1.OINARRIZKO EKUAZIOA, 239 - 10.2. μ_i -REN PROPIETATEAK, 240 - 10.3.NAHASTE BATEN ENERGIA ASKEA, 242 - 10.4.GAS IDEAL PURU BATEN POTENTZIAL KIMIKOA, 244 - 10.5.GAS IDEALEN NAHASTE BATEAN, GAS IDEAL BATEN POTENTZIAL KIMIKOA, 245 - 10.6.ENERGIA ASKEA ETA NAHASTE ENTROPIA, 247 - 10.7.OREKA KIMIKOA NAHASTE BATEAN, 252 - 10.8.G-REN JOKAERA OROKORRA ξ -REN FUNTZIO BEZALA, 255 - 10.9.OREKA KIMIKOA GAS IDEALEN NAHASTE BATEAN, 257 - 10.10.OREKA-KONSTANTEA GAS ERREALEN NAHASTE BATEAN, 259 - 10.11. K_x ETA K_c OREKA-KONSTANTEAK, 260 - 10.12.FORMAZIO-ENERGIA ASKE ESTANDARDA, 261 - 10.13.TENPERATURAREKIKO OREKA-KONSTANTEAREN MENPETASUNA, 263 - 10.14.FASE KONDENTSATU PURUEN ETA GAS IDEALEN ARTEKO OREKA, 264 - (<i>Clapeyron, Benoit</i> , 266) - 10.15.LE CHATELIER-EN PRINTZIPIOA, 266 - 10.16.OREKA-KONSTANTEAK KALORIMETRI NEURKETEN BIDEZ. HIRUGARREN LEGEA, 269 - 10.17.ERREAKZIO KIMIKOAK ETA UNIBERTSOAREN ENTROPIA, 271 - 10.18.BESTE FUNTZIO TERMODINAMIKOEN MENPETASUNA KONPOSAKETAREKIN.KANTITATE MOLAR PARTZIALAK, 273 - 10.19.KANTITATE MOLAR PARTZIALAK ETA BATUKORTASUN ERREGELAK, 274 - 10.20. GIBBS-DUHEM-EN EKUAZIOA, 275 - ARIKETAK, 277.	

11.- FASE-OREKA SISTEMA ARRUNTETAN.....	281
11.1.OREKA-BALDINTZA, 283 - 11.2.SUBSTANTZIA HUTS BATEN FA- SEEN EGONKORTASUNA, 283 - 11.3. μ vs T KURBAK ETA PRESIOA, 285 - 11.4.CLAPEYRON-EN EKUAZIOA, 286 - 11.5.CLAPEYRON-EN EKUAZIOAREN APLIKABIDEAK, 288 - 11.5.1.Solido/likido oreka, 288 - 11.5.2.Gas/likido oreka, 289 - 11.5.3.Solido/gas oreka 289 - 11.6.FASE-DIAGRAMA, 290 - 11.7.KARBONO(IV) OXIDOAREN ETA URAREN FASE-DIAGRAMA, 291 - 11.8.SUFREAREN FASE-DIAGRAMA 292 - 11.9.CLAPEYRON-EN EKUAZIOAREN INTEGRAZIOA, 293 - 11.9. 1.Solido/likido oreka, 293 - 11.9.2.Fase kondentsatu/gas ore ka, 294 - 11.10.PRESIOAREN ERAGINA LURRINTZE-PRESIOARENGAIN, 295 - 11.11.FASEEN ERREGELA, 296 - 11.12.OSAGAIEN ARAZOA, 297 - ARIKETAK, 299.	
12.- DISOLUZIO IDEALAK.....	303
12.1.SARRERA, 305 - 12.2.KONTZENTRAZIO-UNITATEAK, 305 - 10. 3.DISOLUZIO IDEALA, 306 - 12.3.1.Raoult-en legea, 306 - (<i>Raoult, Françoise M.</i> , 307) - 12.3.2.Potentzial kimikoa, 308 12.3.3.Disoluzio idealen funtzio termodinamikoak, 308 - 12. 5.LIKIDO/LURRINA SISTEMA IDEALETAN, 310, 12.5.1.Presio/konpo sizio diagramak, 310 - 12.5.2.Tenperatura/konposizio diagra mak, 313 - 12.6.DISTILAZIO ZATIKATUA, 315 - 12.7.AZEOTROPOAK 315 - 12.8.DISOLUZIO DILUITU IDEALA, 317 - (<i>Henry, Joseph</i> , 318) - 12.9.BANATZE-KOEFIZIENTEA, 318 - 12.10.PROPIETATE KO LIGATIBOAK, 319 - 12.10.1.Irakite-puntuaren gorakada, 321 - 12.10.2.Solidotze-puntuaren beherakada, 323 - 12.10.3.Presio osmotikoa, 325 - (<i>Van't Hoff, Jacobus H.</i> , 328) - 12.10.4.So lidoen disolbagarritasuna likidotan, 328 - ARIKETAK, 330.	
13.- OREKA FASE KONDENTSATUETAN.....	333
13.1.SISTEMA BITARRAK, 335 - 13.2.LIKIDO/LIKIDO OREKA, 335 - 13.2.1.Kosoluzio-tenperatura maximoa duten sistemak, 336 - 13.2.2.Kosoluzio-tenperatura minimoa duten sistemak, 337 - 13.2.3.Kosoluzio-tenperatura minimoa eta maximoa dituzten sistemak, 338 - 13.3.PARTZIALKI NAHASKORRAK DIREN LIKIDOE N DISTILAZIOA, 338 - 13.4.LIKIDO NAHASTEZINEN DISTILAZIOA, 391 13.5.SOLIDO/LIKIDO OREKA, 343 - 13.5.1.Sistema eutektiko sin pleak, 343 - 13.5.2.Fusio-puntu kongruenteko konposatuen for mazioa, 346 - 13.5.3.Fusio-puntu ez-kongruenteko konposatuen formazioa. Peritektikoa, 347 - 13.5.4.Nahaskortasun totala egoera solidoan, 349 - 13.5.5.Nahaskortasun partziala solido egoeran eutektikoarekin, 351 - 13.5.6.Nahaskortasun partzia la solido egoeran peritektikoarekin, 352 - 13.5.7.Nahaskorta sun partziala likido egoeran, 353 - 13.5.8.Nahastezintasun osoa solido eta likido egoeretan, 354 - 13.5.9.Diagrama kon posatuak, 355 - 13.6.ANALISI TERMIKOA, 356 - 13.7.SOLIDO/GAS OREKA, 358 - 13.8.SISTEMA HIRUTARRAK, 360 - 13.9.LIKIDO/LIKI DO OREKA, 361 - 13.9.1.Pare bat likido partzialki nahasko rrak, 361 - 13.9.2.Bi pare likido partzialki nahaskorrek, 364 - 13.9.3.Hiru pare likido partzialki nahaskorrek, 364 - 13.10.SOLIDO/LIKIDO OREKA, 365 - 13.11.BI GATZEK ETA URAK SORTUTAKO SISTEMAK, 366 - 13.11.1.Osagai pururen kristaliza zioa, 356 - 13.11.2.Konposatu bitarren formazioa, 368 - 13. 11.3.Hidratuen formazioa, 364 - 13.11.4.Konposatu hirutarren formazioa, 370 - ARIKETAK, 371.	

14.-	DISOLUZIO ERREALAK.....	375
14.1.	AKTIBITATE-KOEFIZIENTEA, 377 - 14.2.AKTIBITATE-KOEFIZIENTEA RAOULT-EN ETA HENRY-REN LEGEEN AURREAN, 379 - 14.3. AKTIBITATE-KOEFIZIENTEAK MOLARITATEEI ETA MOLALITATEEI LOTUAK, 381 - 14.4.AKTIBITATEA, 383 - 14.5.EXZESO-FUNTZIOAK, 384 - 14.6.AKTIBITATE-KOEFIZIENTEEN ALDAKUNTZA TENPERATURAREN KIN ETA PRESIOAREKIN, 385 - 14.7.AKTIBITATE-KOEFIZIENTEEN DETERMINAZIOA, 387 - 14.8.OREKA-KONSTANTEA DISOLUZIOETAN, 388	
15.-	ELEKTROLITOEN DISOLUZIOAK.....	391
15.1.	AKTIBITATEAK ETA AKTIBITATE-KOEFIZIENTEAK, 393 - 15.2. BATEZBESTEKO AKTIBITATE-KOEFIZIENTE IONIKOEN DETERMINAZIOA, 396 - 15.3.INDAR IONIKOA, 399 - 15.4.DEBYE-HUCKEL-EN TEORIA, 400 - 15.4.1.Poisson-en ekuazioa, 401 - 15.4.2.Poisson-Boltzmann-en ekuazioa, 401 - 15.4.3.Poisson-Boltzmann-en ekuazioaren integrazioa, 403 - 15.4.4.Ioi baten karga-prozesua, 404 - 15.4.5.Debye-Hückel-en legearen muga-forma, 405 - 15.5. κ -REN ESANAHIA, 407 - ARIKETAK, 409	
16.-	OREKA ELEKTROKIMIKOAK.....	411
16.1.	ZELULA GALVANIARRAK ETA ELEKTROLITIKOAK, 413 - 16.2.ZELULA ELEKTROKIMIKOEKIKO HITZARMENAK, 414 - 16.3.ZELULA ITZUL GARRIAK ETA ITZULEZINAK, 416 - 16.4.GALVANIAR ZELULA BATEAN INDAR ELEKTROERAGILEAREN ZEINUAREKIKO HITZARMENA, 420 - 16.7.INDAR ELEKTROERAGILEAREN ALDAKUNTZA TENPERATURAREKIKO, 422 - 16.8.INDAR ELEKTROERAGILEAREN ALDAKUNTZA KONTZENTRAZIOAREKIKO, 425 - 16.9.ELEKTRODO-MOTAK, 425 - 16.9.1.Metala/metalarren ioia, 425 - 16.9.2.Amalgama, 425 - 16.9.3.Gas-elektrodoak, 426 - 16.9.4.Ez metala/ez gasa, 427 - 16.9.5.Metala/gatz disolbaezina, 427 - 16.9.6.Metala/oxido disolbaezina, 428 - 16.9.7.Oxidazio/erredukzioa, 428 - 16.10.ELEKTRODO-POTENTIAL NORMALAK, 428 - 16.11.ZELULA BATEAN INDAR ELEKTROERAGILEAREN KALKULUA, 432 - 16.12.OREKA-KONSTANTEAK E° -TIK ABIA TURIK, 432 - 16.13.BIGARREN MAILAKO ERREFERENTZIAZKO ELEKTRODOAK, 432 - 16.13.1.Kalomelezko elektrodoak, 433 - 16.13.2.Zilarra/zilar kloruro elektrodoak, 433 - 16.16.KONTZENTRAZIO-ZELULAK ELEKTRODOETAN, 435 - 16.17.GARRAIORIK GABEKO KONTZENTRAZIO ZELULAK ELEKTROLITOTAN, 437 - 16.18.OXIDAZIO/ERREDUKZIO ADIERAZLEAK, 437 - 16.19.BALORAZIO POTENTZIOMETRIKOAK, 439 - ARIKETAK, 492.	
17.-	GAINAZAL FENOMENOAK.....	445
17.1.	GAINAZAL-ENERGIA ETA GAINAZAL-TENTSIOA, 447 - 17.2.GAINAZAL-TENTSIOAREN MAGNITUDEA, 448 - 17.3.FORMULAZIO TERMODINAMIKOA, 449 - 17.4.KAPILARE-GORAPENA ETA BEHERAPENA, 451 - 17.5.GAINAZAL-TENTSIOA ETA ADSORTZIOA, 453 - 17.6.GAINAZAL-FILMAK: MONOGERUZAK ETA MULTIGERUZAK, 457 - (<i>Langmuir, Irving</i> , 458) - 17.7.SOLIDOEN ADSORTZIOA, 461 - 17.8.ADSORTZIO FISIKOA, 463 - 17.9.ADSORTZIO KIMIKOA, 464 - 17.10.INTERFASEEN FENOMENO ELEKTRIKOAK, 465 - 17.11.ERAGIN ELEKTROZINETIKOAK, 466 - 17.12.KOLOIDEAK, 467 - 17.13.KOLOIDE LIOFILIKO ETA LIOFOBIOAK, 468 - 17.14.ELEKTROLITO KOLOIDALAK.XABOIAK ETA DETERGENTEAK, 468 - 17.15.EMULTSIO ETA APARRAK, 469 - ARIKETAK, 470.	

I ERANSKINA: ARIKETEN ERANTZUNAK	473
II ERANSKINA: TAULAK.....	537
III ERANSKINA: IKUR ETA LABURDURAK	545
IV ERANSKINA: UZEI-REN HIZTEGIETATIK HARTUTAKO BIOGRA- FIAK..	557

1.- TERMOMETRIA.

1.1.- SARRERA.

1.2.- TENPERATURA.

1.1.- **SARRERA.**

1.1.1.- **TERMODINAMIKAREN MUGAK ETA HELBURUA.**

Termodinamikari dagokion materia, bi postulatu (edo printzipio) nagusietan oinarritzen da, energi era desberdinen arteko interkonbertsioen esperientzia erreala laburtzen dutelarik. Hauei, termodinamikaren lehen eta bigarren printzipioa esaten zaie. Baita ere, badago bigarren printzipioarekin lotuta dagoen beste postulatu bat; honi sarritan Termodinamikaren hirugarren printzipioa esaten zaio, dena den bere erabilkera beste bi legeena baino mugatuagoa da. Ondo ezarritako eta nahiko errazak diren prozedura matematikoren bidez, kimika, fisika eta injinaritzarako garrantzi handikoak diren emaitzak lortu ahal izan dira; adibidez: sustantzien propietate fisiko jakin batzuen temperatura eta presioarekiko aldakuntza ematen duten ekuazioak garatu dira. Halere kimikarientzako interes handiagoa du oreka kimiko eta erreakzio kimiko espontaneoentzako baldintza zehatzen dedukzioak.

Nahiz eta, aurrerago ikusiko dugun bezala, termodinamikaren balioa ukaezinezkoa izan, komeni da zenbait muga gogoan edukitzea. Termodinamikaren metodoak, erreakziobide eta egitura atomiko eta molekularrekiko independenteak dira. Beraz, emaitzek ez dituzte zuzenki argitzen materia hauekin erlazionatutako arazoek. Adibidez, termodinamikaren ondorioak, materiaren teoria zinetikoari dagozkionekin erlazona daitezke, baina gogoan eduki behar dira bien arteko diferentziak, problema fisikoen estudioa egiterakoan. Horrela, temperatura bezala ezagutzen den propietate termodinamikoa molekulen batzuekiko energia zinetikoaz determinaturik dagoela kontsidera daitezke. Halere tenperaturaren kontzeptua, termodinamikan erabiltzen den bezala, molekulen existentziarekiko beste edozein teoritik independentea da. Berehala ikusiko dugunez, temperatura, beste edozein egoera-aldagai termodinamiko bezala gorputzaren (bere osotasunean hartuz) behaketa makroskopiko experimentaletan oinarritzen da.

HÜCKEL, Erich

Fisikari alemaniarra (1896). Orain artean zientziari egin dion ekarpenik garrantzitsuena Debye-rekin batera garatu zuen elektrolito bortitzen teoria (1923) izan da. Hidrokarburo aromatikoaren propietate elektronikoak explikatzen duen teoria teoriko bat azaldu du ere.

Termodinamikaren aspektuetako bat zuzenki behagarriak diren edo propietate behagarrietatik atera daitezkeen zenbait magnitudeen arteko erlazioen auresatea da, baina termodinamikak, berak bakarrik, ezin du kantitate hauen balio erreala-
ren informaziorik eman. Informazio

hau lortzeko honako prozedurak aipa daitezke: Materiaren teoria zinetikoa, mekanika estatistikoa eta Debye-Hückel-en teoria. Nahiz eta termodinamikaren helburutik at aurkitu, metodo eta teoria hauek zientzia honen osagarri bezala kontsidera daitezke, hauen bitartez, propietate termodinamikoak kalkulatu daitezke. Halere ez dira beharrezkoak zeren, kontsideratzen diren kantitate behagarriak metodo esperimentalez aurki daitezke, teoritara jo gabe.

Erreakzio kimikoei dagokienez, termodinamikak prozedura berezi bat baldintza-multzo jakin baten menpean (adibidez, emaitzen eta substantzia erreakzionatzaileen tenperatura eta kontzentrazioa) posible den edo ez den adieraz dezake. Halere termodinamika hutsetik ezin da lortu, erreakzioaren abiadurari buruzko informaziorik.

Adibidez, bitarte termodinamikoak hidrogeno eta oxigeno gasak ur likidoa lortzeko presio eta tenperatura arruntetan konbinatzen direla frogatu daiteke, baina ezin da jakin erreakzioa azkarra ala mantsoa izango den. Errealitatean, katalisatzaile gabe, konbinazioa oso mantsoa da eta urte askotan zehar ez da ezer nabaritzen. Beraz, termodinamikak oreka-baldintzekin kuantitatiboki jokatu du, hau da, denborarekin aldatzen diren baldintzekin eta ez du konbintan edukitzen zein abiaduraz hurbiltzen diren oreka-egoerara.

1.2.- **TENPERATURA.**

1.2.1.- TENPERATURAREN KONTZEPTUA.

Termodinamikaren legeak energiaren elkartrukaerakin loturik daudelarik, beharrezkoa da energiaren esanahia eta beronekin erlazionatuta dauden magnitudeak kontutan hartzea: lana eta beroa. Halere, ezer egin baino lehenago **tenperaturaren** kontzeptua aztertzea komeni da. Pertsonak hotza eta beroa bereizteko ahalmena dugu. Substantzia bat bero dagoenean beste substantzia hotz bat baino tenperatura altuagoa duela esaten da. Baldin gorputz bero bat, metal puska bat adibidez, bere antzeko baino hotzago dagoen gorputz batekin ukipenean jartzen bada, denboralditxo baten ondoren zentzuen bidez ez dago nabaritzerik zein dagoen beroago ala hotzago; hau da, bi gorputzak oreka termikoko egoera batera heldu dira eta biak tenperatura berdinean aurkitzen direla esaten da. Hasieran bero zegoen gorputza, ukipenaz hotzagoa nabaritzen da orain; aldiz hotz zegoena beroago nabaritzen da eta horrela, orekan, bi gorputzek tenperatura berdina izango dute. Beraz biek tenperatura berdina lortu arte badirudi gorputz beroenetik hotzenerantz zerbait transferitu dela, energia alegia; transferitzen den energia honi, beroa esaten zaio. Honela defini daiteke beroa: tenperatur diferentzia bide dela eta, gorputz batetik bestera pasatzen denari, beroa esaten zaio.

Honela transferitutako bero-kantitatea gorputz bakoitzaren tenperatur aldakuntzaren menpekoa da. Aurrerago beste faktore bat kontsideratuko da: bero-ahalmena.

Zentzuen bidez ezin dira bero-neurri zehatzak lortu; ezin da ezta ere gorputz bati tenperatura zehatz bat erantsi. Lan honetarako, tenperaturak zehazteko, tresna bat behar da, **termometroa** hain zuzen. Termometroaren printzipioa tenperaturarekiko aldatzen diren zenbait propietateetan oinarritzen da, bolumena edo erresistentzia elektrikoa adibidez.

Merkuriozko termometro arrunta, tenperaturarekiko merkurioaren bolumenaren aldakuntzan oinarritzen da. Halere, kasu honetan, beirazko hodi estu batean dagoen merkurio-zutabearen luzera-aldakuntzen bidez neurtzen dira bolumen-aldaketak. Suposa dezagun mota honetako termometroa gorputz bati ukitzen jartzen dugula oreka termikoa lortu arte; orduan zera esango dugu, beirazko hodian merkurioak duen posizioak t gradutako (t°) edozein tenperatura adierazten duela. Espero zitekeenarekin bat etorriz ondorengo hau lortu da experimentalki bi gorputz hirugarren batekin oreka termikoan baldin badaude, beraien artean ere oreka termikoan egongo dira. Beraz honetan oinarrituz, termometroa tenperatura adierazle bezala erabiltzea ahalgarri egin da. Termometro eta gorputzaren artean oreka termikoa lortzen denean, merkurioa puntu batera heltzen da gorputzaren tenperatura beti t° delarik.

1.2.2.- ESKALA TERMOMETRIKOAK. ESKALA ZENTIGRADUA.

Tenperatura eta tenperatur diferentzien expresio kuantitatiborako termometroa erabiltzeko, bi gauza behar dira: lehenengoa, tenperatur eskalaren zero puntu bat aukeratu behar da, absolutua edo beste edozein eta bigarrena, batekoaren magnitudea definitu behar da, gradua, alegia. Tenperatura zentigraduko eskalan hartzen den zeroa izozte-puntua da, hau da uraren solidotze-puntua airearekin kontaktuan dagoenean egurats-presio normalean (76,00 cm. merkurio)*

Graduaren magnitudea baporatze-puntua, hau da, egurats-presio normalean uraren irakite-puntua 100° -tan hartuz definitzen da.

Tenperaturarekiko aldatzen den propietate fisiko bat X -ek adierazten badu eta X_0 eta X_{100} 0° eta 100° -tako badira, orduan,

*: 0°C bezala hartzen da uraren solidotze-puntua orekan dagoenean, eta beraz, 1 atm presioan dagoen airekin saturatuta eta ez, ur pururarena; azken honen solidotze-puntua $+0,0023^\circ\text{C}$ -koa da.

$\frac{1}{100} [X_{100} - X_0]$ propietate horren aldakuntzaz adierazten da graddua eskala zentigraduan. Baldin, X , propietatearen balioa edozein temperaturatan* bada, beronen magnitudea t° da eta ondoko ekuazioaz emana dator:

$$t = \frac{X - X_0}{\frac{1}{100} [X_{100} - X_0]} \quad (1.1)$$

Merkuriozko termometro arruntean, beirazko hodian dagoen merkuriozko zutabe baten luzera X da eta X_0, X_{100} adierazten duten posizioen distantzia ehun zati berdinetan zatitzen da, tenperaturaren ebaluazketa errazteko; zatiketa hau (1.1) ekuazioaz egiten da.

Substantzia termometriko desberdinen X propietatea edo substantzia jakin baten propietate termometriko desberdinak tenperaturarekiko aldatzen ez direnez, termometro desberdinak nahiz eta denak 0° -tik 100°C -taraino normalizatuak egon, gorputz berdinarekin oreka termikoan aurkitzen badira puntu ertain batean tenperatura desberdinak adieraz ditzekete. Adibidez merkuriozko termometroa eta toluenozkoa 0° eta 100°C -tan berdin markatzen dute baina zenbait graduko diferentzia azalduko da 50°C inguruan.

Diferentzia hori merkuriozko termometroetan ere azaltzen da hauen hodien beira desberdina baldin bada.

1.2.3.- GAS IDEALEZKO ESKALA ABSOLUTUA.

Sarritan gasak substantzia termometriko bezala erabili dira; honela X -ek presio konstantepeko gas jakin baten masaren bolumena edo bolumen konstantepeko presioa adieraz dezake. Hemen ere tenperaturarekiko gas baten bolumenaren (edo presioaren) aldakuntza erabiltzen den gasaren menpekoea da neurri batean. Baldintza arrun-

*: "Propietatearen balioa edozein temperaturatan" espresioaren bidez zera esan nahi da: Substantzia termometrikoaren propietatearen balioa, emandako tenperaturan, oreka termikoan dagoenean.

tetan jokabide idealetik desbideratzen ez diren hidrogeno eta helioa bezalako gasentzako erregistraturako temperaturek ez dute diferentzia handirik eta diferentzia hauek presioa txikitzen bada txikitu egingo dira. Badirudi behaketa experimentaletan oinarrituz, presio baxuetan edo, emaitzak zero presiora extrapolatzen direnean, gorputz jakin baten temperatura gasezko termometro batez erregistratzean beti berdina izango da edozein gasentzat jokabide.

Beraz, gasak jokabide idealera inguratzen direnean, hau da, oso presio baxutan, berauen propietate termometrikoetan diferentziak desagertu egiten direla ondorioztatzen da. Gertaera honi esker substantzia termometrikoarekiko independentea den temperatur eskala bat asma daiteke, substantzia hau gas ideal hipotetiko bat izanik.

Eskala hau gas idealezko eskala absolutua deritzona da, bertan temperatura (absolutua), presio konstantepeko gas ideal baten masa defintu baten bolumenarekiko edo bolumen konstantepeko presioa rekiko proportzionala hartzen delarik.

Hitzarmenez, eskala absolutuan hartzen den gradu-magnitudea eskala zentigraduan hartzen denaren berdina da. Beraz T temperatura absolutua, gas idealezko eskalan ondoko formula honen bidez lortzen da:

$$T = \frac{V}{\frac{1}{100} (V_{100} - V_0)} \quad (1.2)$$

$V = T$ tenperaturaren duen bolumena da.

V_{100} = Baporatze-puntuari dagokion bolumena da.

V_0 = Izozte-puntuari dagokion bolumena da.

Bolumen guzti hauek presio berdinean daudelarik.

(1.2) ekuazioan $V=V_0$ eginez T_0 izozte-puntuaren balioa eskala absolutuan lor daiteke:

$$T_0 = \frac{V_0}{\frac{1}{100} (V_{100} - V_0)} \quad (1.3)$$

Zenbait gasetan neurketak presio konstantean eginez eta emaitzak zero presiora extrapolatuz, (1.3) ekuazioak ematen duen bezala T_0 izozte-puntua $273,16^\circ$ dela aurkitu da. Honela, gas idealezko eskala absolutuko tenperaturak lortzeko, $273,16^\circ$ batu behar zaizkio eskala zentigradu arruntean markatzen duen temperaturari, hau da izozte-puntua 0°C bezala hartuz (1.1 ekuazioa) (1.2) ekuazioaren arabera, ondoko hau behatuko da:

Zero graduko tenperaturaren tenperatur eskala absolutuan gas ideal baten bolumenak zero izan beharko du. Puntu hipotetiko hau tenperaturaren zero absolutu bezala ezagutzen da ($-273,16^\circ\text{C}$). Seguraski, lor daitekeen tenperatura baxuena adierazten du.

(Zero absolutua lortezina dela pentsatzeko arrazoiak dau-de nahiz eta $0,005^\circ$ baino tenperatura baxuagoak lortu).

Aurrerago ikusiko dugu tenperatura absolutuko eskala gara daitekeela edozein substantzia termometrikorentzat, termodinamikaren bigarren printzipioan oinarrituz. Eskala hau, Kelvin-eskala izenarekin ere ezagutzen da, bere sortzailearen ohorez, Lord Kelvin (William Thomson). Errealitatean, eskala termodinamikoa eta gas idealezko eskala absolutua berdin berdina direla frogatu daiteke, lehen definitu zen bezala hain zuzen. Horregatik azkeneko eskalan, tenperaturak K ikurrak adierazten dira, aurreneko eskalan bezalaxe. Beraz uraren izozte-puntua $273,16\text{ K}$ da.

Temperatura absolutuko eskalaren dedukzioak zero absolutuaren, hau da, gas idealezko termometroaz lor daitekeen* tenperatur behemugaren interpretazio zehatzagoa ematen du.

* Anglosaxoniarrak injineruek sarritan adierazten dituzte tenperaturak Rankine-eskalan (absolutua) Fahrenheit gradua erabiliz; orduan tenperatura honela emana dator $t^\circ(\text{F}) + 459,69^\circ\text{R}$.

1.2.4.- TENPERATUR ESKALA PRAKTIKOA.

Gasezko termometroak ez dira erabilgarriak helburu praktikotarako, beraz, nazioarteko hitzarmenez zenbait puntu finko aukeratu dira tenperatura experimentalak eskala zentigraduan determinatu ahal izateko. Eskala zentigraduan lortutako balioari $273,16^{\circ}$ batuz tenperatura absolutua lor dezakegu. Lehen mailako puntu bezala ondoko tenperaturak aukeratu dira:

Oxigenoaren irakite-puntua $-182,97^{\circ}\text{C}$; uraren izozte-puntua $0,00^{\circ}\text{C}$, baporatze-puntua $100,00^{\circ}\text{C}$, sufreakaren irakite-puntua $444,60^{\circ}\text{C}$.

Zilarraren fusio-puntua $960,5^{\circ}\text{C}$ eta urreakaren fusio-puntua 1063°C , denak egurats-presio normalean. Bigarren mailako beste zenbait puntu finko proposatu dira, hauetako batzuk 3400°C -taraino zabaltzen dute eskala eta beste batzuk ertaineko zenbait tenperatura determinatzen dituzte.

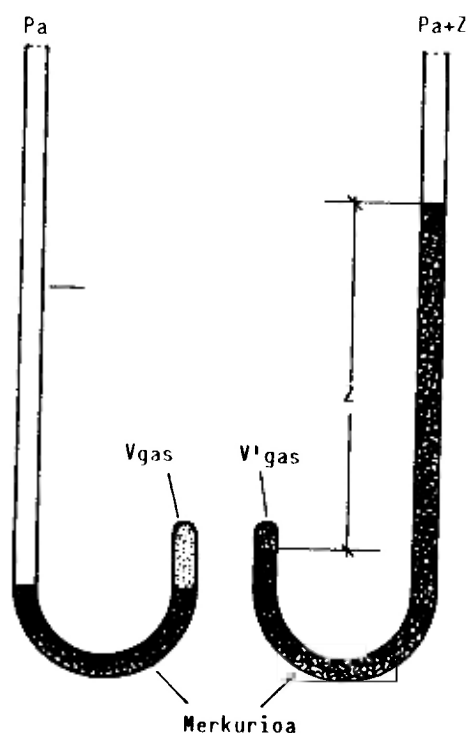
2.- GASEN PROPIETATE ENPIRIKOAK.

- 2.1.- BOYLE-REN LEGEA; CHARLES-EN LEGEA.
- 2.2.- GAS BATEN PISU MOLEKULARRA. AVOGADRO-REN LEGEA: GAS IDEALAREN LEGEA.
- 2.3.- EGOERA-EKUAZIOA: PROPIETATE EXTENTSIBO ETA INTENTSIBOAK.
- 2.4.- GAS IDEAL BATEN PROPIETATEAK.
- 2.5.- SUBSTANTZIA HEGASKORREN ETA GASEN PISU MOLEKULARRAREN KALKULAKETA.
- 2.6.- NAHASTEAK; KONPOSIZIO-ALDAGAIK.
- 2.7.- GAS-NAHASTE BATEN EGOERA-EKUAZIOA: DALTON-EN LEGEA.
- 2.8.- PRESIO PARTZIALEN KONTZEPTUA.
- 2.9.- BOLUMEN PARTZIALAK; AMAGAT-EN LEGEA.
- 2.10.- BANAKETA BAROMETRIKOAREN LEGEA.

2.1.- BOYLE-REN LEGEA: CHARLES-EN LEGEA.

Hiru agregazio-egoeretatik, gas-egoera da deskripzio kuantitatibo erraza onartzen duen bakarra. Oraingoz, masa, presio, bolumen eta temperaturaren arteko erlazioak besterik ez ditugu ikusiko. Sistema orekan dagoela suposatuko dugu, hau da, propietateen balioak ez direla denborarekin aldatzen berengan eragiten duten faktoreak aldatzen ez diren bitartean.

Sistema bat egoera edo baldintza definitu batean aurkitzen da beronen propietate guztiek sistemaren egoerak mugatzen dituen balio definituak dituztenean. Honela, sistemaren egoera deskribatzeko, honen propietate batzuren edo guztiren balioak mugatu beharko dira. Baina hau irakurri ondoren, zalantza hau etor dakiguke burura: zenbat propietate desberdinen balioak eman beharko dira, sistema deskribaturik dagoela zihurtatzeko?. Erantzuna nolabait, sistema hori deskribatzeko behar den doitasunaren menpe dago. Propietateen balioak hogeita hamar adierazgarritz emateko ohitura bagenu, propietate pilo bat definitu beharko genituzke. Baina zorionez, hau ez da honela gertatzen, eta normalki, lau propietate besterik ez dugu behar: masa, bolumena, presioa eta temperatura.



2.1. Irudia: Bolumena presioaren funtziopean; Boyle-ren legea ($t = k$)

Sistemaren egoera-ekuazioa lau propietate horien balioak lotzen dituen erlazio matematikoa da. Horietako hiru besterik ez da behar sistema deskribatzeko; laugarrena, egoera-ekuazioaren bitartez kalkula daiteke, zein sistemaren portaera experimentalak ezagutuz lortzen bait da.

BOYLE, Robert

1627.urtean jaio zen irlandar hau. Alkimia-
rekiko lehen etena sortu ondoren, zientzi
bideetatik abiatu zen. Bere liburuan "The
Sceptical Chemist", 1661.urtean argitara-
tua, elementuaren kontzeptua ezartzen du:
elementuak, alkimia-
ren ustezkoak baino as-
kozaz gehiago izango zirela dio. Boyle, teo-
ria atomikoa onartu zuen lehenbizikoa da.
Zientzizigizon hau 1691.urtean hil zen.*

1622.urtean, Robert Boyle-k,
presio eta bolumenarekiko
gasek zuten joeraren lehen
neurri kuantitatiboak egin
zituen. Emaitzek, bolumena
presioarekiko alderantziz pro-
portzional dela adierazten
zuten: $V = C/p$, non p pre-
sioa, V bolumena eta C kons-
tante bat bait dira. 2.2.iru-

diak, V p -ren funtzio bezala adierazten du. Boyle-ren legea honela
idatz daiteke:

$$pV = C \quad (2.1)$$

Hau, temperatura konstantepean dagoen gas-masa fijo bati
besterik ez dakioke aplikatu.

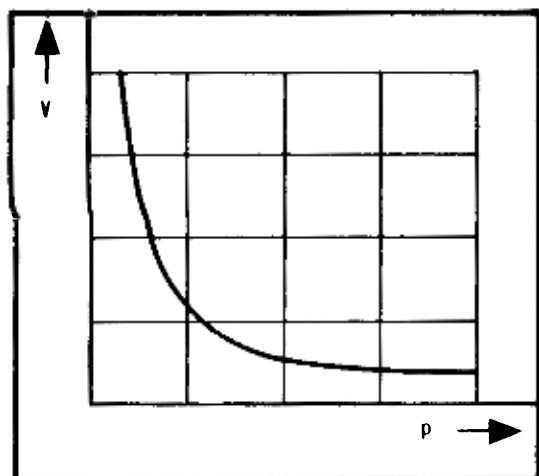
Charles-ek egin zituen geroagoko ikerketek C konstantea
temperaturaren funtzio bat dela frogatu zuten.

CHARLES, Jacques Alexandre César

Fisikari frantses hau, 1746.urtean jaio
zen. Globoak betetzeko, hidrogenoaren orde-
zaire beroa erabiltzea berak asmatu zuen.
Luis XVI.ak Louvre-ko parte batean bere
laborategia ipintzeko baimena eman zion.
1823.urtean hil zen.*

GAY-LUSSAC, Joseph-Louis

(Saint Léonard 1778 -Paris 1850) Pari-
sen irakatsi zuen, Sorbona Unibertsia-
tatean. Bere lanak funtsezkoak izan di-
ra Kimikan. Kimikaren ia eremu guztiez
arduratu zen. Bere lanik nagusienak ga-
sez egin zituen. Bere lanen bitartez, mo-
lekula diatomikoak bazirela ere frogatu
zuen.*



2.2. Irudia: Bolumena tenperaturaren funtziopean. Charles-en legea ($p = kte$).

Gay-Lussac-ek presio konstantepean aurkitzen zen masa fijo baten bolumenak neurtu zituen eta bolumena tenperaturaren funtzio lineal bat zela aurkitu zuen. Hau ekuazio honen bidez adieraz daiteke:

$$V = a + b t \quad (2.2)$$

non t tenperatura eta a eta b konstanteak bait dira. 2.3. irudiak, bolumena tenperaturaren funtzioa dela adierazten duen grafiko bat agertzen digu. Ordenatua ebakitzen duen puntua $a = V_0$ da, hots, bolumena 0°C -tan. Kurbaren malda deribatua da, $b = \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$. Hau dela eta (2.2) ekuazioa honela ere idatz daiteke:

$$V = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p t \quad (2.3)$$

Charles-en ikerketek zera frogatu zuten: presio konstantepean dagoen gas-masa fijo batean, tenperatura gradu bat igotzen zen bakoitzean gertatzen zen bolumen-gehikuntza erlatiboa berdina zela berak ikertu zituen gas guztientzat. Presio konstante batean, gradu bakoitzeko jasaten den bolumen-gehikuntza $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ da; beraz, bolumenaren gehikuntza erlatiboa graduko $(1/V_0)\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_p$ da. Kanti-tate hau expantsio termikoaren koefizientea 0°C -tan da, zein α_0 ikurrak adierazten bait da.

$$\alpha_0 = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_p \quad (2.4)$$

Honen arabera, (2.3) ekuazioa α_0 -ren funtzio bezala adieraz daiteke:

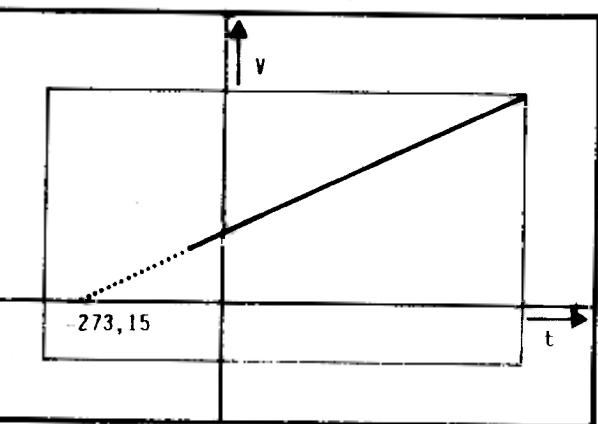
$$V = V_0 (1 + \alpha_0 t) = V_0 \alpha_0 \left(\frac{1}{\alpha_0} + t \right) \quad (2.5)$$

non gasaren bolumena 0°C-ko bolumenaren eta, α_0 , konstantearen funtzio bezala agertzen baita gas guztientzat berdina eta neurriak hartzen diren presioarekiko ia guztiz independentea izanik. α_0 presio desberdinetan neurtzen badugu, gas guztientzat muga-balio berdina inguratzen da $p=0$ kasurako. (2.5) ekuazioaren itxurak oso erabilgarria litzatekeen koordinatuen birmoldeaketa bat aditzera ematen du, T temperatura berri bat definitzen bait du jatorrizko temperaturarekin honako ekuazioz erlazionaturik dagoena:

$$T = \frac{1}{\alpha_0} + t \quad (2.6)$$

(2.6) ekuazioak, jadanik definituta genuen, **gasen tenperatura eskala** birdefinitzen du. Eskala honen garrantzia honetan datza: α_0 -ren muga-balioa eta $1/\alpha_0$ -rena beraz, gas guztientzat berdina dela. Bestalde, koefizienteak t-rentzat erabili den tenperatur eskalaz

dependatzen du. (2.6) ekuazioan, t Fahrenheit gradutan emanik badator, $1/\alpha_0 = 459,70$ da eta beraz, T-eskala, Rankine eskalarekin bat dator. t, Celsius gradutan (centigra^{du}ak) badago, $1/\alpha_0 = 273,15^\circ$ da eta T-eskala Kelvin eskalarekin bat dator. Kelvin eskalako tenperaturak bai Kelvin gradutan (K),



2.3. Irudia.

KELVIN, William Thomson

Fisikari irlandesa (Belfast 1824 - Ne-therall 1907). Glasgow-ko Unibertsitatean irakatsi zuen. Lurraren adina neurtu nahi izan zuen. Berak ateratako datuak ez dira orain egiazkotzat jotzen. Bere lan nagusia, zalantzarik gabe, "tenperatur eskala absolutua" asmatzea izan zen. Telegrafi arloan egin zituen lanengatik, "lord" izendatua izan zen.*

RANKINE, Willian John Macquorn

Fisikari eta injineru eskoziarra (Dúnedin (Edinburgh) 1820-Glasgow 1872) Carnot, Clausius eta Joule-kin batera Termodinamikaren sortzailatzat jotzen da. Materia eta indarra kontzeptuetan oinarritutako unibertsoaren ikusmira mekanikoa alde batera uztea, eta ikusmira energetiko batetaz ordezkatzea proposatu zuen. Bestalde, Rankine tenperatur eskala absolutua, zeinetan zeroa $-459,67^{\circ}\text{F}$ -ri bait dagokio, garatu zuen.

bai Celsius gradutan ($^{\circ}\text{C}$) adieraziko ditugu. (2.6) ekuazioa kontutan harturik:

$$T = 273,15 + t \quad (2.7)$$

(2.5) eta (2.6) ekuazioak konbinatuz zera lortzen dugu:

$$V = \alpha_0 V_0 T \quad (2.8)$$

zeinek gas baten bolumena presio konstantepan Kelvin tenperaturarekiko zuzenki proportzionala dela finkatzen bait du.

2.2.- GAS BATEN FISU MOLEKULARIA. AVOGADRO-REN LEGEA: GAS IDEALAREN LEGEA

Orain arte, lau aldagaien arteko bi erlazio lortu ditugu: Boyle-ren legea, (2.1) ekuazioa (masa finkoa, tenperatura konstantea), eta Gay-Lussac edo Charles-en legea, (2.8) ekuazioa (masa finkoa presio konstantea). Bi ekuazio hauek elkar konbina daitezke ekuazio orokor bat eman dezaten. V_0 bolumena 0°C -tan dela, -eta beraz Boyle-ren legearekin erlazionaturik dagoela, $V_0 = C_0/p$ -non C_0 konstantearen balioa $t=0$ guztientzat bait da-, kontutan hartu beharrezkoa da. (2.8) ekuazioa beraz honela gelditzen da:

AVOGADRO, Amadeo

Italiako fisikari hau 1776an jaio zen eta 1856an hil. 1834.urtean Turin-go Unibertsitateko Fisika irakasle izendatu zuten. Lehenengoz Deretxoa ikasi zuen eta abokatu bezala lan egin. Gero, 1800ean, Matematika eta Fisika alorre-tan barrena abiatu zen.*

$$V = C_0 \alpha_0 T/p \quad (\text{masa finkoa}) \quad (2.9)$$

Baina masa konstantea bada eta hori hala dela lehen ere esan dugu, temperatura eta presio konstantepean gasaren masa bikoiztean bolumena ere bikoiztu egingo

da. Honek C_0 konstantea gasaren masarekiko proportzionala dela esan nahi du; beraz, $C_0 = B w$ idatz dezakegu, non B konstante bat eta w masa bait dira. Eraitza hau (2.9) ekuazioan ordezkatzan badugu, zera lortzen dugu:

$$V = B \alpha_0 w T/p \quad (2.10)$$

zein v, w, T eta p lau aldagaien arteko erlazioa bait da. B konstanteak, gas bakoitzarentzat balio desberdin bat hartzen du (2.10) ekuazioa erabilgarria izan dadin gas desberdin bakoitzaren B -ren balioa jakin beharko genuke. Hau ekidin ahal izateko, B konstantea, gas bakoitzaren masa ezaugarri baten funtzio bezala adierazten da. Honela bedi M emandako baldintzenpean (T_0, p_0, V_0) dagoen gasaren masa. Gas desberdinek V_0 bolumen normalean sartzen badira, T_0 eta p_0 temperatura eta presio baldintza normalenpean (2.10) ekuazioa kontutan izanik gas bakoitzarentzat zera lortzen da:

$$M = \frac{1}{B \alpha_0} \left(\frac{p_0 V_0}{T_0} \right) \quad (2.11)$$

Baldintza normalak guri hobe datorkigun eran har ditzakegunez, $R = p_0 V_0 / T_0$ erlazioak balio finko bat du egiten dugun edozein aukeraketarako eta beraz, balio bera du gas guztientzat (Gasen konstanteari R deritzogu). Hau dela eta, (2.11) ekuazioa honela idatz daiteke:

$$M = R/B \alpha_0 \quad \text{edo} \quad B = R/M \alpha_0$$

eta B-ren balio hau (2.10) ekuazioan ordezkatu ondoren zera lortzen dugu:

$$V = (w/M)RT/p \quad (2.12)$$

$n=w/M$ zatidurak, M masa ezaugarria w masan zenbat alditan sarturik dagoen adierazten badu, $V = nRT/p$ edo

$$pV = nRT \quad (2.13)$$

izango da, (2.13) ekuazioa, **gas idealen legea** da eta gasen ikasketarako guztiz garrantzitsua gertatzen da. Ez du gas berezi baten ezaugarriarik jasotzen; edozein gasi aplika dakioken orokortasun bat baizik ez da.

Ikus dezagun orain M masa ezaugarriaren esanahia zein den. Avogadro-ren legeak zera esaten du: gas desberdinen bolumen berdinek molekula-kopuru berdina dute tenperatura eta presio berdinenean T_0, p_0 tenperatura eta presio berdinetan dauden V_0 bolumen berdinak aldaratu ditugu, gas desberdinen masa ezaugarriak lor ahal izateko.

Avogadro-ren legeak dioenez masa ezaugarri hauek molekula-kopuru berdina ukan behar dute, bedi N_0 kopuru hori. Honela, M masa ezaugarriak m molekula bakunaren masa N_0 bider duela izango dugu.

$$M = N_0 m \quad (2.14)$$

M , molekula bakunen masarekiko araberakoa denez, gasaren pisu molekularra deritzogu, hau da, N_0 molekulen masa. Substantzia-kopuru honi mol deritzogu. (2.13) ekuazioan n , gasaren mol kopurua da. R pisu molekularren definizioarekin zuzenki loturik dagoenez, konstante hau, solido, likido eta gasen propietateak deskribatzen dituzten ekuazioetan agertuko da.

Garrantzitsua da M eta N_0 , aldaraketa egiteko aukeratu dugun bolumenaz dependatzen duela aipatzea.

Aukera honek unitatea baino pisu molekular handiagoak ematen ditu beti. R honela kalkulatzen da: $V_0 = 22.414 \text{ l/mol}$, $T_0 = 273,15^\circ\text{C}$, $p_0 = 1 \text{ atm}$ eta $N_0 = 6,023 \times 10^{23}$ molekula/mol balioak ditugu eta beraz,

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{(1 \text{ atm})(22,414 \text{ l/mol})}{(273,15 \text{ K})} = 0,08205 \text{ l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

edota, V_0 mililitrotan ematen bada, $R = 82,05 \text{ ml.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Balio hauek dira erabilgarrienak, bolumena litro edo mililitrotan, presioa atmosferatan eta tenperatura K-etan ematen bait da normalki. 2-1. taulan R -ren balioak beste zenbait unitatetan ikus daitezke. Behar bada, energiaren unitatea ikusteaz harritu egingo zara, baina **presio x bolumena** biderkadura duzula hartu behar duzu kontutan, eta honek energiaren dimentsioak ditu. Magnitude finkoak soilik idatziaz, **presioa = indarra/azalera** ; $(\text{dina/cm}^2) \times \text{cm}^3 = \text{dina} \times \text{cm} = \text{ergio}$. Beraz, C.G.S. sisteman R -ren unitateak $\text{erg.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dira.

2-1.TAULA: R -REN BALIOAK BESTE ZENBAIT UNITATETAN

Unitate-mota	Balioa	Unitateak
Mekanikoa	0,082054	$\text{l.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Mekanikoa	82,054	$\text{ml.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
CGS	$8,3144 \times 10^7$	$\text{erg.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Elektrikoa	8,3144	$\text{joule.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Termikoa	1,9872	$\text{kalaria.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Adibidea: Gas ideal baten mol batek 10 litro betetzen du, 300 K-etan. Zein da gasaren presioa?.

Soluzioa: Datu eta ezezagunaren arteko erlazioa gas idealean legea-rena da, (2.13) ekuazioa, hots:

$$p = nRT/V$$

2-1. taulan beginaturik, $R = 1,987 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ aukeratu-ko bagenu,

$$p = (1 \text{ mol})(1,987 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(300 \text{ K})/10 \text{ l} = 59,6 \text{ cal/l}$$

Honela, gasaren presioa $59,6 \text{ cal/l}$ dela lortzen dugu. Baina cal/l ez dira unitate arruntak presioa adierazteko. Erantzun logikoena presioa atmosferatan ematea litzateke.

Beraz, 2-1. taulan berririo beginaturik, $R = 0,082054 \text{ l.atm.} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ hartzea egokiena dela dirudi. Kasu honetan, zera dugu:

$$p = (1 \text{ mol})(0,08205 \text{ l.atm.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(300 \text{ K})/10 \text{ l} = 2,46 \text{ atm.}$$

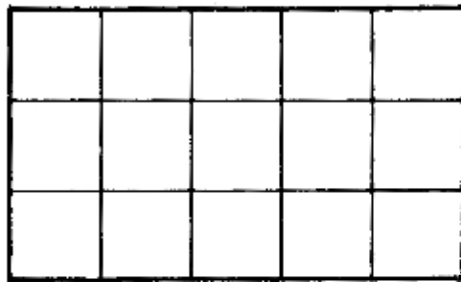
Erantzun askoz ere egokiagoa, noski. Beraz, honelako problematan eta gasen konstantea aukeratzerakoan gure kasurako zein den unitate egokienak dituen kontutan hartu beharko dugu.

2.3.- EGOERA-EKUAZIOA: PROPIETAIE EXTENTSIBO ETA INTENTSIBOAK

Gas idealen legea, $pV=nRT$, edozein gasen egoera deskribatzen duten lau aldagaien arteko erlazio bat da. Beraz, egoera-ekuazio bat da. Ekuazio honen aldagaiak bi klasetan banatzen dira: n eta V aldagai extentsiboak dira eta p eta T aldiz intentsiboak.

FAHRENHEIT, Daniel Gabriel

Fisikari eta aparatugile aleman hau 1684. urtean jaio zen. Bere izena daraman eskala termometrikoa asmatu zuen. Eskala hau oraindik Ingalaterran eta Ipar Ameriketara erabiltzen da. Eskala honetan, uraren fusio-puntua 32°F da eta bere irakite-puntua 212°F . 1736. urtean hil zen gizon hau.*



2.4. Irudia: Sistemaren azpizatiketa.

Edozein propietate extentsiboren balioa, sistema guztian zehar propietate horrek hartzen dituen balioen batuketa eginez lortzen da. Suposa dezagun honela, sistema zati txiki askotan azpizaturik dagoela, 2.4. irudian ikus daitekeen bezala. Sistemaren bolumen osoa, beraz, zati bakoitzaren bolumenen batura izango da. Era berean, sistemaren mol-kopuru totala, edota masa totala, zati bakoitzeko mol-kopurua, edota masa, baturik lortzen da. Definizioz, propietate guzti hauek extentsiboak dira. Bistakoa da, lortzen den balioak ez duela sistemaren azpizatiketarekin zer ikusirik.

Propietate intentsiboak aldiz, ezin dira lehen aurkeztu dugun batuketa-prozesu horren bidez kalkulatu. Hauek sistemaren puntu bakoitzean neurtu behar dira eta edozein puntutan balio uniforme bat izango dute sistema orekan aurkitzen denean bakarrik. T eta p propietate intentsiboen adibide tipikoak dira.

Aldagai extentsiboak sistemaren masaren arabekoak dira. Gas idealentzat, adibidez, $n=w/M$ eta $V=wRT/Mp$ dira, hau da, bai n bai V sistemaren masaren arabekoak dira. V zati n eginez $\bar{V}$, edota bolumena molekiko lortzen dugu.

$$\bar{V} = V/n = RT/p \quad (2.15)$$

$\bar{V}$ ez da masaren arabekoak, zeren V/n zatiketa egiterakoan masa sinplifikatu egiten bait da, beraz, ez da aldagai extentsiboa bat, intentsiboa baizik. Bi aldagai extentsiboren arteko erlazioa beti aldagai intentsibo bat izango da.

2-2.TAULA:

Gas batzuren bolumen molarrak, 0°C eta 1 atm-tan, zentimetro kubikotan emanak

Gas ideala	22414	Argona	22390
Hidrogenoa	22432	Kloroa	22063
Helioa	22396	Karbono(IV) oxidoa	22263
Metanoa	22377	Etanoa	22172
Oxigenoa	22392	Etenoa	22246
Amoniakoa	22094	Etinoa	22085
Nitrogenoa	22403		

Gas idealen legea honela adierazten bada:

$$p\bar{V} = RT \quad (2.16)$$

hiru aldagai intentsiboren arteko erlazio bat bezala gelditzen da: presioa, bolumen molarra eta tenperatura. Hau jakina, oso inportantea da zeren eta gas idealaren edozein propietate aztertzerakoan berdin izango bait zaigu 10 mol edota 10 milioi molekin lan egitea. Hau da, sistemaren edozein oinarritzko propietatek ez du ikasketa egiteko hartu dugun kopuruarekin zerrikusirik. Honela lehergailu atomikoa-ren aurreproiektua egiterakoan oso material kopuru txikia erabili zuten eta eskala honetan lortutako propietateak kontutan harturik industri planta izugarriak egiterik izan zuten.

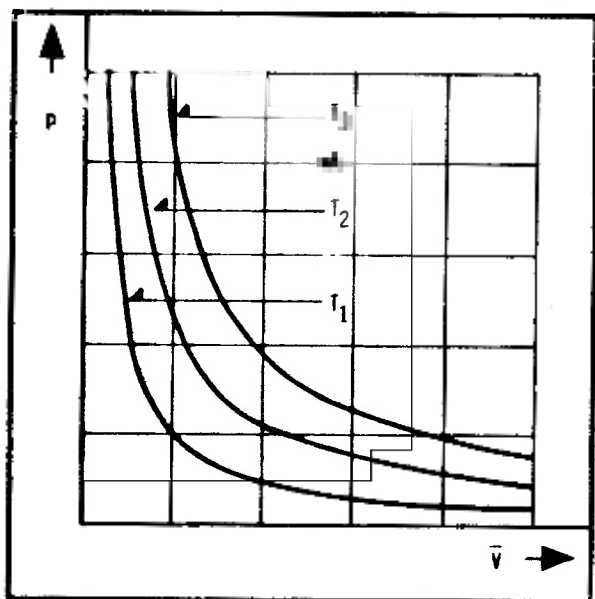
Pentsa ezazu zenbat diru beharko litzatekeen, propietateek, erabiltzen den substantzi kopuruarekin zerrikusirik balute. Has-tapenak aztertzeakoan propietate intentsiboak dira garrantzitsuenak. Aplikazio praktikoetan, hala nola tresna baten diseinurako edota in-jineritzan, propietate extentsiboek ere badute bere garrantzia, tres-naren tamaina, makina baten potentzia eta abar baldintzatzen bait dituzte.

2.4.- GAS IDEAL BATEN PROPIETATEAK

$p, \bar{V}$ eta T , hirur aldagaietariko edozein biri balio arbitra-rioak ematen bazaizkie, hirugarren aldagaiaren balioa gas idealen

legearen bidez kalkula daiteke. Beraz, edozein bi aldagaien multzoa aldagai **independienteen** multzo bat da; hirugarren aldagaia **dependiente**-a da. Bi aldagai intentsiboen balioak definiturik badaude, edozein gasen egoera guztiz deskribaturik dago, eta beraz, posible da sistema baten egoeraren errepresentazio geometrikoa egitea.

2.5.irudian p eta $\bar{V}$ aukeratu dira aldagai independente bezala. Edozein puntuk, A-k adibidez, p eta $\bar{V}$ bikotea mugatzen du; eta bikote hau nahikoa da sistemaren egoera deskribatzeko. Beraz, kuadrantearen p - $\bar{V}$ bikote bakoitzak gasaren egoera desberdin bat definitzen du. Edota gasaren egoera bakoitza p - $\bar{V}$ diagraman aurkitzen den puntu baten bidez adierazirik dago.



2.5.Irudia: Gas idealen isoterموak.

T_1, T_2 eta T_3 -ren bidez adierazitako kurbek, tenperatura horietara gas idealen egoera desberdinak definitzen dituzte. Kurba horiei isoterموak deritze. Gas idealen isoterموak hiperbola errektangeluarrak dira, eta ondoko erlazioen bidez mugatirik datoz

$$p = RT/\bar{V} \quad (2.17)$$

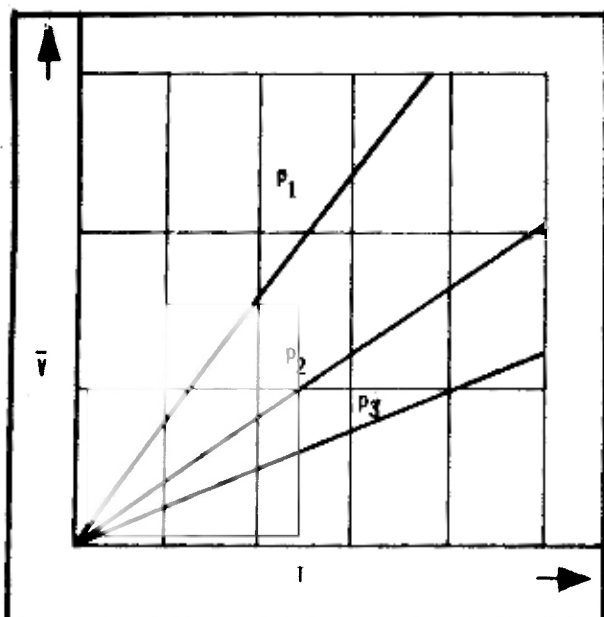
T -ren balioa konstante mantentzen delarik kurba bakoitzarentzat.

2.6.irudian $\bar{V}$ eta T bikoteaz definituriko puntuak adierazten dira, puntu bakoitzak sistemaren egoera desberdin bat definitzen duelarik. Presio berdin bati dagozkion $\bar{V}, T$ bikoteek irudian ikus daitezkeen bezalako zuzenak definitzen dituzte eta hauei **isobaroak**

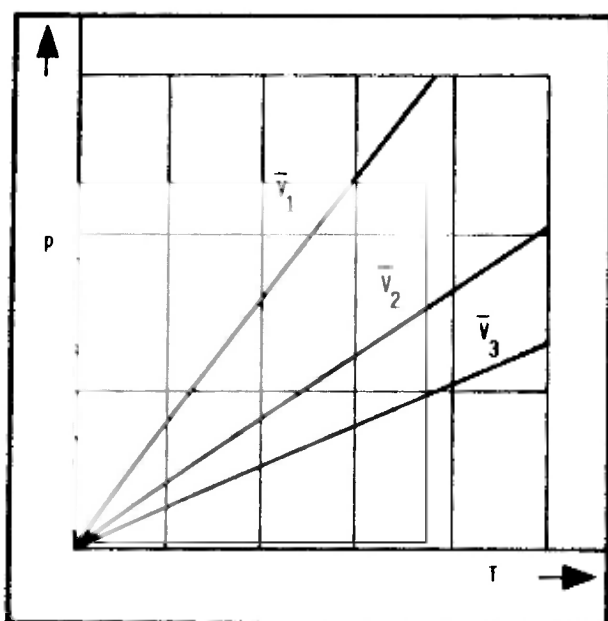
deritze. Gas idealen isobaroak honela definitzen dira.

$$\bar{V} = (R/p)T \quad (2.18)$$

presioaren balioa konstantea izanik zuzen bakoitzaren kasuan.



2.6. Irudia: Gas idealaren isobaroak



2.7. Irudia: Gas idealaren isometrikoak.

2.7. irudiak, gasaren egoera bat adierazten du, p eta T -ren balioak mugatzen bait dute. Bolumen molar konstante bakoitzari dagozkion zuzenei isometrikoak deritze, eta ekuazio honen bidez mugatzen dira.

$$p = (R/\bar{V})T \quad (2.19)$$

non $\bar{V}$ bolumenak balio konstante desberdinak hartzen bait ditu.

Diagrama hauek oso erabilgarriak gertatzen dira, edozein substantzia puru baten egoera solido, likido eta gaseoso diagrama berean irudika bait daitezke.

2.5., 2.6. eta 2.7. irudiak eta bestalde, (2.17), (2.18) eta (2.19) ekuazioak aztertzen baditugu zenbait ondorio harrigarri ateratzen ditugu. Adibidez, 2.5. iruditik eta (2.18) ekuaziotik zera atera dezakegu: gas

ideal baten bolumena presio konstantepean eta $T=0\text{ K}$ temperaturan zero da. Era berean, 2.5.irudiak eta (2.17) ekuazioak zera adierazten digute: gas idealaren bolumenak zerorantz jotzen du temperatura konstantepean presioak infinitorantz jotzen duenean. Guzti hau noski ez dator guztiz bat temperatura baxuetan eta presio altuetan gas errealek duten joerarekin. Gas erreal bat presio konstantepean hozten dugun heinean, honen bolumena gutxitzen doala ikus dezakegu, baina gasa likidotu egiten da temperatura ezagun batean eta likidotu ondoren jasaten duen bolumen-gutxitzea ez da oso nabaria izaten. Era berean, gas erreal baten konpresio isotermikoak honen likidotzea eman dezake, eta ondoren presio-handitze batek ez du bolumen-aldaketa handiegirik ematen. Beraz, argi dago $p\bar{V}=RT$ ekuazioak gas idealen egoera besterik ez duela definitzen eta gas errealen portaera zein den aztertzeko ez dela guztiz baliogarria, temperatura baxuetan eta presio altuetan lan egitean batez ere. Ikerketek zera frogatzen dute: presioa txikiago egin eta zerorantz hurbildu ala, gas errealen portaera gehiago hurbiltzen da gas idealanera.

Guzti hau dela eta, honako galdera etor dakiguke burura: Noiz erabil dezakegu, beraz, gas idealen legea gas errealen propietateak auresateko?. Honen erantzuna hurrengo ikasgai batean ikusiko duzu; halaz ere, lehen hurbilketa bat egin nahi dugunean gas idealen legea lasai erabil dezakegula esan dezakegu. Zenbait kasutan hurbilketa hau nahiko ona gertatzen da, 5% mugaren barnean bait dago.

Bestalde eta frogatu denez, erabiltzen den temperatura substantziaren temperatura kritikoarekiko zenbat eta handiagoa egin ala, eta bestalde presioa zenbat eta txikiagoa egin presio kritikoa-
rekiko orduan eta gas idealen legea zehatzagoa gertatuko da. Baina oso lan zehatzak egiterakoan ez da inoiz gas idealen legea erabiliko.

2.5.- SUBSTANTZIA HEGASKORREN ETA GASEN PISU MOLEKULARRAREN

KALKULAKETA

Gas idealen legearen bidez substantzia hegaskorren pisu molekularra kalkula daiteke. Zer egin honetarako, bolumen ezaguna duen ontzi bat presio eta tenperatura ezagun batean dagoen gasaz betetzen da. Ontzian dagoen gasaren masa neurtzen da. (2.12) ekuazioa kontutan harturik, hau da, $pV = (w/M)RT$, zera dugu:

$$M = (w/V)(RT/p) = (\rho/p)(RT) \quad (2.20)$$

non ρ dentsitatea bait da, hots, $\rho = w/V$ (masa/cm³). Eskubiko ata-lean agertzen diren aldagaiak ezagunak direnez, M jakin daiteke.

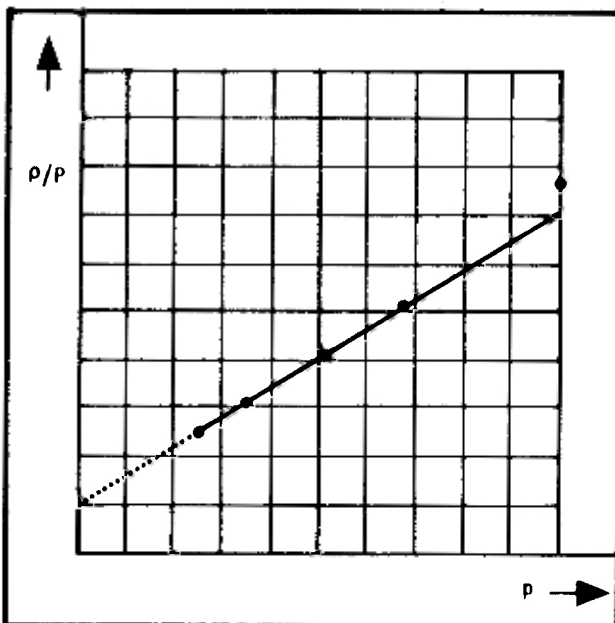
Bestalde badakigu substantzia baten pisu molekularra jakinez gero, bere formula molekularra muga dezakegula, nahiz eta pisu molekular hori guztiz zehatza ez izan. Honela, gas baten analisi kimikoa egin ondoren $(CH_2)_n$ formula enpirikoa duela baldin badakigu pisu molekularrak 14 edota honen multiplo bat izan beharko du, hau da, 14, 28, 42, 56, 70, etabar. (2.20) ekuazioa erabili ondoren lortzen dugun pisu molekularra 54 bada, honek zera dakargu ondorio bezala, $n=4$ dela eta materiala butenoaren familiakoa dela. Nahiz eta gasa ideala ez izan, honelako ondorio baliagarriak lor ditzakegu.

Presio baxuetan gas errealeen portaera gas idealenaren antzekoa denez gero, gasen pisu molekularren kalkuluak presio baxuetan egitea komenigarria gertatzen da. (2.20) ekuazioa kontutan harturik, dentsitateak ez luke presioarekin zerikusirik izan beharko: $\rho/p = M/RT$. Hau gas ideal baten kasuan bete egiten da, ez honela gas errealean, zeren hauen dentsitatea tenperatura berdin batean baino presio desberdinetan neurtzen bada, dentsitateak presioarekiko

dependentzia txiki bat agertzen bait du. Presio baxuetan ρ/p presioaren funtzio lineal bat da. Honela, linea zuzena zero presiora extrapolatzen bada, $(\rho/p)_0$ balioa lor dezakegu, gas idealarentzat oso egokia, zein (2.20) ekuazioan aplikaturik M -ren balio zehatza ematen bait du.

$$M = (\rho/p)_0 RT \quad (2.21)$$

2.8.irudian goian aipaturiko bidea aplikatzen da.



2.8.-Irudia. ρ/p vs. p adierazpen grafikoa.

2.6.- NAHASTEAK; KONPOSIZIO-ALDAGAIAK

Gasen arteko nahastearen egoera, presio, bolumen eta tenperaturaren eraginaz gainera, bere konposizioaren funtzioa da. Beraz, konposizioa kontutan hartuko duen metodoren bat garatu beharko da. Errazena osagai bakoitzaren mol-kopurua jakitea litzateke, hots, n_1 , $n_2, \dots$. Baina mol-kopurua aldagai extentsibo bat da, eta honek eragozpenak dakartza. Egokiena zera litzateke, nahastearen konposizioa aldagai intentsiboen funtzio bezala adierazterik izatea.

Bestalde, bi aldagai extentsiboren arteko erlazioak aldagai intentsibo bat ematen digunez, mol-kopuruak aldagai intentsibotan bihur genitzake, aldagai bakoitza beste aldagai extentsibo batez zatituko bagenu. Hau era askotara egin daiteke.

Mol-kopuru bakoitzaren eta bolumenaren arteko zatiketa eginez, kontzentrazio molarrak (mol/litro) lortzen dira.

$$c_i = n_i/V \quad (2.22)$$

Kontzentrazio molarrak, c_i (mol/litro), nahaste solido eta likidoen konposizioa deskribatzeko egokiak dira, bolumena ez baita kasik aldatzen tenperatura eta presioarekin. Baina gasen bolumenak zerrikusi handia du tenperatura eta presioarekin, beraz, kontzentrazio molarrak ez dira orokorki, egokiak gertatzen gasen nahasteen konposaketa deskribatzeko.

Bestalde, r_i arrazoi molarrak, lor ditzakegu, mol-kopuru bat aukeratu ondoren, beste guztiak honetaz zatiturik. Hau da, n_1 mol-kopurua aukeratzen badugu

$$r_i = n_i/n_1 \quad (2.23)$$

Soluzio likidoentzat, kontzentrazio molala, e_i , deitzen dena erabiltzen da sarritan. Bedi M_i 1 osagaiaren (disolbatzailearen) pisu molekularra i osagaiaren molalitatea, i -ren mol-kopurua disolbatzaile kilogramorekiko da. Beraz,

$$e_i = \frac{1000}{n_i} \frac{n_i}{M_i} = \frac{1000}{M_i} r_i \quad (2.24)$$

hau da, molalitatea erlazio molarra bider konstante bat, $\frac{1000}{M_i}$, da. Molalitatea eta erlazio molarra tenperatura eta presioarekiko guztiz independenteak direnez gero, edozein nahasteren kimikofisika deskribatzeko, kontzentrazio molalak baino askoz ere egokiagoak gertatzen dira.

Frakzio molarrak, x_i , mol-kopuru bakoitzaren eta substantzia guztien mol-kopuru totalaren arteko zatiketa eginez lortzen dira

$$x_i = n_i/n_t \quad (2.25)$$

$$n_t = n_1 + n_2 + n_3 + \dots \quad \text{izanik.}$$

Nahaste bateko substantzia guztien frakzio molarren baturak unitatea izan behar du, hots:

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots = 1 \quad (2.26)$$

Beraz, batena ezik, beste substantzia guztien frakzio molarrak ezagutuz gero, nahastearen konposizioa mugaturik dago: ezezagunaren frakzioa (2.26) ekuazioa aplikatu ondoren lortzen da. Molalitate eta arrazoi molarren kasuan bezala, frakzio molarrak ere temperatura eta presioarekiko independenteak dira, eta hau dela eta, edozein nahasteren konposaketa adierazteko aproposak gertatzen dira. Honela gas-nahasteak, sarritan, frakzio molarren bidez deskribatzen dira, p - V - T erlazioen itxurak zehatzak eta simetrikoak bait dira.

2.7.- GAS-NAHASTE BATEN EGOERA-EKUAZIOA: DALTON-EN LEGEA

Ikasketek gas-nahaste baten gas idealen legearen era zuzena honako hau dela frogatzen dute:

$$pV = n_t RT \quad (2.27)$$

non n_t, V bolumenean aurkitzen diren gas guztien mol-kopuru totala bait da. (2.27) ekuazioa eta bat ezik beste substantzia guztien frakzio molarra ezaguturik, sistemaren oreka-egoera guztiz deskribaturik dago.

DALTON, John

Bretainia Handiko gizon ospetsu hau 1766.urtean jaio zen. Eskola-maisu bezala hasi zen, eta gero Manchester-en Fisika eta Kimika irakasle izan zen. Teoria atomikoaren sortzaile da. Teoria hau, bere "A New System of Chemical Philosophy" lan famatuazaltzen da. 1844.urtean hil zen.*

Sistema konplexuen propietateak sinpleagoen propietateekin erlazionatzea oso erabilgarria gertatzen denez, oraingo honetan gas-nahaste baten egoera gas puru bakoiztuen funtzio bezala adierazten saiatuko gara. Demagun n_1, n_2 eta n_3 mol-kopuruen bidez deskribatutako hiru gasen nahastea du-

gula, zein V bolumena duen ontzi batean eta T tenperaturara bait dago. Bera, $n_t = n_1 + n_2 + n_3$ bada, nahaste honek egiten duen presioa zera da:

$$p = n_t(RT/V) \quad (2.28)$$

Orain gas bakoitzaren presio partziala definituko dugu, hau da, gasak egingo lukeen presio V bolumena duen ontzian bakanrik balego T tenperatura p_1, p_2, p_3 dira 1, 2 eta 3 gasi dagozkien presio partzialak, beraz hauxe dugu:

$$p_1 = n_1 \frac{RT}{V} ; \quad p_2 = n_2 \frac{RT}{V} ; \quad p_3 = n_3 \frac{RT}{V} \quad (2.29)$$

Ekuazio guztien batuketa eginez,

$$p_1 + p_2 + p_3 = (n_1 + n_2 + n_3) \frac{RT}{V} = n_t \frac{RT}{V}$$

Ekuazio hau (2.28) ekuazioarekin aldaratzen badugu, zera frogatzen da:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 \quad (2.30)$$

Eta hau Dalton-en presio partzialen legea da. Honek zera dio, edozein tenperaturatan, gas-nahaste batek egiten duen presio totala nahaste hori osatzen duten gas bakoitzaren presio partzialen

batura dela. Presio partzialak (2.29) ekuazioen bidez lortzen dira.

Erlazio zuzen bat existitzen da presio partzialen eta frakzio molarren artean (2.29) ekuazioak p presio totalaz zatitzen badi-tugu, zera lortzen dugu:

$$p_1/p = n_1(RT/pV) \quad (2.31)$$

baina (2.28) kontutan hartzen badugu, zera dakigu, $p = n_t RT/V$.

Beraz, goiko ekuazioaren eskubiko atalean dagoen p presioa balio honekin ordezkatzeko badugu, hau dugu:

$$p_1/p = n_1/n_t = x_1$$

Ondorioz,

$$p_1 = x_1 p ; \quad p_2 = x_2 p ; \quad p_3 = x_3 p$$

Edota laburki jarriaz,

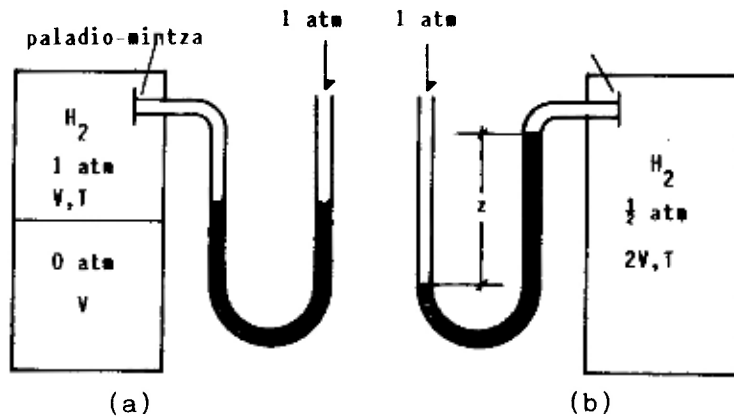
$$p_i = x_i p \quad (2.32)$$

non p_i, x_i frakzio molarra duen gasaren presio partziala bait da. Honela, nahaste bateko edozein gasen presio partziala jakin dezakegu, honen frakzio molarra eta nahastearen presio totala ezagutuz gero.

2.8.- PRESIO PARTZIALEN KONTZEPTUA

(2.29) ekuazioan, gasen nahasteen presio partzialei buruz emandako definizioa guztiz matematikoa da. Ikus dezagun orain bada, kontzeptu matematiko horrek inongo zentzu fisikorik baduen eta

horretarako bi saiakuntza egin ditzagun. Lehenengoa, 2.9.irudian agertzen dena, honetan datza: demagun V bolumen berdineko bi zatitan banaturik dagoen ontzi bat dugula, 2.9(a).irudian ikus daitekeen bezala. Goiko aldean atmosfera baten presiopean dagoen hidrogenoa dago; behekoak ez du ezer ez, hutsik dago. Ondoren paladiozko saflaz inguraturik dagoen monometro baten besoa hidrogenoa duen konpartimentuarekin konektatzen da. Manometroaren beste muturra atmosfera baten presiopean aurkitzen da, eta konstante mantentzen da saiakuntza guztian zehar, temperaturarekin gertatzen den bezala. Saiakuntzaren hasieran, manometroaren bi besoetako merkurio-maila berdina da. Hau gertatzen da, paladiozko mintzak hidrogenoa iragazten uzten duelako, baina ez bestelako gasik; honela hidrogenoak manometroaren besoan sartzerik izango du.

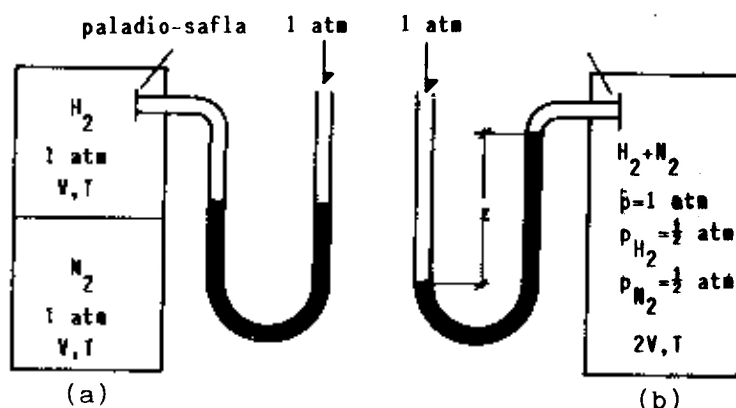


2.9.Irudia: (a) Bereizketarekin, (b) Bereizketarik gabe

Bereizketa kentzen denean, hidrogenoak ontzi guztia bete-ko du. Denbora-tarte txiki bat igaro ondoren, merkurio-maila 2.9(b).irudian agertzen dena izango da. Hidrogenoak betetzen duen bolumena bikoiztu egiten denez, presioa hasierako balioaren erdia izango da (kalkulu honetan ez da manometroaren besoaren bolumena kontutan hartzen).

Egin dezagun beste saiakuntza desberdin bat.(2.10.Irudia) Oraingo honetan beheko konpartimentuan nitrogenoa atmosfera baten presiopean izango dugu (gas honek ezin du paladiozko mintza zehar-

katu). Saiakuntzaren hasieran, merkurio-mailak altuera berdinean daude. Bereizketa kentzen badugu, gasak nahastu egingo dira eta denbora bat iragan ondoren, merkurio-mailak 2.10(b). irudian ikusten dena izango dira. Saiakuntza honen emaitza eta lehenengoarena **berdinak** dira. Hidrogenoak nitrogenorik ez balego bezala jokatzeko du. Honek zera adierazten du, presio partzialen kontzeptuak bai esanahi matematikoa, bai fisikoa duela.



2.10. Irudia: (a) Bereizketarekin, (b) Bereizketarik gabe..

Saiakuntza bakoitzaren interpretazioa zuzena da. Lehenengoan, manometroak adierazten duena zera da, bereizketa kendu aurretik eta kendu ondoren ontzian dagoen presio totala.

$$P_{\text{hasierakoa}} = n_{\text{H}_2} (RT/V) = 1 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{azkena}} = n_{\text{H}_2} (RT/2V) = \frac{1}{2} \text{ atm.}$$

Bigarren saiakuntzan, manometroak zera adierazten du: mintza kendu aurretiko **presio totala** eta mintza kendu ondoren **hidrogenoak nahastean duen presio partziala**,

$$P_{\text{hasierakoa}} = n_{\text{H}_2} (RT/V) = 1 \text{ atm.}$$

$$P_{H_2} \text{ (azkena)} = n \quad (RT/2V) = \frac{1}{2} \text{ atm.}$$

$$P_{N_2} \text{ (azkena)} = n \quad (RT/2V) = \frac{1}{2} \text{ atm.}$$

$$P_{\text{totala, azkena}} = p + p = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \text{ atm.}$$

Ikus daitekeenez, ontziaren barruko presio totala konstante mantentzen da, hau da, mintza kentzerakoan ez da aldaketarik jasaten.

Posible da edozein gasek nahaste batean duen presio partziala neurtzea, baldin eta gas horrentzat bakarrik iragazkorra den mintz bat baldin badago: adibidez, paladioa hidrogenoarekiko besterik ez da iragazkorra, beira-mota batzuk helioa iragazten dute. Aurrerago, gasek parte hartzen duten oreka kimikoak ikasterakoan edota zenbait oreka fisiko ikasterakoan (hala nola gasen disolbagarritasuna likido eta solidotan) nahaste bateko gasek duten presio partziala jakiteak zer nolako garrantzia duen ikus ahal izango dugu.

2.9.- BOLUMEN PARTZIALAK; AMAGAT-EN LEGEA

Gas batek nahaste batean duen bolumen partziala honela definitzen da: gas horrek berak bakarrik beteko lukeen bolumena, T tenperaturara eta p presiopean balego, beraz,

$$V_1 = n_1 (RT/p) ,$$

$$V_2 = n_2 (RT/p) , \quad (2.33)$$

$$V_3 = n_3 (RT/p)$$

AMAGAT, Emile Hilaire

Frantziako fisikari ospetsu hau 1841 urtean jaio eta 1915.ean hil zen. Likido eta gasen berezitasunei buruz ikerketa sakon asko egin zuen.*

(2.33) ekuazioak batuz gero, zera

lortzen dugu:

$$V_1 + V_2 + V_3 = (n_1 + n_2 + n_3)(RT/p) = n_t (RT/p)$$

(2.27) ekuazioak dioenez $V = n_t (RT/p)$, beraz,

$$V = V_1 + V_2 + V_3 \quad (2.34)$$

eta hau bolumen partzialen Amagat-en legea da. (2.33) ekuazioak $V = n_t RT/p$ ekuazioarekin zatitzen baditugu, lortzen duguna zera da:

$$V_i = x_i V \quad (2.35)$$

Nahiz eta Amagat-en legea Dalton-ena baino zehatzagoa izan gas errealei dagokienez, eta beraz, zenbait kalkulutako egokia goa izan, bolumen partzialen kontzeptua guztiz matematikoa da eta ez du inongo zentzu fisikorik.

2.10.- BANAKETA BAROMETRIKOAREN LEGEA

Orain arte, gas idealen jokamoldeaz hitz egiterakoan, hauen presioa ontziaren edozein puntutan berdina dela suposatu dugu. Baina suposizio honek indar-eremurik ez dagoen kasurako besterik ez du balio. Laborategian egiten diren neurketa guztiak grabitatearen eragipean gertatzen direnez, oso garrantzitsua da eremu horrek sortzen duen eragina ezagutzea. Honela, zera esan daiteke, gas arrunten sistemetan grabitateak duen eragina hain txikia dela zein arbuia garria kontsidera bait dezakegu nahiz eta oso metodo experimental zehatzak erabili. Dentsitate handiko isurgaietan aldiz, likidoetan, grabitatearen eragina askoz ere handiagoa da eta presio desberdina da ontziaren maila desberdinetan.

Demagun 2.10.irudian ikus daitekeen bezalako isurgai-zutabe bat dugula; bere sekzioaren azalera A da, T temperatura eta beherantz jokatzeko duen eremu grabitatorio bat ipintzen da, partiku-

lek g azelerazio bat hartzen dutelarik, z , koordinatua bertikala da eta gorantz neurtzen da $z=0$ erreferentzi puntutik aurrera. Edozein z altuerara dagoen presioa, altuera horretatik gora aurkitzen den isurgaiaren pisu totalak mugatzen du. (Kontutan izan pisua indar bat dela: $\text{pisua} = m \cdot g$. Beraz, presioa, azalera unitate bakoitzak jasaten duen pisua da). Bedi F_z , z altueratik gora zutabea aurkitzen den isurgaiaren pisua, F_{z+dz} , $z+dz$ altueratik gora zutabea aurkitzen den isurgaiaren pisua eta dF , z eta $z+dz$ altueren artean aurkitzen den isurgaiarena. Beraz,

$$F_{z+dz} + dF = F_z \quad (2.36)$$

z altueran dagoen presioa p baldin bada, eta $z+dz$ altueran dagoena $p+dp$ bada, orduan,

$$F_z = pA \quad \text{eta} \quad F_{z+dz} = (p+dp) A$$

Honela, (2.36) ekuazioa honetan bihurtzen da: $(p+dp)A + dF = pA$, edo ta,

$$A dp + dF = 0 \quad (2.37)$$

z altuerara aurkitzen den isurgaiaren dentsitatea ρ bada, z eta $z+dz$ altueren artean aurkitzen den isurgaiaren masa zera izango da: $\rho A dz$; bi altuera horien arteko pisua $\rho A g dz = dF$ da. Beraz, (2.37) ekuazioa honela geldituko da:

$$dp = -\rho g dz \quad (2.38)$$

Ekuazio honek, presio-aldaketak (dp) isurgaiaren dentsitatearekin grabitate-azelerazioarekin eta altuera-gehikuntzarekin, dz , duen erlazioa azaltzen du. Minus ikurrak adierazten duena zera da, altuera handitzen denean ($dz +$), isurgaiaren presioa gutxitu egingo dela ($dp -$). Altueraren aldaketek presioarengan duten eragina isurgaiaren dentsitatearen araberakoa da; beraz, likidoetan garrantzitsua izango da eta gasetan, aldiz, arbuiagarria.

Isurgai baten dentsitatea presioarekiko independentea bada, likidoetan gertatzen den bezala, (2.38) ekuazioa integratu ahal izango da. ρ eta g konstanteak direnez, integraletik kanpo atera ditzakegu eta zera lortzen dugu:

$$\int_{p_0}^p dp = - \rho g \int_0^z dz$$

Integratu ondoren lortzen duguna zera da:

$$p - p_0 = - \rho g z \quad (2.39)$$

non p_0 zutabearen hondoko presioa, eta p , zutabearen hondotik z altuerara dagoen presioa bait dira. (2.39) ekuazioak presio hidrostatikoaren balioa ematen digu.

(2.38) ekuazioa gasean kasura aplikatu ahal izateko, gasen dentsitatea presioaren funtzio bat dela onartu beharra dago. Gasa ideala bada, (2.20) ekuaziotik zera lortzen da; $\rho = (M/RT)p$. Hau (2.38) ekuaziora eramaten bada, zera dugu:

$$dp = -(Mg/RT) dz$$

Aldagaiak banatu ondoren:

$$dp/p = -(Mg/RT) dz \quad (2.40)$$

eta integratuz, zera lortzen dugu:

$$\ln p = -(Mgz/RT) + C \quad (2.41)$$

C integrazio-konstantea da, eta hondoan dagoen presioaren funtzioa izango da; $z=0$ denean, $p=p_0$ da. Balio hauek (2.41) ekuaziora eramanez, $\ln p_0 = C$ dela aurkitzen dugu. Honela, C balio horretaz ordezkatzeko bada eta (2.41) ekuazioa birmoldeatzen bada,

zera lortzen da:

$$\ln(p/p_0) = -(Mgz/RT) \quad (2.42)$$

edota

$$p = p_0 e^{-Mgz/RT} \quad (2.43)$$

Dentsitatea presioaren araberakoa denez, eta era berean, zentimetro kubikoko partikulen-kopurua presioaren araberakoa denez ere, (2.43) ekuazioa beste bi era baliokide hauetan adieraz daiteke:

$$\rho = \rho_0 e^{-Mgz/RT} \quad \text{edota} \quad N' = N'_0 e^{-Mgz/RT} \quad (2.44)$$

non ρ eta ρ_0 dentsitateak bait dira eta N' eta N'_0 , z eta behe-maila batean dauden zentimetro kubikoko partikulen-kopurua. (2.43) edo (2.44) ekuazioei, banaketa barometrikoren legea edota banaketa grabitatorioaren legea deritze. Ekuazioak banaketa-legeak dira, gasak zutabearen barruan duen banaketa adierazten bait dute. Kalkuluak egiterakoan, R, M, g eta z -ren balioak cgs unitateetan egon beharko dute.

(2.43) ekuazioak, z edozein altueratarako dagoen presioak zein erlazioa duen altuerarekin, zutabearen tenperaturarekin, gasaren pisu molekularrarekin eta eremu grabitatorioak eragiten duen azelerazioarekin adierazten du. 2.12.irudian p/p_0 vs z grafiko bat erakusten da nitrogenoaren kasurako eta hiru tenperatura desberdinetara, (2.43) ekuazioaren arabera. Eta irudian ikus daitekeenez, hainbat eta tenperatura altuago orduan eta banaketa uniformeago lortuko da. Tenperatura altuetara presioak altuerarekiko jasaten duen aldaketa txikiagoa da; tenperatura infinitoa balitz, presio berdina litzateke zutabearen edozein puntutan.

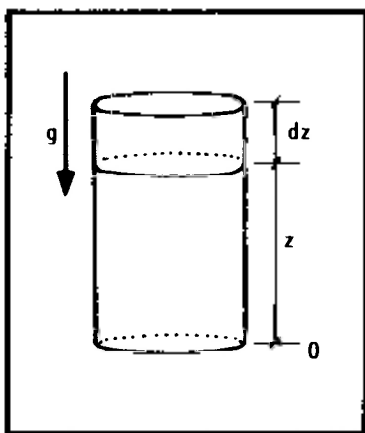
BOLTZMANN, Ludwig

Austriako fisikari ospetsu hau 1844.urtean jaio zen, eta 1906. ean hil. Zenbait Unibertsitatetan Fisika Teorikozko irakasle izan zen.

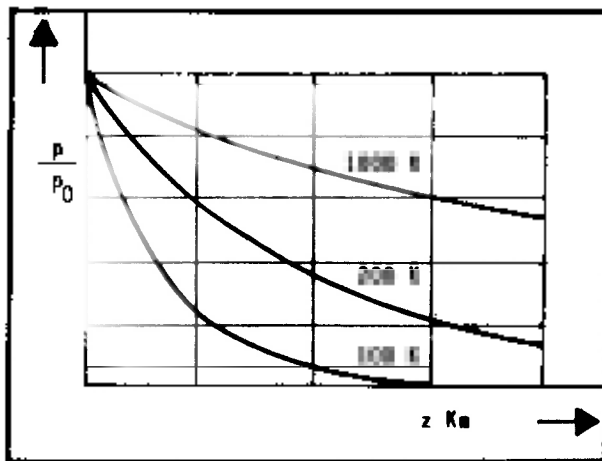
Bere emariei dagokienez, sistema molekular bateko entropia eta bere probabilitatearen arteko erlazio matematikoak garrantzi handia du.

Askok erabiltzen da, halaber, Boltzmann-en konstante izeneko Termodinamikan, eta Boltzmann-en banaketa Fisika Estatistikoan.

Banaketa-lege exponenzial hau poliki aztertu beharrekoa da. Fisika arloan Boltzmann-en banaketa bezala adierazten da.



2.11. Irudia.

2.12. Irudia: p/p_v vs z adierazpen grafikoa nitrogenoaren kasurako

(2.40) ekuazioak informazio gehiago ematen digu, behar bada, banaketa exponenziala ikasteko unean, zeren honela adieraz bait daiteke:

$$(-dp/p) = (Mg/RT)dz \quad (2.45)$$

Hemendik ondorio hau atera dezakegu: presioak jasaten duen gutxitze erlatiboa $-dp/p$, konstante bat Mg/RT bider altueraren gehikuntza, dz dela; hau da, gutxitze erlatiboa berdina izango da zutabearen edozein tokitan; beraz, ez du inongo axolarik izango non aukeratzen dugun z -ren jatorria. Demagun, adibidez, gas batek zolumailan duen presioa atmosfera bat dela eta banaketak zera adieraz-

ten duela, presioa erdia egiten dela 10 km-ko altueran. Beraz, gas horren presioa edozein $z+10\text{km}$ -tara. z altueran zuenaren erdia izango da. Honela, gas horrek edozein altuera duen presioa, 10 km beherago duenaren erdia izango da.

Ikus dezagun beste adibide bat. Demagun edozein gasek 6,3 km altuera batean duen presioa zolu-mailarekiko duenaren 0,88 dela. Beraz, 6,3 km-ko hurrengo tarte batean presioa berriro 0,88 faktore batez gutxituko da. Honela, 12,6 km-ra (2.6,3) dagoen presioa zolu-mailan duenaren $0,774=(0,88)(0,88)$ izango da.

(2.45) ekuazioari buruz agertzea komeni den beste alderdi bat zera da, presioaren gutxitze erlatiboa Mg/RT -ren arabera dela. Beraz, gas batek jasango duen presio-gutxitze erlatiboa txikiagoa izango da tenperaturak handiagoak diren heinean (ikus 2.12.irudia). Temperatura zehatz batean jasaten den gutxitze erlatiboa handiagoa izango da gasaren pisu molekularra handiagoa den heinean.

Eremu grabitatorio batean aurkitzen den gas-nahaste batean zera frogatu daiteke, bakoitzak banaketa-legea bestetikiko independenteki betetzen duela. Gas bakoitzarentzat,

$$p_i = p_{i_0} e^{-M_i gz/RT} \quad (2.46)$$

non p_i , z altuera batean aurkitzen den nahaste bateko i gasaren presioa, p_{i_0} zolu-mailan gas horrek duen presio partziala eta M_i gasaren pisu molekularra bait dira. Lege honen ondorio interesgarria zera da, oso arinak diren gasen presio partzialak astunagoak direnak baino mantsuago gutxitzen direla altuerarekin. Honela, lurreko atmosferan, oso altuera handitara aurkitzen diren gasen portzentaia eta zolu-mailan aurkitzen direnean oso desberdinak dira. 100 km-ko altuera batean, helio eta neon gas arinak zolu-mailan baino portzentai handiagoan aurkituko dira.

ARIKETAK

2.1.- $P(\bar{V}-b)=RT$ egoera-ekuazioa jarraitzen duen gas baten *a)* isoter-moa, *b)* isobaroa eta *c)* isokor~~ba~~ marraztu ($\bar{V} \gg b$).

2.2.- 25°C-tan eta 1 atm-tan dagoen beira-anpoila bat betetzeko 0,4 g nitrogeno behar dira. Era berean, gas ezezagun batek 0,8 g behar ditu anpoila bera baldintza berdinetan betetzeko. Zein da gas ezezagunaren pisu molekularra?.

2.3.- Gas batek 300 K-tan beheko taulan azaltzen diren presio eta dentsitateak ditu. Datu hauen arabera gasaren pisu molekula-rra kalkulatu

p, atm	0,400	0,800	1,000
ρ g/l	1,512	3,088	3,900

2.4.- Globo baten goranzkako ahalmena globoak desplazatzen duen aire-masa eta globoaren barruan dagoen gas-masaren arteko kendura da. Globoak altxa dezakeen masa bere goranzkako ahalmena da. Globoaren barruan eta kanpoan presioa berdina da.

a) Litro bateko bolumena duen eta 300°C-tako temperatura kons-tantea manten dezakeen aire berozko globo txiki bat eraiki-tzen da. Zein masa altxa dezake globo honek kanpoko airea-ren dentsitatea 1,2 g/l eta temperatura 25°C bada?.

b) 25°C-tan dagoen airearen batezbesteko pisu molekularra 29 g/mol eta 300°C-tan dagoenarena 32 g/mol dela suposatuz, 1 atm-tan 1 kg-tako goranzkako ahalmena duen globo baten bolumena kalkulatu.

c) Baldintza berdinetan, 1 atm eta 25°C-tan 2 l-taraino helioz betetzen den globo baten goranzkako ahalmena kalkulatu.

d) c) globoa presioa 0,1 atm-takoa eta temperatura -50°C -takoa den altueraraino igotzen bada zein izango da goranzkako ahalmena? Temperatura globoaren barruan eta kanpoan berdina dela suposatu.

2.5.- 1 atm-tako presiopean irakiten ari den urak sortzen duen ur-lurrunaren dentsitatea kalkulatu.

2.6.- Demagun kloro gasa 2000 K-etan eta 1 atm-tan dagoela, molen %70a kloro-atomotan disoziatuta dago. Zein da gasaren dentsitatea?. ($M_{\text{Cl}} = 35,5$).

2.7.- Beheko taulan sufre(IV) oxidoaren dentsitatea 0°C -tan eta presio desberdinetan ematen da. Zein da sufre(IV) oxidoaren pisu molekularra)

p, atm	1,000	0,667	0,500	0,333	0,250
$\rho/p, \text{g/l.atm}$	2,927	2,904	2,892	2,881	2,875

2.8.- Bolumen eta temperatura konstantepean eta 5 atm-tan dauden 3 mol oxigeno eta 5 mol nitrogeno nahasteari karbono(IV) oxidozko 1 mol erasten zaio. Zeintzu dira gas bakoitzaren frakzio molarra eta presio partziala?.

2.9.- α , zabalkuntza termikozko koefizientea, honela definitzen da: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$. Egoera-ekuazioa aplikatuz gas idealaren α aurkitu.

Era berean, gas idealaren β , konprimagarritasun-koefizientea, adierazi. $\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

Gas idealentzako $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ deribatua eman α eta β funtzio bezala.

2.10.- Demagun eremu grabitatorioan dagoen gas-zutabe bat. Kalkulatu zutabearen z altuera zeinen azpitik zutabearen masaren erdia bait dago.

3.- BENETAKO GASAK.

- 3.1.- JOKAERA IDEALAREKIKO DESBIDAZIOA.
- 3.2.- ITXURAZKO DESBIDAZIOAK.
- 3.3.- DESBIDAZIO ERREALAK.
- 3.4.- GAS IDEALEN EKUAZIOAREN ALDARAPENA; VAN DER WAALS-EN EKUAZIOA.
- 3.5.- BOYLE-REN TENPERATURA.
- 3.6.- BENETAKO GAS BATEN ISOTERMOAK.
- 3.7.- EGOEREN JARRAIPENA.
- 3.8.- VAN DER WAALS-EN EKUAZIOAREN ISOTERMOAK.
- 3.9.- EGOERA KRITIKOA.
- 3.10.- EGOERA BALIOKIDEEN LEGEA.
- 3.11.- BESTE ZENBAIT EGOERA-EKUAZIO.

3.1.- JOKAERA IDEALAREKIKO DESBIDAZIOA

2.ikasgaian genioen bezala, gas idealen legeak ez du benetako gasen egoera zehazki adierazten. Beraz, oraingo honetan, gas horientzat egokiagoak diren egoera-ekuazioak bilatzen saiatuko gara eta honekin batera hauek dakarzkiguten ondorioak aztertuko ditugu.

Gas baten presioa, bolumen molarra eta tenperatura neur-tu ondoren $p\bar{V}=RT$ erlazioa ez duela betetzen frogatzen bada, gas hau egoera idealetik urrun dagoela diogu. Gasek egoera idealarekiko agertzen dituzten desbidazioak bi atal nagusitan bana daitezke: itxu-razko desbidazioak eta desbidazio errealak.

3.2.- ITXURAZKO DESBIDAZIOAK

Sistemaren molekula-kopuru totalak presioaz dependatzen duenean, gas idealekiko itxurazko desbidazioa jasaten duela diogu. Erreakzio kimikoan zehar sistemaren molekula-kopuruaren aldaketa gertatu behar bada oreka lortzeko, gas-nahaste honetan itxurazko desbidazioak emango dira. Orduan, Le Châtelier-en hastapenak dioen

LE CHÂTELIER, Henry Louis

Fisikari eta Kimikari frantses hau 1850.urtean jaio zen. Mea-Eskolako irakasle izan zen lehendabizi, eta Sorbonako eta Frantziako Kolegiokoa gero. Oreka kimikoaz, metalen azterketa terminoaz eta metalografiaz arduratu zen bereziki. Ez zen zientzigizon hutsa izan. Bere aurrikuntzen erabilpenaz ere beti baliatu zen. Gainera, problema moral eta sozialez arduratu zen. 1936. urtean hil zen.*

bežala, gas baten mol-kopurua presioaren funtzioa izango da. $pV=n_t RT$ aplikatzen badugu, n_t osagaiak presioarekin duen dependentzia kontutan hartu beharko da.

Tenperatura konstantepear eta N_2O_4 -ren n mol duen ontzi bat kontsidera dezagun. Tenperatura

normaletan, ontzi horretan NO_2 kantitate bat egongo da, ondoko ore-

ka sortzen bait da $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$. α disoluzio-maila bada, orekan dagoen N_2O_4 -ren mol-kopurua $n(1-\alpha)$ izango da, eta $2\alpha n$ NO_2 -rena. Honela, dagoen gasen mol-kopuru totala zera izango da:

$$n_t = n(1-\alpha) + 2\alpha n = n(1+\alpha)$$

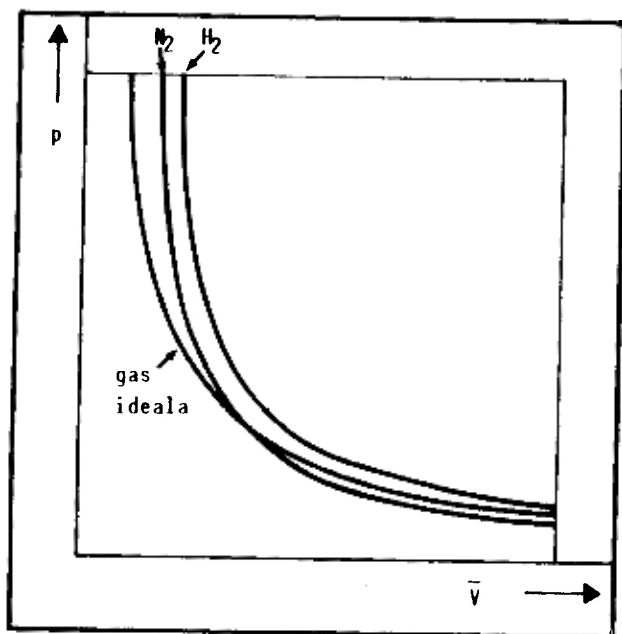
Beraz:

$$pV = n_t RT = n(1+\alpha)RT \quad (3.1)$$

p, V eta n jakinez gero, α goiko formula aplikatuz kalkula daiteke. α -k presioarekin duen dependentziaren ondorioz, erreakzio kimikoaren oreka-konstantea kalkula daiteke. Metodo experimental hau oso egokia gertatzen da erreakzio kimiko baten oreka-konstantea kalkulatu ahal izateko.

3.3.- DESBIDAZIO ERREALAK

Txikiak dira itxurazkoekin konparatzen baditugu; gas puruetan eta gas ez-erreakzionatzaileen nahastetan ematen dira batez ere. Desbidazio errealak garrantzitsuenak dira gasen propietateen ikasketetan 3.1.irudian, normalki ematen diren desbidazio desberdinak agertzen dira. Kurbak giro-tenperaturaren hartuta daude. Irudian zera ikusten da, gas errearen kurbak ondotoxo datozela gas idealen kurbekin presio baxuetan. Bestalde, presio altuetan edota bolumen baxuetan, kurbak aldendu egiten dira. 3.1.irudiak adierazten duenez, nitrogenoak presio baxuetan gas idealaren bolumen molarra baino txikiagoa du; presio altuetan, aldiz, gas idealak baino bolumen molar handiagoa du. Hidrogenoak, bestalde, gas idealak baino bolumen molar handiagoa du edozein presiotan. Irudian guztiz argi agertzen da presio altuetan dibergentzia nabariagoa dela; halaz ere, 3.1.irudi horretan ematen diren desbidazioen neurriak handitu egin dira, gertatzen diren desbidazioak argiago ikus ahal izateko.

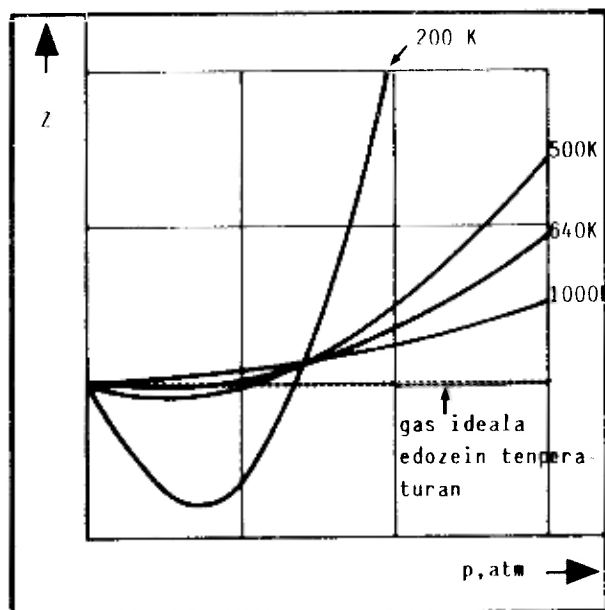


3.1. Irudia: N_2, H_2 eta gas idealaren isoterma.

Desbidazio hauek argiago adierazteko grafiko batetan, neurtutako bolumen molarraren eta bolumen molar idealaren arteko erlazioa versus presioa, tenperatura konstantean azaltzen da. Erlazio hori Z konprimagarritasun-faktore deritzo, beraz:

$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_{id}} = \frac{p\bar{V}}{RT} \quad (3.2)$$

Gas idealentzat $Z=1$ da eta tenperatura eta presioarekiko independientea da. Gas errealeentzat, aldiz, $Z=Z(T,p)$ betetzen da, beraz, bai tenperatura bai presioarekiko dependientea da.



3.2. Irudia: Metanoaren Z vs p temperatura desberdinetan.

3.4.- GAS IDEALEN EKUAZIOAREN ALDARAPENA; VAN DER WAALS-EN EKUAZIOA.

VAN DER WAALS, Johan Didrik

Holanda-ko Leyden-en jaio zen 1837.urtean, eta 1923.ean hil. Amsterdam-go Unibertsitateko irakasle izana. Liki-do eta gas-egoeren ekuazioez egin zuen lan. Bere lanak zirela eta, 1910. urtean Fisikako Nobel Saria eman zioten.*

Nola aldara daiteke gas idealen legea datu experimentalak zehazkiago adierazten dituen ekuazio bat lortzeko?. Gas idealak agertzen duen akats nabari bat gainditzen saia gaitezen: gas idealen ekuazioak honela dio: edozein presio

finitotan gasaren bolumena zero dela tenperatura zero absolutoa denean $\bar{V} = RT/p$. Benetako gas bat hozterakoan likuatu eta azkenik solidifikatu egiten da; likuatu ondoren bolumena ez da ia aldatzen. Honela, 0 K-etan gasak duen bolumena finito eta positiboa dela adierazten duen ekuazio baten beharrean aurkitzen gara, eta honetarako,

b konstante positibo bat gehitzen diogu bolumen idealari:

$$\bar{V} = b + RT/p \quad (3.3)$$

(3.3) ekuazioak dioenez, 0 K-etan gasak duen bolumena b da, eta b hau likidoaren edota solidoaren bolumen molarra izan dadin espero dugu.

(3.3) ekuazioak hauxe ere adierazten du: presioak balio infinitoak hartzerakoan bolumen molarra b muga-baliorantz hurbiltzen dela. Ekuazio hau gas idealarena baino gehiago hurbiltzen da ikerketan lortutako balioei zeren eta gas idealen teoriak bolumen molarrak oso presio altuetan zerorantz jotzen duela adierazten bait du.

Ondoren, ekuazio honek 3.2.irudia nola aurrezaten duen aztertuko dugu. Definizioz $Z = p\bar{V}/RT$ denez, (3.3) ekuazioa p/RT ekspresioarekin biderkatzen badugu:

$$Z = 1 + \frac{b}{RT} p \quad (3.4)$$

Z , b/RT malda positiboa duen presioaren funtzio lineal bat izanik.

Gorago ikusi dugunez, unitatea baino Z -ren balio txikiagoak dituzten gasen artean metanoa dago eta egoera berean karbono (IV) oxidoa dago, biak erraz likua daitezke. Beraz likuatzeko erraztasunaren eta konprimagarritasun-faktorearen artean erlazioen bat dagoela sumatzen has gaitezke. Hau dela eta, gasak zergatik likuatzaren diren galde dezagun lehenik. Honela, molekula bat egoera likidotik baporera pasatzeko energia beharrean aurkitzen da, eta baporatze-beroa deritzona eman behar zaio. Energia hau behar beharrezkoa da, likidoen arteko erakartze-indarrak kontutan hartzen baditugu. Dakigunez, erakartze-indarrak oso handiak dira likidoetan, molekulak oso hurbil aurkitzen direlako; gasetan aldiz oso ahulak dira,

molekulak oso bananduak bait daude. Oraingo honetan, beraz, erakartze-indar ahul hauek kontutan hartzen dituen gasen ekuazio aldaratu bat bilatu beharrean aurkitzen gara.

Gas batek ontzi baten paretan kontra egiten duen presioak kanporantzko norantza du. Erakartze-indarrak molekulak batzen saiatzen dira, paretetan egiten duten presioa gutxituz, eta honen ondorioz, presio hau gas ideal batera baino txikiagoa izaten da. Beraz, presioaren txikitze honek erakartze-indarrekin zerikusi hestua izan behar du.

Demagun V_1 eta V_2 bolumenak dituzten bi elementu txiki ditugula gas-ontzi baten barnean. Suposa dezagun bolumen-elementu bakoitzak molekula bana duela eta hauen arteko erakartze-indarrek f balio txiki bat duela. V_2 elementuari beste molekula bat eranstean badiogu, bi elementu hauen arteko indarra $2f$ izango da; beste hirugarren molekula bat erantsiko bagenio indarra $3f$ izango litzateke, etab. Beraz, bi elementu hauen arteko erakartze-indarra V_2 elementuan dagoen molekula-kontzentrazioarekiko (c_2) proportzionala da. Une batean V_2 osagaian dauden molekulak finko mantendurik V_1 osagaian gehitzen hasten bagara indarra bikoitza, hirukoitza, ... egingo da; hau da, indarra, V_1 osagaian dagoen molekula-kontzentrazioarekiko (c_1) proportzionala izango da. Beraz, bi osagai hauen arteko indarra $\propto c_1 c_2$ bezala adierazterik izango da. Gas baten kontzentrazioa berdina denez edozein tokitan, $c_1 = c_2 = c$, eta indarra $\propto c^2$ izango da. Baina $c = n/V = 1/\bar{V}$ da, beraz, indarra $1/\bar{V}^2$ -ren proportzionala izango da.

Berridaz dezagun (3.3) ekuazioa:

$$p = RT/(\bar{V}-b) \quad (3.5)$$

Molekulen arteko erakartze-indarrak direla eta, presioa (3.5) ekuazioak adierazten duena baino $1/\bar{V}^2$ balioaren proportzionala den kantitate batetan txikiagoa izango da (3.5) ekuazioari gai hau

kentzen badiogu zer lortzen dugu:

$$p = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (3.6)$$

non a konstante positibo bat bait da, gutxi gora behera likido baten baporatze-energiaren proportzionala dena. $a/\bar{V}^2$, gai hau sartzerakoan bi gauza aipatu behar dira batez ere. Lehenik, ontzi barnean dauden bolumen-elementuen gain egiten duten indarrak deuseztatu egiten dira; pareten inguruan dauden bolumen-elementuak dira erdirantz gidatzen dituzten indar ez-orekatuak jasaten dituzten bakarrak. Beraz, espero zitekeenez, erakartze-indarren eragina ontziaren paretetan besterik ez da nabaritzen. Bigarren, ondorio honek honetara garamatza: erakartze-indarren tarte eraginkorra oso txikia dela, $\bar{A}$ batzukoa besterik ez.

(3.6) ekuazioa Van der Waals-en ekuazioa da. Van der Waals izan bait zen, alegia, molekulen tamainuak eta indar intermolekularrak gas baten presioarengan zuten eraginaz ohartu zen lehen ikertzailea. Erakartze-indar ahul hauei, Van der Waals-en indarrak deritze. 3-1 taulan, a eta b konstante horien zenbait balio ikus daitezke. Van der Waals-en ekuazioa beste era hauetara adierazita agertzen da sarritan.

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

edota

$$p + \frac{n^2 a}{\bar{V}^2} (\bar{V}-nb) = nRT \quad (3.7)$$

non $V=n\bar{V}$ dela kontutan hartu bait da bigarren aidarazpenean.

3-1.TAULA. Van der Waals-en konstanteak

Gasa	a; l ² .atm.mol ⁻²	b; l.mol ⁻¹
Helioa	0,034	0,0234
Hidrogenoa	0,244	0,0266
Oxigenoa	1,36	0,0318
Karbono(IV)oxidoa	3,61	0,0429
Ura	5,72	0,0319
Merkurioa	2,88	0,0055

3.5.- **BOYLE-REN TENPERATURA.**

3.2.irudira itzultzen bagara, Z vs p irudikapean tenperatura desberdinetan, hauetako kurba baten hasierako malda zero da, hots, gas idealaren kurbari paraleloa zaio. Fenomeno hau gertatzen den temperaturari, T_B Boyle-ren tenperatura esaten zaio. Tenperatura honetan, presio-eremu zabal batean, gasak idealki jokatzen du.

Matematikoki beheko formulaz emana dator:

$$T_B = a/Rb \quad (3.8)$$

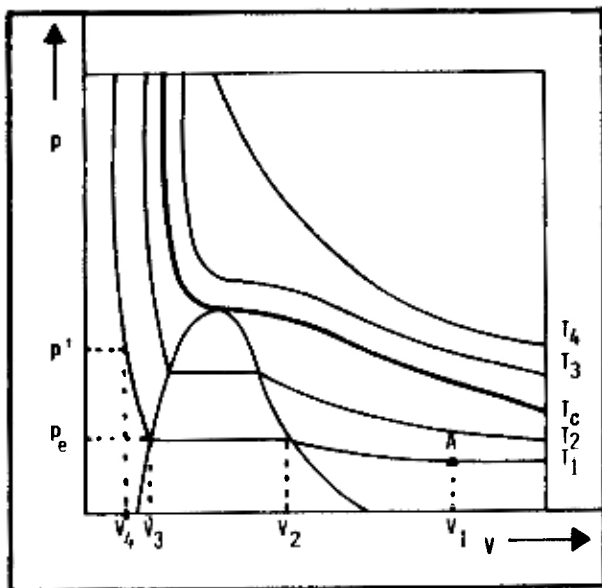
a eta b Van der Waals-en konstanteak izanik.

3-2.TAULA. Zenbait gasen Boyle-ren tenperatura.

Gasa	Hidrogenoa	Helioa	Nitrogenoa	Metanoa	Amoniakoa
T_B, K	117	24	332	497	860

3.6.- BENETAKO GAS BATEN ISOTERMOAK.

Benetako gas baten presio/bolumen erlazioak temperatura desberdinetara egiterakoan, 3.3.irudian agertzen den isoterma-multzoa lortzen da.



3.3.Irudia: Benetako gas baten isotermak.

tzen doan heinean presioa handitzen joango da V_2 bolumena lortu arte. Nahiz eta bolumena geroz eta txikiagoa egin, ez da presioaren aldaketarik gertatuko V_3 bolumena lortu arte. Bestalde, V_3 -tik V_4 -ra bolumen-aldaketa txikiak oso presio-aldaketa handia dakar, p_e -tik p' -ra. Gertakizun hau guztiz kuriosoa da, batez ere tarte handi bat bait dago non nahiz eta bolumen-aldaketa gogor bat egon ez bait da inongo presio-aldaketarik jasaten.

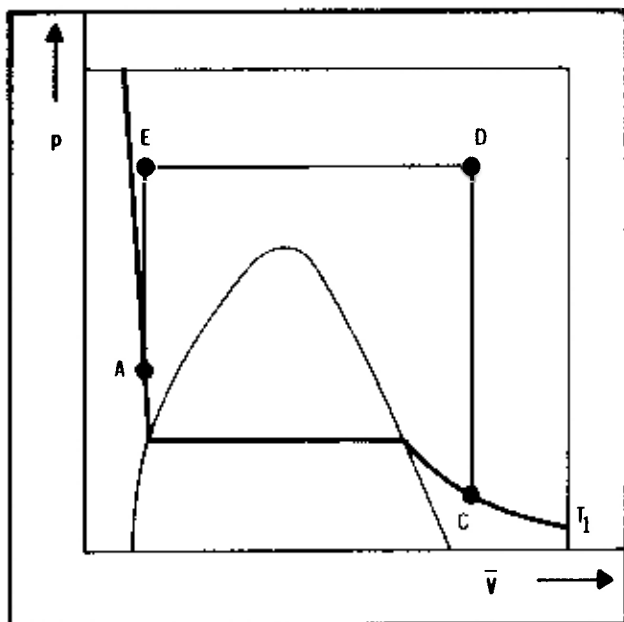
Guzti hau gertatzen den bitartean ontziko gertakizunak ikusten baditugu ere, zeraz konturatuko gara: V_2 bolumena lortzen denean likidozko lehen tantak agertzen direla, eta V_2 bolumenatik V_3 -ra pasatzen garen heinean geroz eta likido gehiago eratzen dela;

Tenperatura altuetara isoterma hauek hartzen duten itxura gas idealek hartzen dutenaren oso antzekoa da eta hor agertzen den zona horizontal hori guztiz harrigarria gertatzen da. Demagun ontzi batean dagoen gasa 3.3. irudiko puntuak adierazten duen egoeran aurkitzen dela, eta honen pare-taren bat high daitekeela. Honela, T_1 tenperaturara pareta hori konprimatzen bagoaz, bolumena txiki-

p_e presio konstantea, T_1 temperaturara dagoen likidoaren orekako bapore-presioa da. V_3 bolumenean gelditzen ziren gasezko azken zantzuak desagertu egiten dira. Bolumenaren hurrengo txikitze batek oso presio-aldaketa handia ekarriko du likidoa nahiko konprimagaitza bait da. Ezkerreko isoterma zuzen horiek, likidoei dagozkienak dira. Temperatura altuago batean, agertzen den jokaera kualitatiboki berdina da, kontutan izanik noski kondentsazioa gertatzen den bolumen-tartea txikiagoa izango dela eta altuagoa bapore-presioa. Geroz eta temperatura altuagoa, orduan eta bolumen tartea txikiagoa izango da eta temperatura bat badago non bolumen-tarte hori puntu bat bihurtzen bait da. Temperatura horri temperatura kritikoa, T_c deritzogu. Temperaturak zenbait eta T_c -tik gorago egon, isotermak beroz eta gehiago gerturatuko dira idealeneraino. T_c -tik gora ez da inongo mesetarik agertzen.

3.7.- EGOEREN JARRAIPENA.

3.3.irudiko meseten muturreko puntu guztiak batzen badira 3.4.irudian linea kurboez agertzen den kanpain-itxurako irudia lortzen da. Edozein p - V diagrama bezala, 3.4.irudian agertzen diren puntu guztiek sistemaren egoera bat adierazten dute. Honela, A puntuak adibidez, diagramaren ezkerreko muturrean agertzen denak, substantziaren egoera likido bat adierazten du; eskubian dagoen C puntuak aldiz, substantziaren egoera gaseoso bat adierazten du. Linea kurboaren mugatik barrena dauden puntuek fase likido eta gaseosoa orekan dauden sistemaren egoera adierazten dute. Beti jakin ahal izango dugu fase bakar bat dagoen edota bi faseren arteko oreka baten aurrean aurkitzen garen, hau da, linea kurboak mugatzen duen kanpoko edo barneko zonatik mugitzen garen. Baina ez da egoera likido eta gaseosoen arteko muga berezirik existitzen. Ez da beti posible sistema bat egoera likido edo gaseosoan dagoen bereiztea. Honi, egoeren jarraipenaren hastapena deritzo.



3.4. Irudia: Bi faseetako zona eta egoeren jarraipena.

3.4. irudiko A eta C puntuak T_1 isoterma berean daude. C puntuak egoera gaseosoan adierazten du argi eta garbi, D puntuak egoera likidoan adierazten duen bezala, gas isotermitikoki konprimatu ondoren. Baina, suposa dezagun C puntutik abiatuta gasaren temperatura handitzen dugula bolumena konstante mantenduz. Presioa handitzen joango da CD zuzenean zehar. D puntura iritxi ondoren presioa konstante mantentzen da

eta gasa hoztu egiten da; honela, bolumena txikitu egiten da DE zuzenean zehar.

E puntura lortzen denean, bolumena konstante mantentzen da eta gasa hoztu egiten da, presioa txikituz A puntura iritxi arte. Aldaketa hauetan inoiz ez da bi faseetako zonatik pasa. Ez da kondentsaziorik egon. A puntuak substantzia gaseosoaren konprimagarritasun handiko egoera bat adierazten duela esan beharko genuke. Lehen esan dena, hau da, A puntuak argi eta garbi egoera likido bat adierazten duela oker dago. Gas eta likidoen arteko bereizketa ez dago beti argi. Adibide honek agertzen digun bezala, materiaren bi agregazio-egoera hauek bata bestean jarraiki forma daitezke. Honela, A zonako egoerak likidoak direla edo oso herstuki konprimatutako gasak direla esatea, erizpide gorabehera bat besterik ez da izango.

Sistema linea kurboaren edozein barneko puntu batean balego, hots likido eta gas-faseen arteko orekako egoera batean, likidoa eta gasa bereiztea posible litzateke bien artean bereizten dituzten azal bat agertzen bait da.

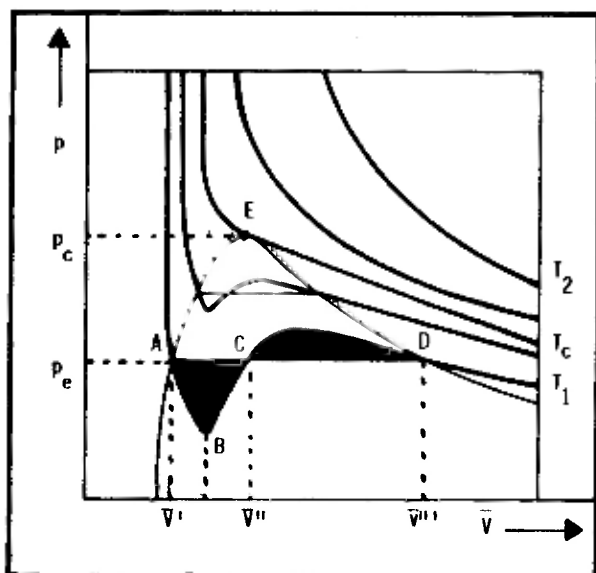
3.8.- VAN DER WAALS-EN EKUAZIOAREN ISOTERMOAK.

Van der Waals-en ekuazioa era honetan kontsidera dezagun:

$$p = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (3.9)$$

$\bar{V}$ oso handia denean, ekuazio hau gas idealaren legera hurbiltzen da, $\bar{V}$ oso handia bait da b terminoarekin aldaratzen badugu, eta $a/\bar{V}^2$ oso txikia lehenengo terminoarekin aldaratzen bada. Hau edozein tenperaturara betetzen da. Bestalde, oso tenperatura altutara lan egiten bada, $RT/\bar{V}-b$ batugaia $a/\bar{V}^2$ baino askoz ere handiagoa izango da, eta beraz, arbuigarri gertatuko da, gas idealek duten joerara hurbilduz. 3.5.irudian. Van der Waals-en ekuazioa oinarritzat harturik, p vs $\bar{V}$ isotermoen grafika agertzen da. Bolumen altuko alderdian isotermoei gas idealen kasuan hartzen duten itxura bera dute. Era beran, tenperatura altuetan isotermoen itxura kasu honetan eta gas idealen kasuan oso antzekoa dela argi ikus daiteke.

Tenperatura baxuetara eta bolumen txikieta lan egiterakoan ezingo dugu inongo terminorik arbuia. Halaz ere, zona horretan gauza bitxi bat agertzen da. T_c tenperatura kritikoari dagokion isotermoak inflexio-puntu bat du E puntuan. Tenperatura baxuagotan, isotermoei maximo eta minimo bat agertzen dute.



3.5. Irudia: Van der Waals-en gasaren isotermak.

Van der Waals-en isotermoak benetako gasen isotermoekin aldaratzen baditugu, zenbait gauzetan antza badutela ikus daiteke. Honela, 3.5.irudiko T_c -ren kurbak 3.3.irudian agertzen den temperatura kritikoaren kurbarekin zerikusi handia du. T_1 -i dagokion 3.5.irudiko kurbak $\bar{V}', \bar{V}'', \bar{V}'''$ hiru bolumen desberdin aurre saten ditu, p_e presio batera. 3.3.irudiko mesetak bolumen-kopuru infinito bat aurre saten du, p_e presio horretara. Dena dela, zera frogatzea

interesgarria litzateke, nahiz eta Van der Waals-en ekuazioak oso funtzio konplexua agertu. Beti oszilazio bat agertuko luke zona horretan, funtzio jarrai simple bat den bitartean.

Van der Waals-en T_1 isotermoko AB eta CD alderdiak experimentalki lor daitezke. Gas baten bolumena jarraiki txikitzen badoa T_1 temperatura batera, presioa handitzen joango da D puntua lortu arte, hots, p presioa lortu arte. Puntu honetan kondentsazioa eman beharko litzateke; halaz ere, likidoa ez eratzea posible litzateke, eta hurrengo bolumen-gutxitze batek presio-handitze bat ekarriko luke DC zuzenean zehar. Tarte horretan (DC) gasaren presioa likidoaren lurruntze-presioari (p_e) dagokion oreka baino handiago litzateke, T_1 temperaturan puntu hauek beraz, bapore gainase (edota gainhoztu) baten egoera-puntuak dira. Era berean, T_1 temperatura likido baten bolumena handitzen bada p_e presioa duen A puntura erortzen da, baporea eratuz, baina baporea ez eratzea gerta daiteke ere bai, ondoren bolumen-handitze batek presioaren gutxitze bat ematen duela-rik AB lerroan zehar AB lerroaren zehar likidoak duen presioa T_1

baino tenperatura baxuagotan orekan dagoen likidoaren lurruntze-presioari dagokiona da. Baina likidoa T_1 tenperaturan dagoenez, puntu horiek likidoa gainberotua dagoela adierazten dute. Bai egoera honek, bai bapore gainhoztuarenak, egoera metaegonkor bat adierazten dute; ezegonkorrak dira. Edozein aldaketa bat nahikoa litzateke sistema egoera egonkor batera aldatzeko espontaneoki.

Van der Waals-en BC isotermaren zatia ezin da experimentalki lortu. Zona horretan p - $\bar{V}$ kurbaren malda positiboa da, beraz, bolumenaren handitze batek presio-handitze bat ekarriko luke, eta era berean, bolumen-txikitze batek presio-txikitze bat ekarriko luke! BC zatiaren egoerak guztiz ezegonkorrak dira; B eta C tarteko egoera batean aurkitzen den sistema baten edozein aldaketa txikik, sistemaren leherketa suposatuko luke azken batez.

3.9.- EGOERA KRITIKOA.

Van der Waals-en ekuazioan, 3.7.ekuazioan agertzen den eran oinarritzat harturik, parentesia garatzen badugu eta emaitza p gaiaz zatitu, honako era honetan agertuko zaigu:

$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)\bar{V}^2 + \frac{a}{p}\bar{V} - \frac{ab}{p} = 0 \quad (3.10)$$

Ekuazio hau kubikoa denez hiru emaitza erreal izan ditzake. 3.5.irudia aztertzen badugu, emaitza hauek, T_1 eta p_g kasurako ondorengo hauek dira: p_g presioari dagokion horizontalaren eta T_1 isotermaren arteko mozte-puntu guztiak. Hiru emaitzak bi faseetako zonaren barnean edota mugan aurkitzen dira. 3.4. eta 3.5. irudietan ikus dezakeguenez, bi faseetako zona hestutzen doa eta azkenik, erpinean ixten da. Honek adierazten duena zera da, likidoak eta baporeak denbora berean izan ditzaketen p_g presio maximo bat eta T_c tenperatura maximo bat izango dutela. Tenperatura eta presio-baldintza honek puntu kritikoa

definitzen du, honi dagokion bolumena bolumen kritikoa, V_c izanik. Puntu kritikora hurbiltzen goazen heinean Van der Waals-en ekuazioaren emaitzak berdintsuak egiten doaz eta azkenik puntu kritikoa hiru emaitzak berdinak dira, bere balioak $\bar{V}_c$ izanik. Ekuazio kubikoa $\bar{V}'$, $\bar{V}''$ eta $\bar{V}'''$ hiru emaitzen funtzio bezala adieraz daiteke

$$(\bar{V}-\bar{V}')(\bar{V}-\bar{V}'')(\bar{V}-\bar{V}''') = 0$$

Puntu kritikoa $\bar{V}'=\bar{V}''=\bar{V}'''=\bar{V}_c$ denez, goiko ekuazioa honetara laburtzen da: $(\bar{V}-\bar{V}_c)^3=0$; edota

$$\bar{V} - 3\bar{V}_c\bar{V}^2 + 3\bar{V}_c^2\bar{V} - \bar{V}_c^3 = 0 \quad (3.11)$$

Baldintza beraien pean, (3.10) ekuazioa honetan bihurtzen zaigu:

$$\bar{V} - \left(b + \frac{RT_c}{p_c} \right) \bar{V}^2 + \frac{a}{p_c} \bar{V} - \frac{ab}{p_c} = 0 \quad (3.12)$$

(3.11) eta (3.12) ekuazioek gauza bera baina era desberdin batean agertzen dutenez, $\bar{V}$ -ren berretzaile bakoitzeko koefizienteak berdinduz:

$$3\bar{V}_c = b + \frac{RT_c}{p_c} ; \quad 3\bar{V}_c^2 = \frac{a}{p_c} ; \quad \bar{V}_c^3 = \frac{ab}{p_c} \quad (3.13)$$

Ekuazio hauek bi eratara ezaba daitezke. Alde batetik, a, b eta R ezagutuko bagenitu, V_c, p_c eta T_c hauen funtzio bezala kalkulatu genituzke.

$$\bar{V}_c = 3b ; \quad p_c = \frac{a}{27b^2} ; \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (3.14)$$

Edota datu kritikoak ezagutuko bagenitu, a, b eta R konstanteak horien funtzio bezala kalkula genitzake,

$$b = \frac{\bar{V}_c}{3} ; \quad a = 3p_c \bar{V}_c^2 ; \quad R = \frac{8p_c \bar{V}_c}{3T_c} \quad (3.15)$$

Baina bide honetatik kalkulaturako R -ren balioa ez dator ados ezagutzen den balioarekin, beraz metodo honek zenbait oztopo azaltzen ditu.

$\bar{V}_c$ -ren balioa experimentalki zehazki kalkulatzeko zaila gertatzen denez, hobe litzateke a eta b konstanteak, p_c eta T_c balio kritikoen bidez soilik lortuko bagenitu. Honetarako, (3.15) ekuazioaren hirugarren atala erabiliko genuke $\bar{V}_c$ kalkulatzeko. Honela:

$$\bar{V}_c = \frac{3RT_c}{8p_c}$$

$\bar{V}_c$ jakinez, a eta b kalkulatzeko gai izango ginateke:

$$b = \frac{RT_c}{p_c} \quad a = \frac{27(RT_c)^2}{64p_c} \quad (3.16)$$

Bide hau da erabiliena. Halaz ere $\bar{V}_c = \frac{3RT_c}{8p_c}$ ekuazioaren bidez lortzen ditugun V_c balioak experimentalki lortzen direnetiko guztiz desberdinak dira, zailtasun experimentalak direla eta espero zitezkeen baino askoz ere desberdinagoak.

Guzti honen problema garrantzitsuena zera da, Van der Waals-en ekuazioa ez dela inolaz ere zehatza egoera kritikoaren inguruan. Honela, alde batetik hau dela kausa eta bestalde a eta b konstanteen balio tabulatuak datu kritikoak erabiliz kalkulatzeko direnez, zera ondoriozta daiteke: Van der Waals-en ekuazioak gas idea-

len legearekiko aurrerapen handi bat suposatu arren, ez da nahikoa izango fasen propietateak zehazki kalkulatu nahi baditugu. Hala eta guztiz ere Van der Waals-en ekuazioak gasen jokamoldearen ikuspegi berri bat eta guztiz ona ematen digu; era berean likidoekin duten erlazioa eta likuazio fenomenoak ere oso ondo esplikatzen ditu. Egoera kritiko bat aurrikusten du. 3-3. taulan zenbait gasen datu kritikoak agertzen dira.

3-3.TAULA. Zenbait gasen konstante kritikoak.

Gasa	p_c , atm	$\bar{V}_c$, l/mol	T_c , K
Helioa	2,26	0,062	5,25
Hidrogenoa	12,8	0,065	33,2
Nitrogenoa	33,6	0,090	126
Oxigenoa	50,3	0,075	154
Karbono(IV)oxidoa	73,0	0,095	304
Ura	218	0,057	647
Merkurioa	3550	0,040	1900

3.10.- EGOERA BALIOKIDEEN LEGEA.

(3.15) ekuazioak ematen dizkigun a, b eta R balioak konstantan izanik Van der Waals-en ekuazioa honela berridatz daiteke:

$$p = \frac{8p_c \bar{V}_c T}{3T_c (\bar{V} - \bar{V}_c/3)} - \frac{3p_c \bar{V}_c^2}{\bar{V}^2}$$

eta birmoldatuz

$$\frac{p}{p_c} = \frac{8(T/T_c)}{3(\bar{V}/\bar{V}_c) - 1} - \frac{3}{(\bar{V}/\bar{V}_c)^2} \quad (3.17)$$

(3.17) ekuazioak hiru erlazio besterik ez du bere baitan, hots p/p_c , T/T_c eta $\bar{V}/\bar{V}_c$. Hemendik zera ondoriozta dezakegu: hiru erlazio hauek izango direla gasaren ezaugarritasunerako aldagai sinifikatiboak. Erlazio hauei π , τ eta ψ -ren bidez adierazten dira eta egoera-aldagai laburtuak deritze.

$$\pi = \frac{p}{p_c} \quad \tau = \frac{T}{T_c} \quad \psi = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_c}$$

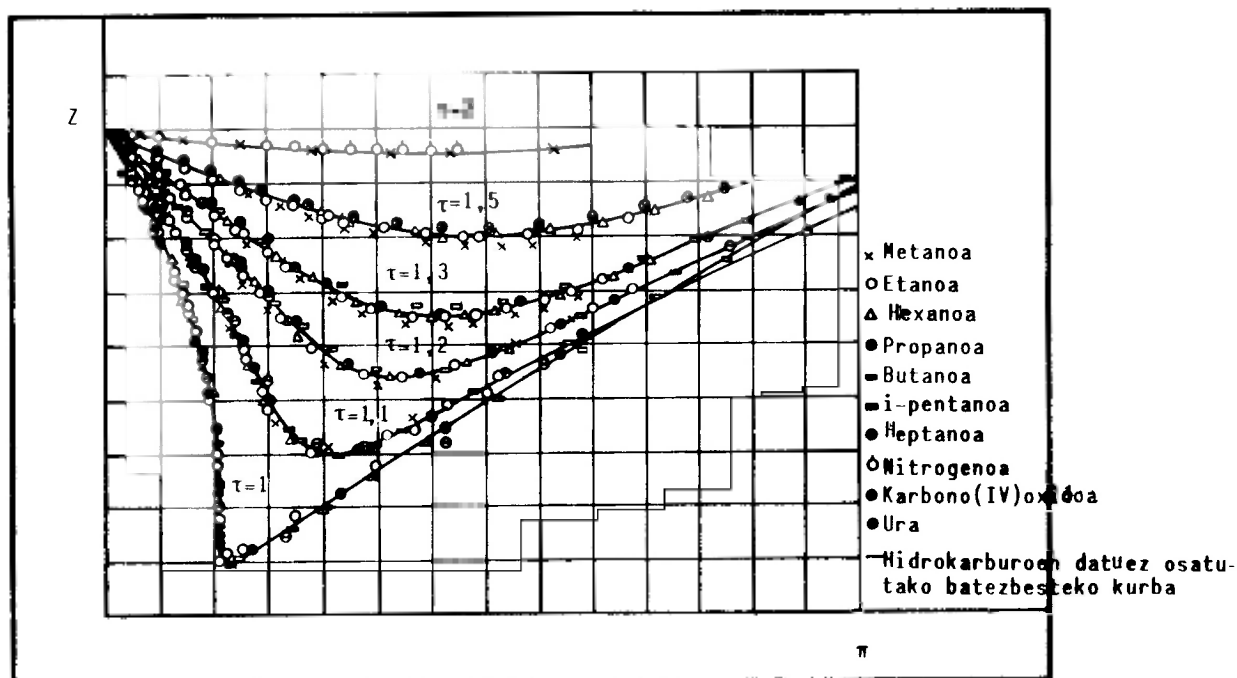
Aldagai hauek erabiliz, Van der Waals-en ekuazioa honela adieraz daiteke:

$$\pi = \frac{8}{3\psi - 1} - \frac{3}{\psi^2} \quad (3.18)$$

Ekuazio honek abantail garrantzitsu bat agertzen du: gas bakoiztuaren konstanteak ez dituenek, ekuazio general bat da, gas guztiak deskriba ditzakeena. (3.18) ekuazioa eta aldagai laburtu bat beste bi aldagai laburturen funtzio bezala adierazten duten ekuazio guztiak **egoera baliokideen legearen** adierazpenak dira.

Tenperatura laburtu eta presio laburtu berdinenpean dauden bi gas, egoera baliokidetan daude. Egoera baliokideen legearen arabera, bolumen laburtu berdina bete behar dute. Honela, 302 K eta 16 atm-tara dagoen argona eta 381 K eta 18 atm-tara dagoen etanoa egoera baliokideekin aurkitzen dira, bakoitzak $\tau=2$ eta $\pi=1/3$ bait du.

R konstanteaz gain beste bi konstante soilik duen edozein egoera-ekuazio, aldagai laburtuen funtzio bezala besterik ezin da adierazi. Hau dela eta, bi konstante baino gehiago jasotzen zituzten ekuazioak baztertuak izan ziren, egoera baliokideen legea betetzen



3.6. Irudia: Z vs π temperatura laburtu desberdinetan.

ez zutelako. Era berean, bi konstante duen ekuazio berri bat bilatu-ko zenaren itxaropena bazegoen, baina itxaropen hau behera joan da, egoera baliokideen legea ez bait dator oso ados datu experimentalekin zenbait temperatura- eta presio-tartetan. baina nahiz eta legea oso zehatza ez izan, injinaritza-eremuan batez ere oso aplikabide zabala aurkitzen du, tante horretan legeak nahiko zehazki jokatzen bait du.

3.11.- **BESTE ZENBAIT EGOERA-EKUAZIO.**

Van der Waals-en ekuazioa gasen jokamoldea analisatzeko existitzen diren bat besterik ez da. Badira beste zenbait atal honetan adieraziko ditugunak:

- Dieterici-ren ekuazioa.

$$p = RT e^{-a/\bar{V}RT} / (\bar{V}-b) \quad (3.19)$$

edo aldagai laburtuen funtzio bezala

$$\pi = \frac{\tau}{(2\psi-1)} \cdot e^{-2/\tau\psi} \quad (3.20)$$

Dieterici-ren ekuazioa, puntu kritikoaren inguruan Van der Waals-ena baino askoz baliagarriagoa da baina, hala ere, duen funtzio-mota dela kausa ez da gehiegi erabiltzen.

- Berthelot-en ekuazioa.

BERTHELOT, Marcelin Pierre Eugène

1827.urtean jaio zen kimikari eta zientzigizon frantses ospetsu hau. XIX.mendeko zintzilari handienetakoa bat izan zen. Bere garaiko kimika osoa menderatu zuen azken kimikaria dela esan dezakegu. Kimikari aurrerakada izugarria eman zion berak pertsonalki. Termokimikaren alorrean, ponpa kalorimetrikoa asmatu eta erabili zuen. Erreakzioen abiadurari buruz, lan handia egin zuen. Baita lehergai-luei buruz glizerinaren egitura aurkitu ere, zenbait hidrokarburoren sintesiarekin batera. Farmazi Eskola Nagusiko kimika-irakasle izen datua izan zen; eta, gero, Frantziako Kolegiokoa. Heziketa Nazionaleko Ministro izan zen bi aldiz. 1907.urtean hil zen, bere emaztearekin batera. *

$$p = RT/(\bar{V}-b) - a/T\bar{V}^2 \quad (3.21)$$

edo aldagai laburtuak erabiliaz

$$\pi = \frac{8\tau}{(3\psi-1)} - \frac{3}{\tau\psi^2} \quad (3.22)$$

Berthelot-en ekuazioa era honetan erabilia izan beharrean gehiago erabiltzen da era aldaraztuan (3.21) eta (3.22) bolumenaren kalkulurako batez ere, gas idealaren ekuazioa aplikatuz lortzen diren emaitzak baino hobeak ematen dituen ekuazio honek.

$$p = \frac{RT}{\bar{V}} \left[1 + \left(\frac{9}{128\tau} - \frac{27}{64\tau^3} \right) \pi \right] \quad (3.23)$$

edo

$$\pi = \frac{128\tau}{9(4\psi-1)} - \frac{16}{3\tau\psi^2} \quad (3.24)$$

* Ekuazio biriala.- Hau da egokiena lan zehatza egin nahi denean.

$$p\bar{V} = RT (1 + B/\bar{V} + C/\bar{V}^2 + D/\bar{V}^3 + \dots) \quad (3.25)$$

B,C,D... tenperaturaren funtzio dira eta hurrenez hurren, birialaren lehengo koefiziente, bigarren koefiziente, hirugarren koefiziente... esaten zaie.

Azkenik, zera aipatu beharra dago: gasentzat proposaturiko egoera-ekuazio guztiak Van der Waals-ek emandako bi funtsezko ideiatan oinarriturik daudela: (1) molekulak tamaina dute eta (2) molekulen artean indar batzuk existitzen dira. Ekuazio modernoenek molekularteko indarrek molekulen arteko distantziarekin duten zerikusia kontutan hartzen dute.

ARIKETAK.

3.1.- 0°C -tan $10,00 \text{ dm}^3$ -tako bolumena betetzen duen argon gasaren mol batek duen presioa ondorengo metodoez kalkulatu *a)* gas idealen ekuazioaren bidez *b)* Van der Waals-en ekuazioaren bidez ($a = 1,345 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ eta $b = 0,03219 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) eta *c)* Dieterici-ren ekuazioa erabiliz ($a = 1,73 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ eta $b = 0,035 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

3.2.- Gas baten Boyle-ren temperatura 107 K bada eta beronen konprimagarritasun-koefizientea 0°C -tan eta 1 atm -tan $Z = 1,00054$ baldin bada, Van der Waals-en ekuazioaren a eta b konstanteak kalkulatu.

3.3.- 18°C -tan eta nitrogenoz beteta dagoen 10 litro tako hodi batean dagoen presioa kalkulatu *a)* gasa idealtzat joz *b)* Van der Waals-en gastzat joz ($T_c = -147,0^{\circ}\text{C}$; $p_c = 33,5 \text{ atm}$). Gasak baldintza normaletan 2000 litro betetzen ditu.

3.4.- Zein temperaturatan izango du Van der Waals-en gasaren Z vs p kurbaren maldak bere balio maximoa?.

Zein da malda maximoaren balioa?.

3.5.- Gas baten konprimagarritasun koefizientea $Z(p,T)$ bada, egoera-ekuazioa honela adieraz daiteke, $\frac{p\bar{V}}{RT} = Z$.

a) Froga ezazu konprimagarritasun-koefizienteak eremu grabitatorio batean sortzen den gasaren presio-banaketaren ekuazioaren gain duen eragina. *b)* Presio-banaketa adierazten digun ekuazio diferentziala oinarritzat harturik, froga ezazu Z unitatea baino handiagoa bada, banaketa zabalagoa izango dela gas erreal batean ideal batean baino, eta alderantziz gertatu-

ko dela Z unitatea baino txikiagoa bada. $c)$ $Z = 1+Bp$ bada, B tenperaturaren funtzio bat izanik, banaketa-funtzioaren forma esplizitoa lor ezazu.

- 3.6.- Berthelot-en egoera-ekuazioa betetzen duen gas baten puntu kritikoaren $p_c, \bar{V}_c, T_c$ kordenatu termodinamikoei dagozkien espresioak kalkulatu.

Berthelot-en egoera-ekuazioa ondorengo hauxe da:

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

- 3.7.- Nitrogeno(I) oxidoaren T_c, p_c eta $\bar{V}_c$ balioak zerauek dira: 310 K, 71,7 atm eta $0,0666 \text{ l.mol}^{-1}$. Metanoarenak aldiz, 191 K, 45,8 atm eta $0,098 \text{ l.mol}^{-1}$ dira. Bi gasek Van der Waals-en egoera-ekuazioa betetzen dutela suposatzen badugu, kalkulatu metanoaren bolumen molarra 168 K eta 0,64 atm-tan. Nitrogeno(I) oxidoak baldintza normaletan duen bolumen molarra 15,18 l/mol da.

- 3.8.- 1 atm eta 25°C-tan dauden aire lehorraren eta 50%eko hezetasun erlatiboa duen airearen arteko dentsitate-diferentzia kalkulatu, jokaera ideala suposatuz. 25°C-tara urak duen lurin-presioa 23,7 tor da. Aire lehorraren pisu molekularra 28,9 gr/mol da. (1 tor = 1 mm Hg).

- 3.9.- Zabalkuntz koefiziente kubikoaren (α) eta konprimagarritasun isothermoaren (β) formula esplizitoak kalkulatu Van der Waals-en ekuazioa betetzen duten gasentzat.

(Kontutan har, definizioz $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$

eta $\beta = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$

direla).

3.10.- Metanoaren konprimagarritasun-koefizientea honela emanik dator $Z = 1 + Bp + Cp^2 + Dp^3$. Konstanteen balioak hurrengo taulan ageri dira. (p atmosferatan dago).

T, K	B	C	D
200	$-5,74 \cdot 10^{-3}$	$6,86 \cdot 10^{-6}$	$18,0 \cdot 10^{-9}$
1000	$0,189 \cdot 10^{-6}$	$0,275 \cdot 10^{-6}$	$0,144 \cdot 10^{-9}$

Egin ezazu Z vs p adierazpen grafikoa bi temperatura horretara eta 0 eta 1000 atm presio-tartean.

4.- TEORIA ZINETIKOA.

- 4.1.- SARRERA.
- 4.2.- TEORIA ATOMIKOA: HURBILKETA HISTORIKOA.
- 4.3.- MOLEKULAK.
- 4.4.- BEROAREN TEORIA ZINETIKOA.
- 4.5.- TEORIA ZINETIKOAREN ARABERAKO GASEN PRESIOA.
- 4.6.- GAS-NAHASTEAK ETA PRESIO PARTZIALAK.
- 4.7.- ENERGIA ZINETIKOA ETA TENPERATURA.
- 4.8.- ABIADURA MOLEKULARRAK.
- 4.9.- EFUSIO MOLEKULARRA.
- 4.10.- ABIADURA MOLEKULARRAK. DIREKZIOAK.
- 4.11.- ORMA BATEN KONTRAKO MOLEKULEN TALKAK.
- 4.12.- ABIADURA MOLEKULARREN BANAKETA.
- 4.13.- ABIADURA DIMENTSIO BAKARREAN.
- 4.14.- ABIADURA BI DIMENTSIOTAN.
- 4.15.- ABIADURA HIRU DIMENTSIOTAN.
- 4.16.- ABIADURAREN AZTERKETA EXPERIMENTALA.

4.1.- **SARRERA.**

Termodinamika presioaz, bolumenez, masaz, tenperaturaz, energiaz, eta hauen arteko erlazioetaz arduratzen da, berezitasun hauen izaeran sartu gabe.

Termodinamikak, sistema baten berezitasun makroskopikoen, hots, eskala handietako erlazioak emango dizkigu, baina ez digu esango sistema baten berezitasun batek zergatik duen zenbaki-balio bat eta ez beste. Termodinamikaren hesparruan solido baten urtze-puntuaren eta inguruko presioaren arteko erlazio bat atera dezakegu, baina, esate baterako, zilarraren urtze-puntua 1234 K-ekoa dela presioa 1 atm-koa denean ez digu Termodinamikak emango. Materiaren ezaugarri makroskopikoak ulertu ahal izateko eta bide batez zergatik dauzkaten beren balioak jakiteko, materia beste eskala txikiago batean aztertzen duen teoria bat beharko genuke; hots, teoria mikroskopikoa. Hemengo honetan materia partikula elementalez osatuta izango litzateke eta dauden indar-eremuak eta beste egitura- eta elkarre kintza-printzipio batzuk erabili beharko genituzke.

4.2.- **TEORIA ATOMIKOA: HURBILKETA HISTORIKOA.**

Atomo hitza "ατομος" hitz grekotik dator eta "zatirik gabe-koa" esan nahi du; hasiera batean atomoak horrela zirela pentsatzen bait zen eta. Partikula hauek oinarritzkoenak eta betikoak zirela eta gainera gauza material guztiak osatzen zituztela uste zen. Gaur egun daukagun atomistika grekoaren ezaguera Lucrecio Olerkari erro-matarrak egindako "De Rerum Natura" (Gauzaren izaera) olerki luzearen bidez daukagu bereziki; olerki hau K.a.-ko 1.mendekoa da. Bertan, Lucrecio-k Epikuro-ren eta Demokrito-ren teoriak azaltzen dizkigu.

Gauzen berezitasunak beren atomoen itxurarengatik baldin tzapeturik zeuden. Burdinezko atomoak, adibidez, gogorrak eta indar tsuak ziren, eta beren kaketxak eta guzti, beren artean elkarrekin trabatzeko eta solidoak agertarazteko; uraren atomoak launak eta labainkorrak ziren, gatzaren atomoak zorrotzak eta mihian ziztatzen zutenak, airearen atomoak, materia osoan sartzen ziren, etab.

Geroztikako filosofoek teoria atomikoaren kontra burrukatu zute, zeren materialen berezitasun asko eta asko adierazteko teoria hau ez bait zen oso lagungarria.

Heraclito-ren eta Aristoteles-en lau elementuek (hain zuzen, lurrak, aireak, suak eta urak) zentzu-munduaren adierazpen intuikorrago bat ematen zuten eta XVII.mende arte atomoak ia ahan-tziak izan ziren.

DESCARTES, René

Touraine-ko La Haye-n jaio zen 1596ko martxoaren 31an, eta Estokolmo-n hil zen 1650ean. La Flèche-ko jesuiten kolegioan ikasi zuen. 1616an batxileratua eta Deretxorako lizentzia egin zituen Poitiers-en. Holanda-ra joan zen handik hurrena. Handik berehala, Nassau-ko Maurizioaren armadan sartu zen eta honekin, pasa zituen Europako lurralde gehienak. Descartes ibiltari amorratua izan zen.

Filosofiaren historian ikaragarritzko garrantzia du Descartes-ek. Baita zientzietan ere: horrela, esate baterako, Matematika, Fisika, eta Biologiaren eremuan mugitu zen. Matematika sailean oso garrantzizkoa da, batetik, notazio-sistema sinpletu zuelako. Baina askozaz ere inportanteagoa da, oro har, geometria analitikoaren idorokundeagatik. Descartes-ek ez zion, hala ere, sail honi gaur ematen zaion garrantzirik aitortu; beretzat guzti hori ez zen geometria zaharraren adieraz pide algebraikoa besterik. Fisikan errefrakzioaren legea aurkitu zuen. Zientzi obrak: "Le Traité du monde ou de la lumière" (1633), "Diotrique" (1637), "Météores" (1637) "Géométrie" (1637), "Principes de la Philosophie" (1644).*

GASSENDI, Pierre Gassend

Astronomilari, filosofo, matematikari eta fisikari frantsesa (Campteraer 1592-Paris 1655). Bere garaiko zientzilari asko bezala zientziaren alor askotan egin zuen lan eta beraz, bere lan osoarengatik gogoratuta izaten da eta ez egite konkretu bategatik. Ikasle asko izan zituen eta Newton eta XVIII.mendeko filosofo frantsesetan eragina izan zuen. Antzinako teoria atomikoa argitara atera zuen berriro.

Descartes-en lanen bidez, materiaren egitura gorpuzkularren ideia plazaratu zen. Gassendi-k gaur eguneko teoria atomikoa-ren kontzeptu asko ezarri zuen: bere atomoak zurrinak ziren, hutsean azarean higitzen ziren eta elkar jotzen zuten. Ideia hauek Hooke-k zabaldu zituen, honek zera proposatu zuen lehenengo aldiz (1678): gas baten presioaren zergatia bere atomoen ontziaren ormen kontrako talken ondorioa zela. 1738.urtean Daniel Bernouilli-k eredu honen ikerketa matematikoa egin zuen eta Boyle-ren legea lortu zuen. Lan honek 120 urteetan zehar ezagutu gabe iraun zuen eta 1859.urtean "berraurkitua" izan zen.

HOOKE, Robert

Ingeles jakintsu honek (Wight irla 1635-London 1703), Oxford-en ikasi zuen. "Gresham College" delakoan irakatsi zuen. Solidoen elastiko tasunaz, bere izena daraman legea asmatu zuen. Argiaren teoria ondulatorioaren alde idatzi zuen, Newton-en aurka. Zenbait tresna ere asmatu zuen.*

BERNOULLI, Daniel

1700.urtean jaio zen astronomo eta fisikari suizarr ospetsu hau, eta 1782.ean hil zen. Teoria zinetikoa-ren asmatzaile da nolabait. Bere izena daraman teoremaren edo ekua-zioaren asmatzailea da.*

4.3.- MOLEKULAK.

Boyle-k elementuen kontzeptu alkimistikoa baztertu egin zuen eta elementuak laborategian deskonposatzen ez diren substantziak bezala definitu zituen, halaz eta guztiz ere, Antoine Lavoisier azaldu arte (1772 eta 1783 bitartean) kimikarien pentsakeran Georg Stahl-en flogisto-teoria ezarrita zegoen. Teoria hau, berez, idea alkimistikoen ondorio bat besterik ez zen. Lavoisier-en bidez elementuek beren esangura modernoa lortu zuten eta Kimika, zientzia kuantitatibo bat bihurtu zen.

LAVOISIER, Antoine Laurent

Gizon ospetsu hau 1743.ean jaio zen Frantzian. Lege-karrera egin ondoren literatur alorrean abiatu zen. Baina Rouelle kimikariaren hitzaldiak entzun ondoren, eta Guettard bere lagunaren bitartez, ikerketa zientifikoetan murgildu zen. Flogistoaren teoria deuseztatu zuen. 1768.urtean Zientzi Akademiako bazkide izendatu zuten. Bere lanak Kimikaren alderdi guztiak ukitzen ditu. 1789.urtean, Frantziako Iraultza piztu zen. Marat-ek gorrotoa zion Lavoisier-i. Marat honek, behin batean, suari buruzko lan kaskar bat aurkeztu behar zuen Zientzi Akademian eta, dirudienez, ez zen onartua izan. Gertaera hori, eta goi-mailako jendearekin harremanetan egotea, aski izan zen epaitara eramateko. Han, bere kargu guztietatik bota zuten eta, azkenik, pikotara bidali. 1794.urtean gilotinatua izan zen.*

STAHL, George Ernst

Mediku eta Kimikari alemaniarra (Ansbach 1660-Berlin 1734). Prusiako erregearen medikua izan zen. Kimikaren eremuan bere maisu Becker-ek emandako "flogistoaren teoria" sakondu, landu eta zabaldu zuen.

Proportzio definituen legea eta proportzio anizkoitzenarena John Dalton-en "New System of Chemical Philosophy" lanaren bidez 1808.urtean ondo finkatuak geratu ziren.

Dalton-ek zera proposatu zuen: elementu bakoitzaren atomoek masa atomiko berezi bat dutela eta atomo hauek erreakzio kimikoetan parte hartzen duten unitateak direla. Hipotesi hauen bidez proportzio definituen eta proportzio anizkoitzenaren printzipioak era argi eta garbi batez adierazten dira. Dalton-ek masa atomikoen balioak ematerakoan okerreko bidetik jo zuen, eta gero gezurtatua izan den ondoko hipotesi hau egin zuen: bi elementuren artean osatutako konposaturik arruntenean atomo bakoitzaren bat dagoela. Honela, ura HO eta amoniakoa NH izango lirateke, adibidez. Konbinatzen zen hidrogenoaren masa unitatea bezala onartzen bazen, Dalton-en sisteman, analitikoki $0-8$ eta $N=4,5$ izango genituzke.

Gutxi gora behera garai honetan, Gay-Lussac gasen konbinaketa kimikoz arduratzen zen eta gas erreakzionatzaileen bolumenen arteko erlazioak zenbaki oso eta txikiak zirela aurkitu zuen. Aurkikuntza honek masa atomikoak emateko bide logikoago bat adierazi zuen. Gay-Lussac-ek, Berzelius-ek eta beste zenbaitek zera pen-

tsatu zuten, gas baten atomoek benetan betetzen duten bolumena gasak benetan betetzen duenarekin alderatuz zeharo txikia izango zela, beraz, gas-bolumen berdinetan atomo-kopuru berdinak izango liratekeela. Orduan, bolumen hauen masek masa atomikoarekiko zuzenki proportzionalak izan beharko lukete. Dalton-ek eta bere garaiko beste batzuek ez zuten idea hau onartzen eta adibide gisa honelako erreakzioak plazaratzen zituzten: $N+O \rightleftharpoons NO$ (honela idazten bait zuten nitrogeno (IV) oxidoaren ekuazio hori. Baina, experimentalki ikusten zenez, nitrogeno (IV) oxidoak betetzen duen bolumena eta oxigenoak eta nitrogenoak batera betetzen dutena berdinak dira, nahiz eta oxido nitrikoaren "atomo"-kopurua erdia izan (garai hartan konposaturren gorpuzkulu elementalei konposaturen "atomoak" esaten zitzaien).

BERZELIUS, Jöns Jakob

1779.urtean jaio zen kimikari suediar ospetsu hau. Bere garaiko kimikaririk handiena eta mundualdiko handienetako bat da. Kimika Analitiko berriaren asmatzailea izan da. Kimika ez-organikoaren alorrean elementu berri asko aurkitu zuen: selenio, zerio, torio, kaltzio, estrontzio, bario, tantalo, silizio, bario eta zirkonioa.

Gaur egun ezagutzen dugun nomenklatura kimikoa berak sortu zuen. Beste lan asko ere egin zuen kimikaren alorrean. Berzelius hasieran medikuntzan aritu zen, mediku zenez. Baina 1806.urteetik aurrera, Estokolmo-ko Unibertsitateko Kimika irakasle izan zen. 1835.urtean, Baroi titulua eman zioten. 1848.urtean hil zen.*

Arazo honen zergatia 1860.urte arte ez zen argitu, nahiz eta irteera berrogeitamar urte lehenago Amadeo Avogadro-k eman bazuen ere. 1811an Avogadro-k "Journal de Physique" deitutako aldizkarian molekularen eta atomoaren kontzeptuen arteko desberdintasunari buruzko artikulua bat argitaratu zuen. Ordurarte hidrogeno, oxigeno eta nitrogeno-atomo bezala ezagutzen zirenak, berez molekulak zirela proposatu zuen, molekula horietako bakoitza bi atomoduna izanik. Gainera gas-bolumen berdinetan molekula-kopuru berdinak egongo lirateke. (Avogadro-ren printzipioa).

Definizioz, edozein substantzia baten mol batean dagoen molekula-kopurua berdina denez gero, Avogadro-ren printzipioaren arabera, gas guztien bolumen molarrek berdinak izango dira.

Avogadro-ren lanak 1860.urterarte ezagutu gabe iraun zuen, eta urte honetan, Karlsruhe-ko Bilkuran, Cannizzaro-k bere indar guztiarekin plazaratu zuen. Atzerapen honen zergatia seguruenak hauxe izan zen: garai hartan, konbinaketen oinarria atomo desberdinen arteko afinitatea zela uste zen. Eta Galvani eta Volta-ren aurkikuntza elektrikoaren ondoan afinitate hori karga elektriko desberdinen arteko erakarpen-indarretan oinarritzen zela onartzen zen. Beraz, H_2 molekula agertarazteko hidrogenozko bi atomo berdinen arteko konbinaziora jotzea, garai hartako filosofia kimikoaren kontra zihoa.

CANNIZZARO, Stanislao

Kimikari italiarra (Palermo 1826-Roma 1910).

Bere lan teorikoa oso garrantzitsua izan zen Kimikaren garapenerako. Honela, 1866.urtean Karlsruhe-n ospatutako kimikarien konbentzioan, "Sunto di un corso de Filosofia Chimica" delako liburuska aurkeztu zuenean, kimika modernoari hasiera eman ziola esan daiteke. Liburuska honen bidez Avogadro-ren hipotesia frogatuta gelditu zen.

Ez zen lan teorikora bakarrik mugatu: lan experimental zabala ere aurrera eramane zuen. Honela, berak aztertutako dismutazio-erreakzioei "Cannizzaro-ren erreakzioak" esaten zaie oraindik.*

VOLTA, Alessandro

Fisikari italiar ospetsu hau 1745.urtean jaio zen. 1774.ean Como-n Fisikako irakasle eta 1779.ean Pavia-n Filosofia Naturalekoa izan zen. Pila edo voltmetroa deitzen dena asmatu zuen. Horretaz aparte, metanoa deitzen den gasa aurkitu zuen, eta gas-nahasteak estudiatzeko erabiltzen den eudiometroa ego kitu. Bere ohorez tentsio elektrikoaren unitateari Volta izena eman izan zaio. 1827.urtean hil zen.*

GALVANI, Luigi

Mediku eta fisikari italiar hau, 1737.urtean jaio zen. Boloniako Unibertsitatean Anatomiako irakaslearen laguntzailea izan zen. Elektrizitatea alorrean zenbait saiakuntza egin zuen eta animalien elektrizitatea aurkitu zuela pentsatu zuen. 1798.urtean hil zen.*

4.4.- BEROAREN TEORIA ZINETIKOA.

Marruskadur fenomenoak zirela eta, antzinako herriak barne-beroaren eta higiduraren arteko erlazioa ezagutzen zuten. XVIII mendean, teoria zinetikoa onartua izan zenean, beroa atomoen edo gorpuzkuluen higidura mekanikoa bezala kontsideratua izan zen.

Nahiz eta itxura honetako ideiak eztabaidatuak izan, natur filosofo gehienen beroari buruzko oinarritzko ideiaia kalorikoaren teoria zen. Teoria honetan, beroa pisurik gabeko fluido bat bezala kontsideratzen zen. Egoera honek Rumford-ek eta Joule-k bere lanak argitaratu arte jarraitu zuen, orduan teoria mekanikoa berehala zabaldu zen. Teoria hauek 1860 eta 1890 tartean hazkuntza handi bat izan zuen eta besteren artean Boltzmann, Maxwell eta Clausius-en izenak aipatu behar ditugu.

THOMPSON, Benjamin (Rumford-eko kontea)

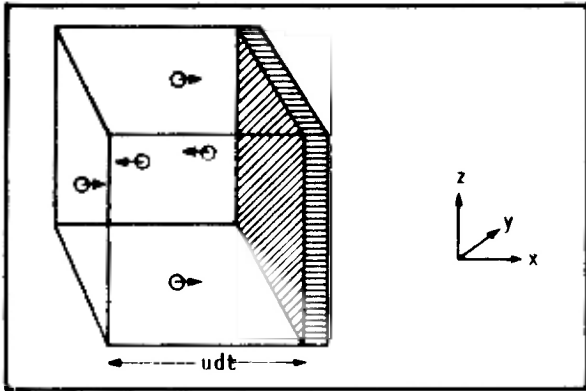
Fisikari eta militar amerikarra (North Wabarn, Massachusetts 1753-Paris 1814). Beroa energia mota bat dela frogatzeko egin zen lehenengo saioa berak egin zuen, Munitx-eko arsenallean ur-bolumen handi bat bertzeke behar zen beroa brontze-bloke baten zulaketa sortutako berotik lortu zuenean. Honekin "kalorikoaren" teoriak kolpe ikaragarria jasan zuen. Ondorengo ikerketek beroaren baliokide mekanikoa aurkitzera eramán zuten.

Teoria zinetikoaren arabera, temperatura eta presioa higidura molekularren ondorioak dira. Temperatura molekulen batezbesteko translazioaren energia zinetikoaren neurketa bat da eta presioaren sorburua etengabeko ontziaren ormen kontrako molekulen etengabeko talkak dira.

4.5.- TEORIA ZINETIKOAREN ARABERAKO GASEN PRESIOA.

Azter dezagun gas baten presioa bere molekulen higiduraren ondorio bezala. Azterketa hau Bernouilli-k egin zuen eta guk hemen era modernoago batez egingo dugu.

Kontsidera dezagun 4.1.irudia. Har dezagun orma laun bat eta bedi A bere azalera, ormaren ondoko V bolumenean N molekula azarean higituz ari dira. Teoria zinetikoaren eredu arruntenean, gas baten molekulak betetzen duten bolumena gasaren bolumen osoarekin alderatuz arbuia garria da.



4.1.Irudia.

Bestaldek, eredu horretan molekulak esfera zurrinak direla onartzen da eta beren artean ez dagoela inongo elkarrekintzarik benetako talkak gertatzen ez diren bitartean. Honela, eredu batetzen duen gas bati "gas perfektua" esaten zaio.

Kontsidera ditzagun u eta $u+du$ tartean x ardatzarekiko abiaduraren osagaia daukaten molekulak. x ardatzaren norantza positiboa ormarekiko elkartzuta da. u eta $u+du$ tartean abiadur osagaia daukaten $dN(u)/N$ molekulen zatia $f(u)$ dentsitate-funtzio batez adieraziko dugu:

$$\frac{dN(u)}{N} = f(u).du \quad (4.1)$$

$f(u).du$ abiadura molekularren osagaia u eta $u+du$ tartean egon dadinaren probabilitatea bezala kontsidera daiteke. u hori $-\infty$ -tik $+\infty$ -raino alda daitekeenez gero, bere balioa tarte horren puntu batean egon dadinaren probabilitatea bat da.

$$f(u).du = 1 \quad (4.2)$$

Geroago $f(u)$ horren itxura lortuko dugu, oraingoz ez da beharrezkoa. dt epean ormatik $u \cdot dt$ baino txikiagoa den distantzia batetara dagoen edozein molekula batek ormaren kontra joko baldin badu, bere abiaduraren osagaiak, u eta $u+du$ tartean positiboa izan behar du. Beraz, A azaleraren kontra joko duten molekulen kopurua $t=0$ aldiunean A oinarriko eta $u \cdot dt$ luzerakobolumenean sartuta dauden molekulak izango dira. (4.1) ekuazioaren arabera, esandako abiadur tartea bolumen-unitateari dagokion molekula-kopurua $(N/V) \cdot f(u) du$ da eta dt epean izandako talka-kopurua $(N/V) \cdot f(u) \cdot du \cdot A u dt$ da. Tal_ka bakoitzean molekula bakoitzak jasaten duen momentu linealaren aldakuntza $+mu$ -tik $-mu$ -ra doa; hots, bere magnitudea $2mu$ -koa da. Beraz, dt epean talka hauen bidez izandako $d\mu$ momentu linealaren aldakuntza hauxe da:

$$d\mu = 2mu \frac{V}{N} f(u) A u du dt = 2 mu^2 \frac{V}{N} A f(u) du dt$$

Talka hauek presioa sortarazten dute eta hau indarra (momentuaren-aldakuntzaren abiadura) zati azalera besterik ez da.

$$dp = \frac{dp/dt}{A}$$

edo,

$$dp = 2mu^2 \frac{N}{V} f(u) du \quad (4.3)$$

Presioa kalkulatzeko abiaduraren osagai positiboak hartuko ditugu soilik ($0 < u < \infty$), beraz presio osoa zera da:

$$p = 2m \frac{N}{V} \int_0^{\infty} u^2 f(u) du$$

Abiaduraren batezbesteko osagai koadratikoa hauxe izango da:

$$\bar{u}^2 = \int_{-\infty}^{\infty} u^2 f(u) du$$

Abiadura positiboen eta negatiboen dentsitate-funtzioak berdinak izango direnez gero:

$$\bar{u}^2 = 2 \int_0^{\infty} u^2 f(u) du$$

Beraz, teoria zinetikoaren arabera, gas perfektu baten presioa honela daukagu:

$$p = N m \frac{\bar{u}^2}{V} \quad (4.4)$$

Molekula baten abiaduraren c moduluen eta u, v, w beren osagaien moduluen artean dagoen erlazioa hauxe da:

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

Osagai hauen artean lehentasunik ez dagoenez gero, (gas abiadurarekiko eta beste berezitasun molekularrekiko isotropikoa dela onartzen da) zera izango dugu:

$$\bar{u}^2 = \bar{v}^2 = \bar{w}^2 = \frac{\bar{c}^2}{3}$$

eta (4.4) ekuazioa beste hau bihurtzen da:

$$p = N m \frac{\bar{c}^2}{3V} \quad (4.5)$$

$\bar{c}^2$, gasaren molekulen batezbesteko abiadura koadratikoa da. Ohar gaitezen abiadura magnitude bektoriala den bitartean batez besteko abiadura, eskalarra dela.

Molekulen translazio-energia zinetiko osoa zera da:

$$E_k = N \left(\frac{1}{2} m \overline{c^2} \right)$$

eta (4.5) ekuaziotik:

$$pV = \frac{2}{3} E_k \quad (4.6)$$

daukagu.

Energia zinetikoa konstante bat denez gero (talka elastikoe kin ez da aldatzen, (4.6) ekuazioa Boyle-ren legea izango da. Beraz, gas perfektua, bere energia osoa zinetikoa den gas bat bezala defini daiteke.

4.6.- GAS-NAHASTEAK ETA PRESIO PARTZIALAK.

Lehen ikusitako gas perfektuaren ereduaz baliatzen bagara, gas-nahaste baten presioa aurkitzeko (4.6) ekuazioaren antzerako gai bati erantzun batuketa egin beharko da, gas bakoitzarekin bat:

$$p_1 = \frac{2}{3} E_{k_1} / V$$

$$p_2 = \frac{2}{3} E_{k_2} / V \quad \text{etab.}$$

Lehenengo gasak V bolumen osoa beteko balu egingo lukeen presioa p_1 izango litzateke. Honi lehenengo gasaren presio partziala deritzogu. Eta berdin bestekin.

Gure ereduaren arabera, molekulen artean dagoen elkarrekintza-mota bakarra talka elastikoa da, beraz, nahastearen energia zinetiko osoa gas bakoitzaren energia zinetikoen batura izango da.

$$E_k = E_{k_1} + E_{k_2} + \dots + E_{k_n}$$

Eta (4.6) ekuazioaren arabera, nahastearen presio osoa

$$p = 2/3 \left(E_k / V \right) \text{ da.}$$

Beraz:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n \quad (4.7)$$

Hau, Dalton-en presio partzialen legea da eta gas idealen nahasteentzat baliagarria da. Gas ez-idealen kasutan, desberdintasuna handi samarraizan daiteke; adibide gisa har dezagun 50,06% argon eta 49,94% etenozko nahaste bat:

Dalton-en legearen bidez:	30,00	70,00	110,00
Egiazko presioa, atm, 25°C:	29,15	64,55	101,85

4.7.- **ENERGIA ZINETIKOA ETA TENPERATURA.**

Temperaturaren kontzeptua hasiera batean, oreka termikoa ren estudioarekin erlazionatuta plazaratu izan zen. Bi gorputz kontaktuan ipintzerakoan energia batetik bestera pasatzen da, oreka-e-goera batetaraino iritsi arte. Orduan bi gorputzen temperaturak berdindu egiten dira.

Teoria zinetikoaren arabera, **lan mekanikoa → beroa** bihurtu da, eskala handiko higidurainoko degradazio bat baino besterik ez da. Gorputz, batean, temperatur gehikuntza bat izatea, bere molekulen batezbesteko translazio-energia zinetikoen gehikuntza bat izatea da. Baliokidetasun hau, matematikoki, temperatura soilik energia zinetikoaren funtzio dela esan ohi da: $T=f(E_k)$. Funtzio honen itxurak honela izan behar du:

$$T = \frac{2}{3} (E_k / n R)$$

edo,

$$E_k = \frac{2}{3} n R T \quad (4.8)$$

(4.6) ekuazioa, $pV = n R T$ gas idealen ekuazioarekin ados egon dadin.

Beraz, temperatura ez da molekulen batezbesteko translazio-energia zinetikoaren funtzio bat bakarrik, berarekin zuzenki proportzionala baizik. Teoria zinetikoaren arabera, zero absolutuak higadura molekularren eza dakar eta, beraz, energia zinetikoaren hustasuna (egoera hau teoria kuantikoarekin ez da bete izaten, eta nahiz zero absolutuan egon, hondar-energia txiki bat behar da).

Gas baten barne-energia osoa bere translazio-energia zinetikoa dela onartzen bada,

$$U = E_k = \frac{3}{2} n R T$$

4.8.- ABIADURA MOLEKULARRAK.

(4.5) ekuazioan $\rho = Nm/V$ gasaren dentsitatea dela kontutan hartuz, zera daukagu:

$$\overline{c^2} = \frac{3p}{\rho} \quad (4.9)$$

eta gas perfektuen ekuazioarekin hauxe ateratzen zaigu:

$$\overline{c^2} = \frac{3 R T}{M}$$

hemen, M masa molarra da. Eta batezbesteko abiadura koadratikoa edo abiadura efikaza zera da:

$$\overline{c}_{\text{rms}} = (\overline{c^2})^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.10)$$

Aurreraxeago ikusiko dugun bezala, abiadura hau $\overline{c}$ batezbesteko abiaduraren oso antzerakoa da, eta bere balioa hau xe da:

$$\overline{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.11)$$

Azkeneko bi ekuazio hauen bidez edozein gas baten molekulen abiadura efikaza eta batezbesteko abiadura edozein temperaturatan aurki dezakegu. 4-1. taula honetan kalkulu horien zenbait emaitza aurkezten ditugu:

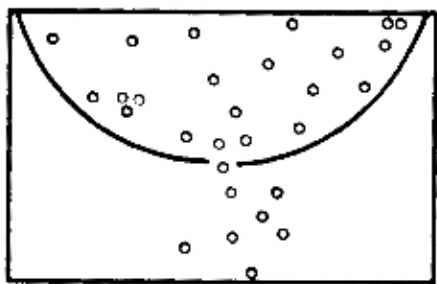
4-1. TAULA.

Gas molekulen batezbesteko abiadurak (273,15 K)-tan)

GASA	m.s ⁻¹	GASA	m.s ⁻¹
Amoniakoa	582,7	Hidrogenoa	1692,0
Argona	380,8	Deuterioa	1196,0
Bentzenoa	272,2	Merkurioa	170,0
Karbono(IV)oxidoa	362,5	Metanoa	600,6
Karbono(II)oxidoa	454,5	Nitrogenoa	454,2
Kloroa	285,6	Oxigenoa	425,1
Helioa	1204,0	Ura	566,5

4.9.- EFUSIO MOLEKULARRA.

Gas desberdinen batezbesteko abiaduren balio desberdinen frogantza experimental bat "efusio molekularra" deituriko fenomenoaren bidez ikus daiteke (4.2.irudia).



4.2.Irudia: Gasen efusioa. Efusio molekularrean, molekula bakoitza zirrikitu batetik independenteki pasatzen da.

Ontzi batean presiopean dauden gas baten molekulak zirrikitu batetik irtetzen dira. Zirrikitua hain txikia denez gero, ontzian gertatzen diren gasaren molekulen abiadur hedakuntza ez da aldatzen; hots, zirrikituaren direkzioan dagoen masa-fluxua ez da kontutan hartzerikoa. Hori dela eta, denbora-unitatean zirrikitutik ihes egiten duten molekulen-kopurua ezarezeko higiduraz zirrikituraino heltzen diren molekulak dira eta hau batezbesteko abiadura molekularrekin zuzenki proportzionala da. (4.11) ekuazioaren arabera, bi gas desberdinen efusio-abiadura erlatiboekin hauxe dugu:

$$\frac{v_{E1}}{v_{E2}} = \frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2} = \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.12)$$

Beraz, tenperatura batean efusio-abiadura masa molarren erro karratuarekin alderantzizko proportzionala da. Thomas Graham-ek 1848. urtean lege honen lehenengo frogantza experimentalak aurkitu zuen. 4-2. taulan bere datu batzuk agertzen dira.

GRAHAM, Thomas

Kimikari eskoziarra (Glasgow 1805 - Londres 1869). Difusioari buruz egin zituen lanengatik da ezaguna. Hasieran batean gasen difusioa ikasi zuen eta bere izena daraman difusioaren legea eman zuen. Likidoetan ematen den difusioa ikertu zuen ere, disoluzioen teoriaren oinarriak jarririk. Kimika ez-organikoaren arloan ikertu zuen ere bai; azido fosforiko(V)-aren hiru erak eta zianogenoaren deribatuak ikertu zituen. Londres-ko "Chemical Society" delakoaren lehenengo lehendakaria izan zen (1841).

4-2.TAULA: Gasen Efusioa

GASA	EFUSIO-ABIADURA ERLATIBOA	
	IKUSITAKOA	(4.12)EKUAZIOTIK ATERATAKOA
Airea	1	1
Nitrogenoa	1,0160	1,0146
Oxigenoa	0,9503	0,9510
Hidrogenoa	3,6070	3,7994
Karbono(IV)oxidoa	0,8354	0,8087

Graham-en eta beste kimikari batzuren lanen bidez (4.12) ekuazioa era guztiz zehatz batean ez dela betetzen dirudi. Ekuazio hori presio handiagoetan eta zirrikitu handiagoekin ez da betetzen. Baldintza hauetan, zirrikitutik pasatzerakoan molekulak behin eta berriz elkar topo egiten dute eta ontzian fluxu hidrodinamiko bat sortzen da eta ihes egiten duen gasak barra-barra jariatzen du.

Graham-en legeak efusio-fluxuaren bidez masa molekular desberdinetako gasak banatzeko bide bat adierazten digu. Isotopoen konposatu hegaskorren banaketan poro hestuko mintz iragazkorrak erabiltzen dira. Hauetan poroen luzerak beren diametroak baino dezente handiagoak dira eta mintz hauen zeharreko fluxuak ez du zirrikitu bateko bakarreko efusio arruntaren ekuazioa betetzen; halaz ere, masa molekularrarekiko erlazioa bete egiten da, zeren molekula bakoitzak hesia bere gisara pasatzen bait du; hots, beste molekulekiko inongo erlazioirik gabe.

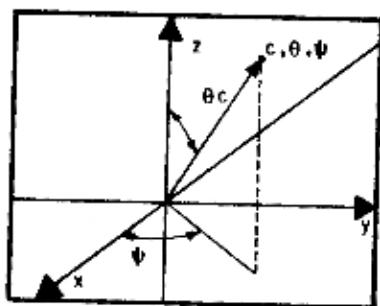
4.10.- ABIADURA MOLEKULARRAK. DIREKZIOAK.

Gas bat osatzen duten molekulen jokaera adierazteko gai bagara, neur daitezkeen berezitasun asko ateratzeko bidea teoria zinetikoak emango digu. Behar ditugun datuak hauek dira: gasaren molekulen masak eta abiadurak eta beren arteko indarren legeak. Gas bateko molekula bakoitzaren abiadura horiek ezin dira ezagutu noski, baina gure helburua kontuan harturik, ezaguera estatistiko edo batezbestekoarekin aski dugu; hau da, abiadur tarte ezagun bakoitzean dagoen molekulen zatikia ezagutzearekin.

Abiadura magnitude bektoriala denez gero bere moduluaz gainera bere direkzioa ere kontsideratu behar da. 4.3.irudian abiadur bektore bat irudikatzen dugu, bektore hau jatorritik hasi eta hiru dimentsioko puntu bateraino doa. Baina x, y, z koordenatutako espazio hirudimentsiodun hau ez da behar dugun espazioa; benetan behar duguna "abiadur espazio" bat da, bertan X, Y, Z direkzioetako abiaduraren osagaiak u, v eta w bezala agertzen direlarik. Honela, espazio horren puntu bakoitzak c moduluko abiadura bat adierazten digu eta c hori hauxe da:

$$c = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$$

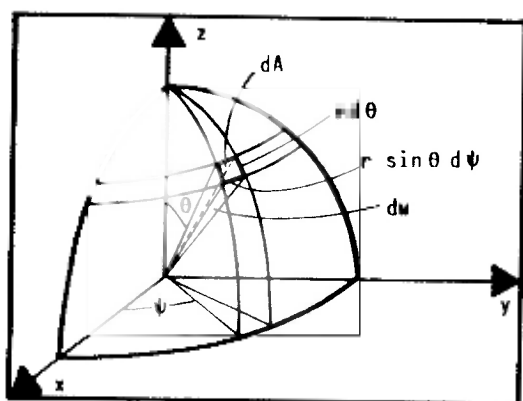
bere direkzio jatorritik (u, v, w) punturaino doan bektorearena izanik. Bektore hori koordenatu esferikoetan, c , θ eta ψ parametroen bidez ere adieraz daiteke.



4.3. Irudia.

Gas baten molekula errealez arduratzen bagara, θ eta ψ jakin batez definitutako direkzio batean dauden molekulak ezin ditugu bereiztu. Angeluak etengabe aldatuz ari direnez gero, galdera ongi egiteko aldagai angeluarraren tarte egoki bat kontuan hartu

beharko dugu. Har dezagun jatorrian zentratuta dagoen c erradioko esfera bat. Kotsidera dezagun direkzio bat; direkzio hori ω eta $\omega + d\omega$ tartean dagoen angelu solidoaren bidez emango dugu. Angelu bat, arkuaren luzeraren eta bere erradioaren arteko erlazioaren bidez emanik dagoen bezala, angelu solido bat gainazal esferikoaren azaleraren eta dagokion erradioaren karraduraren erlazioaren bidez ematen da: $d\omega = dA/c^2$. Esferaren azalera osoa $4\pi c^2$ bada, bere angelu solidoa $\omega = 4\pi$ izango da. Beraz, $d\omega$ bati dagokion azaleraren zatikia $d\omega/4\pi$ dugu.



4.4. Irudia.

4.4. irudian zera daukagu:

$$dA = c \sin \theta d\psi \cdot c d\theta = c^2 \sin \theta d\theta d\psi$$

Beraz, angelu solidoaren elementua:

$$d\omega = \sin \theta d\theta d\psi \quad (4.13)$$

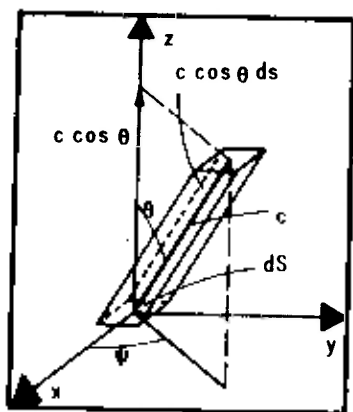
da.

Direkzio batetik gainazal batera doazen batezbesteko molekulen kopurua kalkulatu behar denean, ekuazio hau erabili beharko dugu.

Molekula baten higiduraren direkzioaren adierazpena oso erraza da: orekan dagoen gas batean higidura molekularrean direkzio guztiak probablekideak dira. Gasak hodi batetik korrante bat ematen badu, direkzio guztiak ez dira baliokideak izango.

4.11.- ORMA BATEN KONTRAKO MOLEKULAREN TALAKAK.

4.5. irudian orma baten gainazalaren ondoko N molekulak dituen gas baten V bolumena daukagu.



4.5. Irudia.

Gure problema zera da: ormaren kontrako talka molekularren maiztasuna, hots, denbora-unitatean ormaren kontra jotzen duten molekulen kopurua. Hasteko direkzio batetik ormaren kontra doazen molekulentzat expresio bat lortuko dugu, eta gero, expresio hori direkzio guztietara hedatuko dugu. Kontsidera dezagun c eta $c+dc$ tarteko abiadura bat, bere direk-

zioa $d\omega$ angelu solidoaren barnean egonik, eta ormarekin θ angelua osatzen duena. Higidura molekularren direkzio guztiak probableki-deak direnez gero, direkzio hori izango duen abiadura molekularren frakzioa $d\omega/4\pi$ izango da eta horietatik esandako abiadur tartean $f(c).dc$ frakzioa egongo da, $f(c)$ dentsitate-funtzioa izanik. dt epe batetan ormaren kontra c abiaduraz joko duten molekulak ormatik $c.\cos\theta.dt$ baino txikiagoa edo berdina den distantzia batetan daude-nak izango dira ($c.\cos\theta$ ormarekiko elkartzuta den abiaduraren osagaia da). Bolumen-unitatean N/V molekulak badaude, ormaren azalera unitarioaren kontra joko dutenak hauxek dira: $N/V.c.f(c).\cos\theta.dc.dt$. Hemen esandako faktore guzti hauen biderkadura zera izango da: dt epean, direkzio jakin batetik, ormaren azalera unitarioaren kontra jotzen duten dN molekulen kopurua:

$$dN = \frac{N}{V} c \cos \theta \frac{d\omega}{4\pi} f(c) dc dt$$

(4.13) ekuazioa kontuan harturik eta direkzio guztiak kontsideratuz, zera daukagu:

$$\frac{dN}{dt} = Z = \frac{N}{4\pi V} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta d\psi c f(c) dc$$

Baina:

$$\int_0^{\pi/2} \sin \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta = \frac{1}{2} \quad \text{da eta,}$$

$$\int_0^{2\pi} d\psi = 2\pi \quad \text{da.}$$

Beraz:

$$Z = \frac{N}{4\pi V} \cdot \frac{1}{2} \cdot 2\pi \int_0^\infty c \cdot f(c) \cdot dc$$

eta,

$$\int_0^\infty c \cdot f(c) \cdot dc = \bar{c}$$

molekulen batezbesteko abiadura da.

Orduan:

$$Z_{\text{orma}} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \bar{c} \quad (4.14)$$

Ekuazio hau gainazal-erreakzioen teorian oso garrantzitsua da. Gas-efusioen problemetan ere erabiltzen da formula hau, zeren ormarean zona batetan zulo txiki bat irekitzen dela pentsatzen badugu, handik aterako den gasaren abiadura bere gainazalaren kontra jotzen duten molekulen abiadura baita.

Adibidea:

Kalkula dezagun talken maiztasuna, erabiltzen dugun gasa oxigenoa denean eta 1 atm eta 300°K-etan daukagunean.

Horretarako (4.14)ekuazioa erabili beharko dugu eta beraz, aldez aurretik E nahiz N/V ezagutu behar ditugu.

(4.11)ekuazioa dela eta:

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8.8,314 \cdot 10^7 \cdot 300}{\pi \cdot 32} \right)^{\frac{1}{2}} = 4,46 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$$

$$\frac{N}{V} = \frac{p \cdot L}{R \cdot T} = \frac{1 \text{ atm} \times 6,02 \times 10^{23}}{82,06 \frac{\text{mc}^3 \cdot \text{atm}}{\text{K}} \cdot 300 \text{ K}} = 2,44 \times 10^{19}$$

$$Z_{\text{orma}} = \frac{1}{4} \times 2,44 \times 10^{19} \times 4,46 \times 10^4 = 2,72 \times 10^{23} \frac{\text{talka}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$$

4.12.- ABIADURA MOLEKULARREN BANAKETA.

Molekulek, bere etengabeko higidurarengatik sarri askotan elkar jo egiten dute, hau dela eta, beren abiadurak aldatu egiten dira. Beraz, molekulek abiadur-banaketa bat izango dute, banaketa horretan molekula gehienek batezbesteko abiaduratik oso hurbil dagoen abiadura bat daukate eta abiadura hortatik oso urrun dauden molekulak, goitik nahiz behetik, oso gutxi izango dira.

Molekulen Abiadur-banaketa experimentalki neurtu ahal izan baino lehen, erdi kalkulatu erdi asmatu izan zen, hau James Clerk Maxwell fisikari teoriko eskoziarrak egin zuen, bere "banaketaren legea" argitaratu zuenean.

Maxwell, James Clerk

Eskoziar fisikari teorikoa (Edinburg 1831-Cambridge 1879). Zientziari egin dion ekarpen handiena argiaren teoria elektromagnetikoa izan da. Baina, ez da hau izan Maxwell-ek zientziari eman dion fruitu bakarra; oso garrantzitsuak dira gasen teoriari buruz egin zituen ikerketak zeinetan matematika estatistikoaren erabilpena sartarazi bait zuen.

Bedi T tenperatura batean orekan dagoen gas bat eta kontsidera dezagun N molekula duen multzo bat. Molekulen abiadurak beren u, v eta w osagaien bidez adieraz ditzakegu. Kasu honetan eta ikusi dugun bezala, abiadura molekularren c balioa hauxe izango litzateke:

$$c = (u^2 + v^2 + w^2)^{\frac{1}{2}}$$

Defini dezagun $f(u)$ funtzio bat, molekula batek bere x osagaia u eta $u+du$ bitartean izan dezanaren probabilitatea $f(u).du$ izan dadin. Egin dezagun beste horrenbeste bi osagaiekin, $f(v)$ eta $f(w)$ lortuz.

Orain, galde dezaiogun gure buruari zenbat molekulek dauzkaten beren abiaduraren osagai guztiak u eta $u+du$, v eta $v+dv$, eta w eta $w+dw$ tartetean Horretarako, defini dezagun $F(u,v,w)$ beste funtzio berri bat galdetutako kopurua

$$N.F(u,v,w).du.dv.dw$$

izan dadin.

Aurrera jarraitzeko, Maxwell-ek suposaketa bat egiten du: osagai baten balioa edozein tartean egoteko (u eta $u+du$ tartean, adibidez) eta beste osagai batena beste edozein tartean egoteko (v eta $v+dv$ tartean adibidez) probabilitateak independenteak dira. Hori onartzen bada, baterako probabilitatea, probabilitate independenteen biderkadura izango da, eta ez beste. Beraz, suposaketa hau onartuz:

$$F(u,v,w) = f(u).f(v).f(w) \quad (4.15)$$

Baina, egindako suposaketa hori onargarria ahal den galde egin dezaiokegu gure buruari. Gaur egun suposaketa hau mekanika kuantikoaren bidez atera daiteke, baina Maxwell-en garaian (1860 urtean) teoria hau ez zen oraindik ezagutzen. Dena den, banaketaren legea mekanika klasikoaren bidez ere oso era zehatz batez atera daiteke. Hau, 1896.ean Boltzmann-ek egin zuen, baina bidea nahiko zaila da. Guk hemen Maxwell-en bideari jarraituko diogu, azken hau esandako suposaketa onartu ondoren nahiko arina delako.

Aurrera jarraitu baino lehen, $F(u,v,w)$ -ri buruz beste zerbait esan behar da: gasa isotropikoa denez eta orekan dagoenez gero, $F(u,v,w)$ funtzioa c -ren funtzioa izango da soilik $[F(c)]$; hots, abiaduraren direkzioak ez du eragipenarik izango bere probabilitatean. Bestela, gasak direkzio batetik joateko joera izango luke eta ez litzateke orekan izango. Beraz, zera idatz dezakegu:

$$F(u,v,w) = F(c) = f(u) \cdot f(v) \cdot f(w) \quad (4.16)$$

edo,

$$\ln F(c) = \ln f(u) + \ln f(v) + \ln f(w)$$

Diferentziatuz:

$$\left(\frac{\partial \ln F}{\partial n} \right)_{v,w} = \frac{d \ln F}{dc} \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial u} \right) = \frac{u}{c} \frac{d \ln F}{dc} = \frac{d \ln f}{du}$$

edo,

$$\frac{d \ln F}{cdc} = \frac{d \ln f}{du} \quad (4.17)$$

Gainontzeko osagaiekin beste horrenbeste egin daitekeenez gero:

$$\frac{d \ln F}{cdc} = \frac{d \ln f}{u \cdot du} = \frac{d \ln f}{v \cdot dv} = \frac{d \ln f}{w \cdot dw}$$

edo,

$$\frac{d \ln f}{u \, du} = \text{konstante} = -\gamma$$

Integratuz:

$$f(u) = a \cdot e^{-\gamma u^2} \quad (4.18)$$

a konstantea kalkulatzeko zera daukagu:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(u) du = 1 = a \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma u^2} du \quad (4.19)$$

hots, abiaduraren osagai posible guztien probabilitateen integrazioa bat da.

Beraz,

$$1 = a \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{\frac{1}{2}}$$

edo,

$$a = \left(\frac{\gamma}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Orduan $f(u)$ gure funtzioa hauxe izango da:

$$f(u) = \left(\frac{\gamma}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\gamma u^2}$$

Kalkula dezagun γ konstantearen balioa, horretarako gogora gaitzen askatasun-gradu bakoitzari dagokion energia zinetikoa $\frac{1}{2} kt$ dela.

Batezbesteko balioaren teorema zera dio: x aldagai baten balioa x eta $x+dx$ tartean egoteko dagoen probabilitatea $p(x) \cdot dx$ bada, orduan $g(x)$ -en, edozein x aldagairen funtzioaren batezbesteko balioa hau da:

$$\overline{g(x)} = \int_{-\infty}^{\infty} p(x) \cdot g(x) dx$$

Erabil dezagun hau askatasun-gradu bati dagokion batezbesteko energia mekanikoa kalkulatzeko:

$$\left(\overline{\frac{1}{2} mu^2} \right) = \frac{1}{2} kt = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\gamma}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\gamma u^2} \left(\frac{1}{2} mu^2 \right) du$$

edo

$$\frac{kT}{m} \pi^{\frac{1}{2}} = \gamma^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma u^2} u^2 du$$

Integral hori $\frac{\pi^{1/2}}{2\gamma^{3/2}}$ da. Beraz,

$$\gamma = \frac{m}{2 kt}$$

Guzti hau dela eta, $f(u)$ dentsitate-funtzioa honela idatz daiteke:

$$f(u) = \left(\frac{m}{2 \pi kt} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-mu^2/2kt} \quad (4.20)$$

Abiadura molekular baten osagai bati dagokion dentsitate-funtzio hau eta probabilitatearen teoriaren " $\rho(x)$ dentsitate normalaren funtzioa", askotan "dentsitate-funtzio gaussiarra" deitutakoa, oso erlazionaturik daude. Azkeneko funtzio hau honela definitzen da:

$$\rho(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} e^{-x^2/2} \quad (4.21)$$

Beraz, $x^2 = mu^2/kt$ egiten bada:

$$f(u) = \left(\frac{m}{kt} \right)^{\frac{1}{2}} \rho(x) \quad (4.22)$$

izango genuke.

Estatistikan askotan "banaketa normalaren funtzioa" edo "banaketa gaussiarra" erabiltzen da. Funtzio hau honela definitzen da:

$$\phi(x) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^x e^{-y^2/2} dy = \int_{-\infty}^x \rho(y) dy. \quad (4.23)$$

Dentsitate-funtzioak x eta $x+dx$ tartean unibertso osoaren frakzio bat adierazten digun bitartean, banaketa-funtzioak $-\infty$ eta x tartean dagoen frakzioa adierazten digu. $\rho(x)$ nahiz $\phi(x)$ taulatuta daude eta edozein Estatistika-liburuan aurki daitezke.

4.6.irudian $\rho(x)$ eta $\phi(x)$ funtzioak adierazten dira $\rho(x)$ grafikak eta x ardatzak mugatzen duten azalera, unitatea da; hots:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx = 1 = \phi(\infty)$$

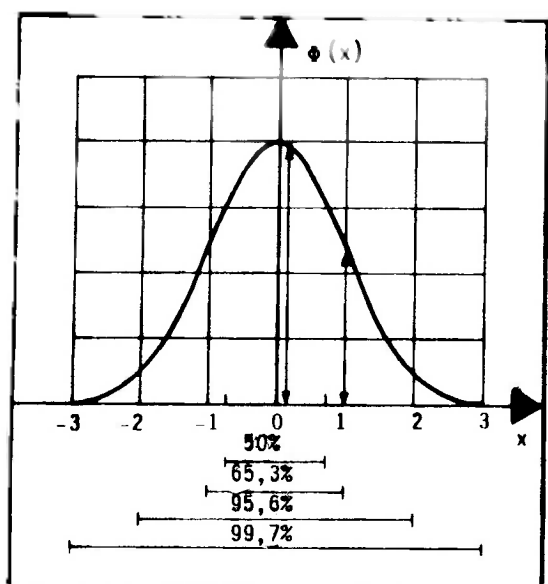
eta

$$\int_{-\infty}^0 \rho(x) dx = \frac{1}{2} = \phi(0)$$

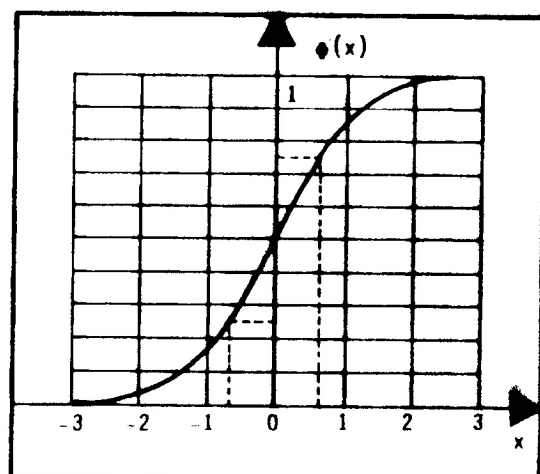
Batzutan, x aldagaia normalizatuta erabili beharrean $z = x/h$ beste aldagai berri bat erabiltzen da. Hemen, z "desbidazioa" da. Abiadur-banaketa baten kasuan, adibidez, $z \equiv u = (kT/m)^{\frac{1}{2}} x$ da, beraz, $h = (m/kt)^{\frac{1}{2}}$ izango da. Orduan batezbesteko desbidazioa,

$$\bar{z} = \frac{1}{h \sqrt{\pi}} = \left[\frac{kt}{m\pi} \right]^{\frac{1}{2}}$$

dela erraz frogatu daiteke.



a) Dentsitate-funtzio normala



b) Banaketa-funtzio normala

4.6. Irudia.

4.13.- **ABIADURA DIMENTSION BAKARREAN.**

Azter dezagun (4.20)ekuazioak ematen digun dimentsio bakarreko dentsitate-funtzioa. Kalkula dezagun, adibidez, zenbatekoa den 300 K-tan dagoen nitrogeno-molekula baten abiaduraren osagaia 999,5 eta 1000,5 m/s tartean egon dadinaren probabilitatea.

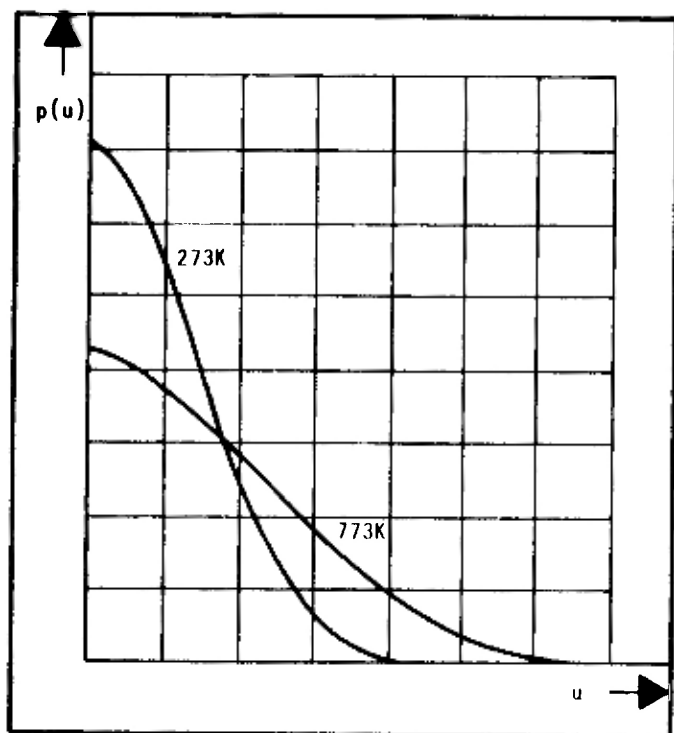
$$du \approx \Delta u = 1 \text{ m/s} \quad \text{hartuko dugu.}$$

N_0 molekula-kopuru oso handi batetan u eta $u+du$ tartean abiaduraren osagaia duen dN/n_0 molekulen frakzioa $f(u) \cdot du$ da. Beraz:

$$f(u) \cdot \Delta u = \left[\frac{28 \cdot 10^{-3}}{2 \pi \cdot 8,317 \cdot 300} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{-28 \cdot 10^{-3} \cdot 10^6}{2 \cdot 8,317 \cdot 300} \right] = 4,84 \cdot 10^{-6}$$

Oharra: m/kt erabili beharrean M/RT erabili dugu, hemen M nitrogeno-mol baten masa da eta R moletarako gasen konstantea.

Beraz, milioi bat molekuletatik ia bost molekulek bakarrik izango dute esandako abiaduraren osagaia.



4.7. Irudia: Nitrogenoaren dimentsio baka-rreko abiadur-banaketa bi ten-peraturatan.

4.7. irudian, 273 K-tako eta 773 K-tako nitroge-noaren dimentsio baka-rreko abiadur-banake-ta marraztu da. Abiadu-raren osagaia duen molekulen frakzioa txi-kiagoa egiten da abia-dura handiagoa izan ala. Hasiera batetan txikiagotze hori nahiko apala da, baina gero askoz arinagoa bihur-tzen da. (4.20) ekuazioa eta kurbak aztertu ondoren, $\frac{1}{2} mu^2 < kt$ de-nean u abiadurako molekulen frakzioaren txikiagotzea motelduz doala ikusten dugu. Al-

diz, $\frac{1}{2} mu^2 = 10kt$ denean, adibidez, frakzioa e^{-10} -raino jaitsi da; hots, $\frac{1}{2} mu^2 = kt$ zenean baino $5 \cdot 10^{-5}$ aldiz txikiagoa da. Beraz, askatasun-gra-du bakoitzean, kt baino askoz handiagoa den energia zinetikoko mo-lekulen kopurua oso frakzio txikia izan daiteke.

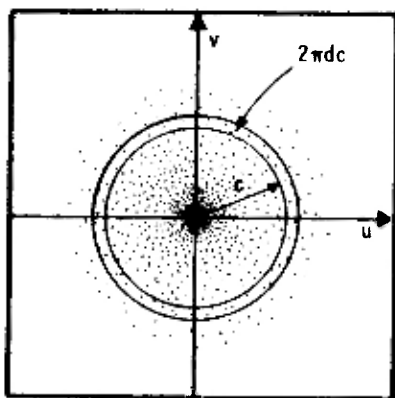
4.14.- **ABIADURA BI DIMENTSIOTAN.**

Dimentsio bakarreko gas bat kontsideratu beharrean;hots, translazioaren askatasun-gradu bat, kontsidera dezagun orain gas bidimentsioduna. Molekula batek u balio berezi bat izan dezanaren probabilitatea, beste v osagaiarekiko zeharo independentea da. Beraz, alde batetik u eta $u+du$ eta bestetik v eta $v+dv$ tartetean batera dau den molekulen probabilitatea, probabilitate bakoitzaren biderkadura izango da:

$$f(u).f(v).du.dv = \frac{m}{2\pi kt} \exp \left[\frac{-m(u^2+v^2)}{2kt} \right] du.dv \quad (4.24)$$

Mota honetan banaketak 4.8.irudian ikusten den bezala adieraz daitezke. Bertan u eta v ardatzetako erreferentzi sistema bat marraztu du. u - v planoko edozein puntu batek u eta v -ren bate-

rako abiadura adierazten digu. Dauden puntuen dentsitateak u eta v -ren balioak batera gertatze ko duten maiztasuna adierazten digu.



4.8.Irudia: Abiadura bidimentsionalaren banaketa.

Grafika diana baten antzerakoa da, tiratzaile on batek diana horren zentrura tiroak botako balitu bezala. Molekulen kasuan u edo v abiaduraren osagai bakoitzak zentrura apuntatzen du. Agertzen den banaketak emaitzaren laburpen estatistikoa adierazten digu.

Tiratzailea iaioagoa izan ala, bere tiroak dianaren zentruaren hurbilago joko dute. Molekulen kasuan tiratzailearen iaioetasuna gasaren hoztasunarekin aldera daiteke. Abiadura baten osagai bat zeroren hurbilgoa egotearen probabilitatea handiagoa da tenperatura apala-

goa izan ala. u eta v osagai indibidualak kontsideratu beharrean c abiadura osoa kontsideratuko bagenu ($c=u^2+v^2$), bere balio probabileena zero ez dela argi dago. Honen arrazoia zera da: u eta v -tik c bat ateratzeko dauden erak c -rekin proportzionalki ugariagoak diren bitartean, hasiera batean u eta v edozein balio baten probabilitatearen txikiagotzea abiadurarekin, proportzionalki baino apalagoak doa. 4.8.irudia ikusiz eta c -ren banaketa, bere direkzioa edozein izanik, atera dezakegula dirudi, horretarako c eta $c+dc$ eraztun-gainazala integratu egin beharko genuke; hots, $2\pi c \cdot dc$. Orduan frakzioa hau da:

$$\frac{dN}{N_0} = f(c) \cdot dc = \frac{m}{kt} \exp \left[\frac{-mc^2}{2kt} \right] c dc \quad (4.25)$$

4.15.- ABIADURA HIRU DIMENTSOTAN.

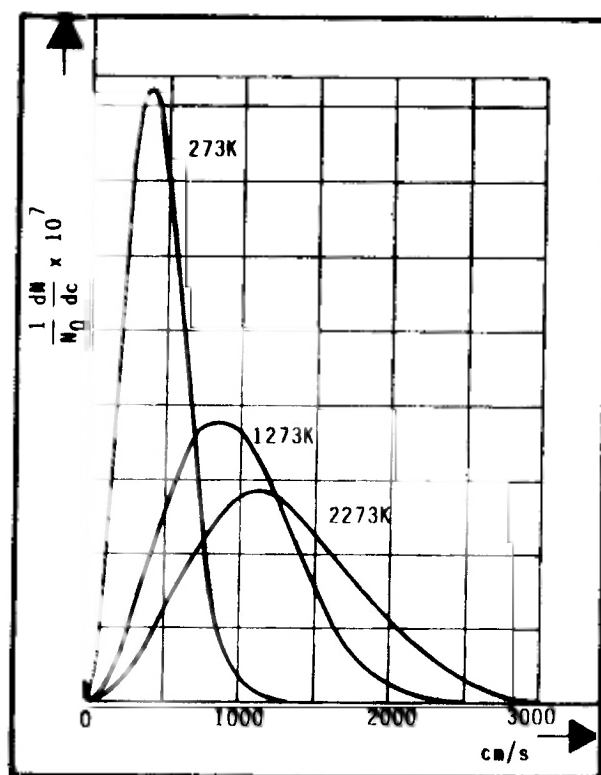
Orain abiaduraren dentsitate-funtzioa hiru dimentsiotan lor dezakegu. Osagaiak u eta $u+du$, v eta $v+dv$, w eta $w+dw$ tarteetan batera dituen abiaduraren frakzioa hau da:

$$\frac{dN}{N_0} = \left[\frac{m}{2\pi kt} \right]^{3/2} \exp \left[\frac{-m \cdot (u^2 + v^2 + w^2)}{2kt} \right] du \cdot dv \cdot dw \quad (4.26)$$

Guk c eta $c+dc$ tarteko abiadura duten molekula-frakzioa lortu nahi dugu (hemen $c = u^2 + v^2 + w^2$ izango da eta direkzioa edozein bat izan daiteke). Molekula hauek jatorrian zentratua, c erradioko eta dc lodierako geruza esferiko batetan dauden puntuen bidez adierazita datoz. Geruza horren bolumena $4\pi c^2 dc$ da; beraz, lortu nahi genuen dentsitate-funtzioa hau da:

$$\frac{dN}{N_0} = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kt} \right]^{3/2} \exp \left[\frac{-mc^2}{2kt} \right] c^2 dc \quad (4.27)$$

Eta hau da 1860.urtean Maxwell-ek lortu zuen emaitza.



4.9.irudian zenbait tenperaturan (4.27)ekuazioa adierazten da. Kurba zabalagoa eta kamutsagoa bilakatzen da tenperatura handiagoa izan ala, orduan batezbesteko abiadura handiagoa da eta beraren inguruan banaketa zabalagoa egiten da.

Orain c batezbesteko abiadura molekularra kalkula dezakegu. (4.27) eta (4.19) ekuazioak erabiliz, zera daukagu:

4.9.Irudia.

$$\bar{c} = \int_0^{\infty} f(c) \cdot c \cdot dc = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kt} \right]^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-mc^2/2kt} c^3 dc$$

Integral horren balioa aurkitzeko zera daukagu:

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^3 dx = \frac{1}{2a^2}$$

Orduan, ordezkatzuz:

$$\bar{c} = \left[\frac{8 \, k t}{\pi \, m} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.28)$$

Era berean, batezbesteko energia zinetikoa hauxe da:

$$\left(\overline{\frac{1}{2} m c^2} \right) = \frac{m}{2} \int_0^{\infty} f(c) \cdot c^2 \, dc = 2 \pi m \left[\frac{m}{2 \pi k t} \right]^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-m c^2 / 2 k t} c^4 \, dc$$

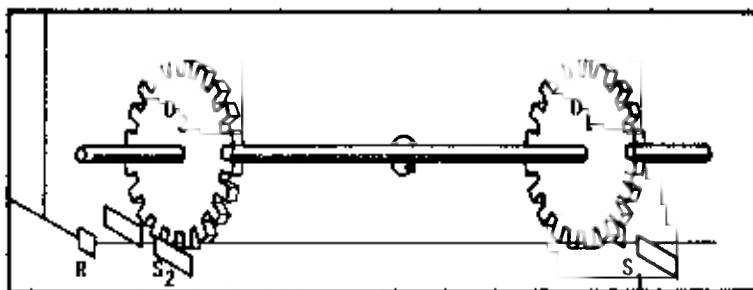
eta

$$\int_0^{\infty} e^{-a x^2} \cdot x^4 \, dx = \frac{3 \pi^{1/2}}{8 a^{5/2}} \quad \text{denez gero:}$$

$$\left(\overline{\frac{1}{2} m c^2} \right) = \frac{3}{2} k t \quad (4.29)$$

4.16.- ABIADURAREN AZTERKETA EXPERIMENTALA.

Abiadura molekularren Maxwell-en ekuazioa egiaztatzeko zenbait experimentu asmatu izan da. 4.10.irudian horietako baten oinarria agertzen da. Gas baten molekula-sorta batek S_1 eta S_2 zirri



4.10.Irudia: Molekula-sortak banatuko tresna.

kituetatik barrena joan behar du, zirnikitu tartean D_1 eta D_2 ardatz kide diren bi gurpil ortzadunak ditugu. Gurpil hauek ardatzaren inguruan bira egin dezakete. Molekula bat D_1 gurpilaren ortzatarte batetik pasatzen bada, D_2 gurpiletik pasatzeko bi gurpilen arteko d distantzia betetzeko behar duen denboraren multiplo oso bat izan behar du; orduan molekulak D_2 gurpileraino iristerakoan beste ortzatarte bat aurkituko du.

Molekulak $S_1 S_2$ direkzioan duen abiadura v bada, eta gurpilen abiadura angeluarra ω , erradioa r eta gurpil bakoitzak b ortz baditu:

$$\frac{d}{v} = n \frac{2\pi r}{b} \cdot \frac{1}{r\omega}$$

edo

$$v = \frac{db\omega}{2\pi n}$$

Detektore baten bidez, pasatzen den sortaren intentsitatea neur daiteke tresna hau "abiaduraren aztergailu" bat da. Honelako experimentuen bidez lortutako abiadur banaketak Maxwell-en ekuazioa rekin ados daude, errore experimentalak kontutan hartuta noski, Maxwell-en ereduaren egokitasuna frogatzen duena.

ARIKETAK.

- 4.1.- Argon eta krypton gasen irakite-puntu normalean, lurrinen densitatea berdina da. Bi gasen abiadura molekularren batezbesteko erro koadratikoa konparatu.
- 4.2.- Gas baten beheko abiadura desberdinak goranzkako ordenean ipini; molekulen abiadura probableena, abiaduraren batezbesteko erro koadratikoa eta batezbesteko abiadura.
- 4.3.- 25°C-tan zein da gas idealaren molekula baten translaziozko batezbesteko energia zinetikoa?. Eta molekula bat izan beharrean mol bat bada?.
- 4.4.- 25°C-tan Argon eta Neonaren arteko batezbesteko abiadura koadratikoen erlazioa adierazi. (Gasak idealtzat jo).
- 4.5.- Gas bidimentsional baten kasuan abiadur-banaketaren ekuazioa ondorengo hau da:

$$\frac{dn_c}{N} = \left[\frac{m}{2\pi kT} \right] 2\pi e^{-mc^2/2kT} c dc$$

emandako E balio bat baino handiago edo berdina den $\frac{mc^2}{2}$ energia zinetikoa izateko gas-molekula batek duen probabilitatea adierazi. (Probabilitatea T, K eta E-ren funtzio bezala eman).

- 4.6.- T tenperaturan dauden gas baten molekulek duten energia probableena adierazi.
- 4.7.- 300 K-tan dagoen oxigeno-molekula baten abiadura probableena eta abiaduraren batezbesteko erro koadratikoa kalkulatu. Hidrogenoari dagozkion datoekin konparatu.

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-\beta x^2} dx = \frac{1}{2} \beta^{-2}$$

4.8.- Metano-molekula baten eta karbono(IV) oxidozko molekula baten batezbesteko abiadura konparatu.

5.- ENERGIA ETA TERMODINAMIKAREN LEHEN LEGEA: TERMOKIMIKA.

- 5.1.- ZENBAIT OINARRIZKO KONTZEPTU.
- 5.2.- LANA ETA BEROA.
- 5.3.- EXPANTSIO-LANA.
- 5.4.- KONPRESIO-LANA.
- 5.5.- LAN-KANTITATE MAXIMO ETA MINIMOA.
- 5.6.- TRANSFORMAZIO ITZULGARRI ETA ITZULEZINAK.
- 5.7.- ENERGIA ETA TERMODINAMIKAREN LEHEN LEGEA.
- 5.8.- ENERGIAREN PROPIETATEAK.
- 5.9.- SISTEMAREN EZAUGARRIEN ALDAKETAK ETA ENERGI ALDAKETAK.
- 5.10.- BOLUMEN KONSTANTEPEKO EGOERA-ALDAKETAK.
- 5.11.- $(\partial E / \partial V)_T$ -REN NEURKETA: JOULE-REN SAIOA.
- 5.12.- PRESIO KONSTANTEPEKO EGOERA-ALDAKETA.
- 5.13.- C_p ETA C_v ARTEKO ERLAZIOA.
- 5.14.- $(\partial H / \partial p)_T$ -REN NEURKETA: JOULE-THOMSON-EN SAIOA.
- 5.15.- EGOERA-ALDAKETA ADIABATIKOA.

5.1.- ZENBAIT OINARRIZKO KONTZEPTU.

Edozein gai berri bat ikasten hasi behar denean, eta zientzien kasuan batez ere, beharrezkoa izaten da gai edo zientzia horrek erabiltzen duen terminologiaren esanahia ezagutzea. Termodinamika ez da lege orokor honetatik desbideratzen eta beraz beraren azterketa sakonean murgildu baino lehenago zenbait kontzeptu eta definizio argitu beharra dago. J.A. Beatlie-k "Lectures on Elementary Chemical Thermodynamics" delako liburuan ematen dituen definizio argi eta zehatzak emango dira.

- * Sistema, muga, kanpo-ingurunea. Termodinamikoki, ikertzen ari den unibertsoaren zatia da sistema.
- * Sistema toki jakin batean kokaturik dago eta mugak unibertsoetik, kanpo-ingurunetik, banantzen du.
- * Sistema bat isolatua da mugak, kanpo-ingurunearekin izan ditzakeen harremanak ekiditen dituenean. Sistema isolatuak ez du eraginik kanpo-ingurunean.
- * Sistema irekia da mugak masa-garraioa uzten duenean eta itxia muga-garraiorik uzten ez duenean.
- * Sistemaren ezaugarriak. Sistemaren propietateak zentzuez edo ikerketarako metodo experimental egokiez nabaritzen diren ezaugarri fisikoak dira. Bi motatako ezaugarriak daude (1) neurrezinak, hala nola, sistema osatzen duten substantziak eta berauen egoera fisikoa eta (2) neurgarriak, presioa eta bolumena esatebaterako. Azken hauei zenbakizko balio bat ematea posible da.
- * Sistemaren egoera. Sistemaren ezaugarri bakoitzak balio jakina duenean sistema egoera definituan dagoela esaten da. Ikerketa experimentalean edo antzeko sistemetan oinarritu behar da, sistemarentzat zein ezaugarri kontsideratu behar diren ezagutzeko sistema zehazki eta egokiro definituta jo dezagun.

- * Egoera-aldaketa, ibilbidea, zikloa, prozesua. Hasierako baldintza jakin batzutatik azken-baldintza jakin batzutaraino egoera-aldaketa bat eragin diezaiogun sistemari.
- * Egoera-aldaketa guztiz definituta dago hasierako eta azken egoera ematen direnean.
- * Egoera-aldaketaren ibilbidea adierazteko hasierako egoera, sistemak sekuentzialki hartzen dituen egoera artekariak eta azken egoera eman behar da.
- * Prozesua egoera-aldaketa lortzeko erabili den langintza da. Prozesua adierazteko hurrengo puntuak, oro ala batzuk, finkatu behar dira: (1) muga; (2) egoera-aldaketa, ibilbidea edo prozesuaren urrats bakoitzean gertatutakoa, eta (3) kanpo-inguruan sortutako eragina prozesuan zehar.
- * Suposa dezagun egoera-aldaketa jasaten ari den sistema hasierako egoerara itzultzen dela. Ibilbideari ziklo eta prozesuari prozesu zikliko deritze.
- * Egoera-aldagaiak balio definitua du sistemaren egoera ematen direnean.

Irakurleak ez beza pentsa kontzeptuok hemen adierazi diren bezain sinple direnik. Ikasketa sakonak hauen ~~zailtasunaz~~ ^{zailtasunaz} jabetuko du zihurki.

5.2.- **LANA ETA BEROA.**

Lanaren eta beroaren kontzeptuak oso garrantzitsuak dira Termodinamikaren baitan eta derrigorrezkoa da hauen ulermen zehatza. Lanak esanahi mugatuagoa du Termodinamikan fisika orokorrean

baino eta bero hitzaren erabilpena ez da eguneroko hizkuntz arrunteko berbera. Ikus ditzagun J.A.Bealtie-k emandako definizioak.

* Lana. Termodinamikaren baitan egoera-aldaketa batean, sistemaren mugetan zehar isurtzen den edozein kantitateri lana deritzo. Lan hau kanpo-ingurunean gorputz bat altxatzeko erabil daiteke.

Definizio honi buruz zenbait puntu aipatuko ditugu:

- 1.- Lana sistemaren mugan agertzen da soilik.
- 2.- Lana egoera-aldaketan azaltzen da bakarrik.
- 3.- Lana kanpo-ingurunean eragiten den efektuaz nabaritzen da.
- 4.- Lan-kantitatea mgz da m altxatutako masa, g eremu grabitazionalaren azelerazioa eta z gorputzak lortutako altuera izanik.
- 5.- Lana kantitate algebraikoa da; positiboa altxatzen bada (h positiboa da); kasu honetan lana kanpo-ingurunean eman dela edo kanpo-ingurunerantz isuri dela esaten da. Lana negatiboa da gorputza jaisten bada (h negatiboa da), kasu honetan lana kanpo-ingurunean deuseztatu dela edo kanpo-ingurunetik isuri dela esaten da.

* Beroa. Bi sistemen bero-oreka adierazteko sistema beroenetik hotzenera Q bero-kantitatea isurtzen dela esan genuen.

Termodinamikaren baitan egoera-aldaketa batean sistemaren eta kanpo-ingurunearen arteko tenperatur diferentziaren ondorioz, tenperatura altueneko puntutik tenperatura baxuenekora eta sistemaren mugan zehar isurtzen den kantitateari beroa esaten zaio.

Zera azpimarratu behar da:

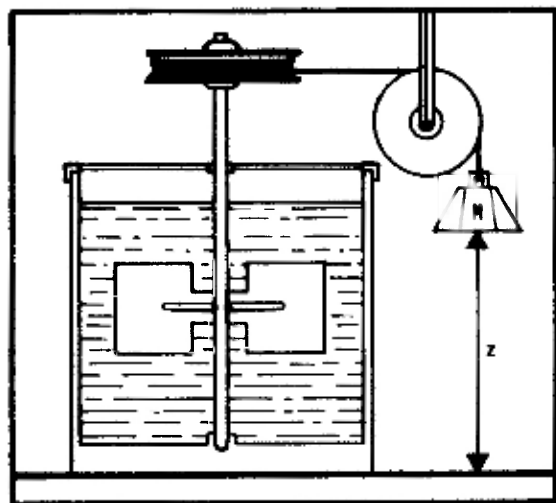
- 1.- Beroa sistemaren mugan agertzen da soilik.
- 2.- Beroa egoera-aldaketetan ematen da bakarrik.

- 3.- Bero-kantitatea zera da; temperatura gradu batean igotzen duen kanpo-ingurune-ko urrezko gramo-kopurua tenperatura jakin batetik abiatuz eta presio jakin batenpean.
- 4.- Beroa kantitatea algebraikoa da: positiboa bada kanpo-ingurune-ko ur-masa bat hozten da; kasu honetan beroa kanpo-ingurunetik isurtzen ari da. Beroa negatiboa bada kanpo-ingurune-ko ur-masa bat berotzen da, orduan, beroa kanpo-ingurunerantz isurtzen da.

Beroaren eta lanaren definizio hauetan oso garrantzitsua da kanpo-ingurunean zer gertatzen den ezagutzea berorik edo lanik ematen den jakiteko. Hurrengo adibideak lana eta beroaren arteko desberdintasuna ematen digu.

Demagun ontzi ireki batetan 10 g ur likido atmosfera baten presiopean dugula. Hasiera batetan ura 25°C -tan dago, beraz hasierako egoera $p = 1 \text{ atm}$, $t = 25^{\circ}\text{C}$ da. 90°C -tan dagoen 100 g urretan murgiltzen da sistema. Sistema 100 g urrekin hauen tenperatura 89°C izan arte mantentzen da kontaktuan, ondoren sistema banantzen da. Orduan, kanpo-ingurunetik 100 bero-unitate isuri direla esaten dugu, 100 g urak 1°C -ko tenperatur beherapena izan bait dute. Bu-kaerako egoera $p = 1 \text{ atm}$, $t = 35^{\circ}\text{C}$ da.

Demagun, orain, sistema berbera 10 g, $p = 1 \text{ atm}$, $t = 25^{\circ}\text{C}$. Murgil dezagun erortzen ari den pisu baten eraginez biratzen ari den gurgil paratxodun bat (5.1.irudia). Erortzen ari den pisua-



5.1. Irudia.

ren masa eta ibiltzen duen altuera egokiro aukeratu ondoren uraren tenperatura 35°C da. Sistemaren egoera-aldaketa aurreko saioaren berdina da. Kasu honetan ez da bero-isurketarik eman lan-isurketa baizik, masa bat kanpo-ingurunean jaitsi bait da.

Egoera-aldaketa ematen ari zen bitartean tresneria begiratu izan ez bagenu ezin esan genezakeen bero- ala lan-isurketarik gertatu den. Sistemaren tenperatura altuagoa zela bukaeran hasieran baino esan genezakeen soilik. Honek sistemaren **energia** handitu dela adierazten du. Bestalde, kanpo-ingurunea azter bageneza lehen eta gero, ur-masa hotza ala beroa eta pisua goian ala behean arkituko genukeen. Kanpo-ingurunearen behaketa honen ondorioz isuri den beroa eta lana berehala jakin daitezke.

Argi gera bedi, sistema beroago egotean, hau da tenperatura altuagoa izateak, transformakuntza baten ondoren ez duela esan nahi "**bero**" gehiago duenik "**lan**" gehiago izan bait dezake. Sistema ez du ez "**berorik**" ez "**hotzik**".

5.1. Irudian azaldutako saioa beroaren baliokide mekanikoari buruzko Joule-ren saio tipikoa da. Saio honek Rumford-ek lehenago egindako beste batzurekin batera, kalorikoaren teoria deuseztatzeko oinarria jarri zuen. Beroa eta energia mekanikoaren baliokide

JOULE, James Prescott

Fisikari ingelesa. (Salford 1818- -Cheshire 1889). Beroa eta lanaren artean dagoen baliokidetasunaren printzipioa eman zuen: bere izena daraman legea hain zuzen. Kanpoko lanik gabeko gasen expantsioa ikertu zuen. Gas perfektuen barne-energiaren arazoa ere bai. Joule-ren legeak izenez ezagutzen direnak aurkitu zituen.

direla adierazten da. Gaur egun, oraindik, saio hau azaltzerakoan "**lana bero bihurtzen da**" esaten da.

Terminoaren definizio berriaren arabera Joule-ren saioan ez dago berorik. Joule-ren obserbazioak azaltzeko momentuan, lanaren deuseztaketak kanpo-ingurunean sistemaren tenperatur igokuntza sor-

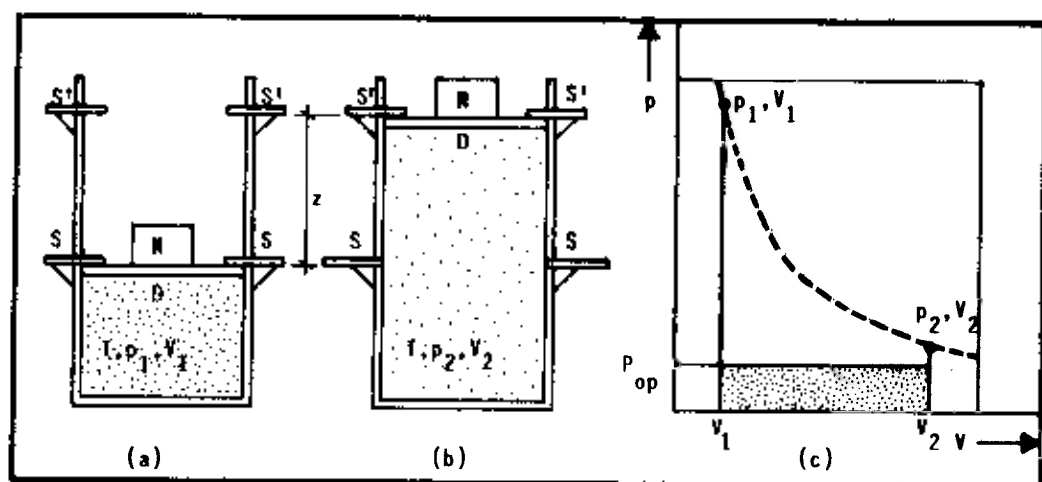
tzen duela esaten da, edo, kanpo-ingurunean egindako lana sistema-ren energia termikoan bihurtzen dela.

Azaldutako bi saiok egoera-aldaketa suposatzen dute, bero eta lanaren eragin desberdinen ondorioz. Bero- eta lan-kantitateek prozesuaz dependatzen dute eta, beraz, ibilbideaz. Beroari eta lanari ibilbide-funtzio deritze.

5.3.- **EXPANTSIO-LANA.**

Presioaren eraginez sistema batek bolumena aldatzen badu kanpo-ingurunean lana gertatuko da. Expantsio-lan hau ia egoera praktikoko guztietan ematen da. Sistema ondorengo hau da: zilindro batean D pistoi batez zapaldurik dagoen gasa; 5.2.a.irudia. Pistoiaren pisua arbuia garritzat ematen da eta marraskadurarik gabe mugitzen dela suposatzen da. Egoera-aldaketan zehar sistemaren tenperatura konstante mantentzen dadin zilindroa termostato batean murgiltzen da. Kontrakorik esaten ez den bitartean zilindroei buruzko saioretan pistoi gainean beherantz bultzatzen duen aire-presiorik ez dagoela suposatzen da.

Hasierako egoerak gasaren presioa jasaten duten S topeak jartzen dira D pistoia eusteko S' bigarren topeak besteak kentzen direnean pistoia eusteko erabiltzen dira. Sistemaren hasierako egoera T, p_1, V_1 da. Pistoiaren gainean M masa txikia jar dezagun. M masak S topeak kentzerakoan pistoia S' toperaino heltzeko gai izan dadin bezain txikia izan behar du. Azken egoera T, p_2, V_2 da; 5.2.b.irudia. Zilindroaren barne-ormek eta pistoiak sistemaren muga ematen digute. Aldaketan zehar muga expanditu egiten da V_2 bolumen handiagoa gordetzeko. Transformazio honetan lana ekoiztu da kanpo-ingurunean M masa z distantziara igo denez Mg indar grabitazionalaren aurka indarra eginez. Ekoiztu den lan-kantitatea ondorengo hau xe da:



5.2. Irudia.

$$W = Mgz \quad (5.1)$$

Pistoiaren gainazala A bada pistoiaren gainean beherantz eragiten duen presioa $P_{op} = Mg/A$ da. Honek pistoiaren higiduraren aurka jokatu du. Honen ondorioz $P_{op} \cdot A = Mg$. Balio hau (5-1) ekuazioan erabiliz zera daukagu:

$$W = P_{op} Az$$

Baina Az mugak gorde duen bolumen gehigarria denez, $Az = V_2 - V_1 = \Delta V$ eta honela:

$$W = P_{op} (V_2 - V_1) \quad (5.2)$$

Egoera-aldaketan ekoiztutako lana, (5.2)ekuazioa hain zuzen, 5.2.c.irudian irudikatuta dago p/V diagraman ilundutako area da. Makur ez-jarraia gasaren isoterma da, zeinetan hasierako eta azken balioak adierazi bait dira. Jakina da M masak edozein balio har dezakeela zero eta pistoia S' topera heltzen utziko duen muga maximoaren artean.

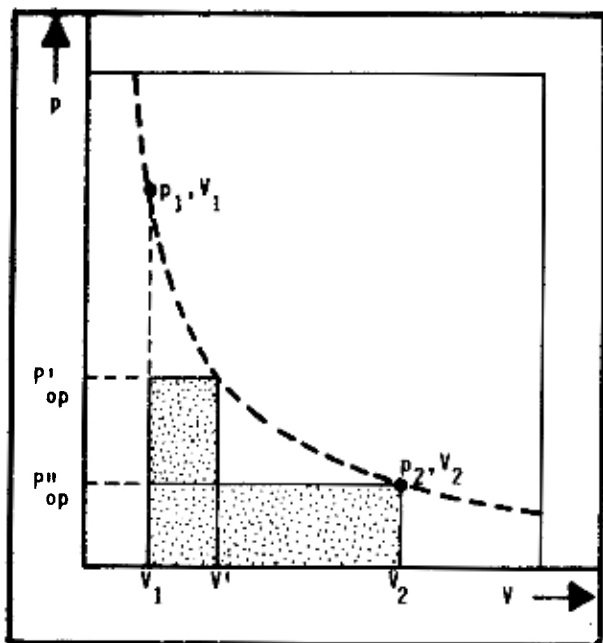
Honen ondorioz P_{op} presioak edozein balio har dezake $0 \leq P_{op} \leq p_2$ tartean eta lan-kantitatea zero eta muga maximo baten artean egongo da. Lana ibilbide-funtzio da.

$P_{op} = Mg/A$ beti positiboa denez ΔV -k mugatuko du w -ren zeinua. Expantsioan, bolumena handitzen denea $\Delta V+$ eta $w+$. Konpretsioan bolumena txikitzen denez $\Delta V-$ eta $w-$.

Egin den planteamenduaren arabera P_{op} egoera-aldaketan konstante mantentzen direnean bakarrik da (5.2)ekuazioa zuzena. Erraz da beste bide korapilotsuago batzuk asmatzea expantsioa aurre-ra eramateko. Suposa dezagun lehendabizi masa handi bat jartzen dela pistoiaren gainean eta expantsioa V_1 -tik V' -ra ematen dela. Ondoren, beste masa txikiago bat jarriko dugu expantsioa V' -tik V_2 -ra emanik. Bi urratseko expantsio honetan (5-2)ekuazioa urrats bakoitzari aplikatzen diogu. Kasu bakoitzean P_{op} desberdina dela kontutan hartuta. Ekoizten den lan osoa behekoa da.

$$W = W_{1.urratsa} + W_{2.urratsa} = P'_{op} (V' - V_1) + P''_{op} (V_2 - V')$$

5.3.irudian ilundutako areak bi urratson lana ematen du $P''_{op} = p_2$ denean.



5.3.Irudia: Bi urratsetan emandako expantsioak ekoiztutako lana.

$$W = P_{op} (V' - V_1) + P''_{op} (V_2 - V')$$

5.2. eta 5.3.irudiak gonbaratzen badira egoera-aldaketa berdinerako bi urratsetako expantsioak urrats bakarrekoak baino lan gehiago ematen duela ikusten da. Beroa neurtu izan baledi bi ibilbi-deei bero-kantitate desberdinak dagozkiela ikus zitekeen.

Anitz urratsetako expantsioak ekoiztutako lana urrats bakoitzean sortutako bero-kantitateen batura da. Bolumena dV kantitate infinitesimala handitzen denean P_{op} presioa konstante mantentzen bada lan-kantitatea beheko formulaz emanda etorriko da:

$$\delta W = P_{op} dV \quad (5.3)$$

V_1 -tik V_2 -ra ekoiztu den expantsio-lana hurrengo integralak ematen du. Ekuazio hau guztiz orokorra da.

$$W = \int_1^2 \delta W = \int_1^2 P_{op} dV \quad (5.4)$$

P_{op} presioa bolumenaren funtzio bezala ezagutuz gero berehalakoa da lanaren ezaguera.

5.4.- **KONPRESIO-LANA.**

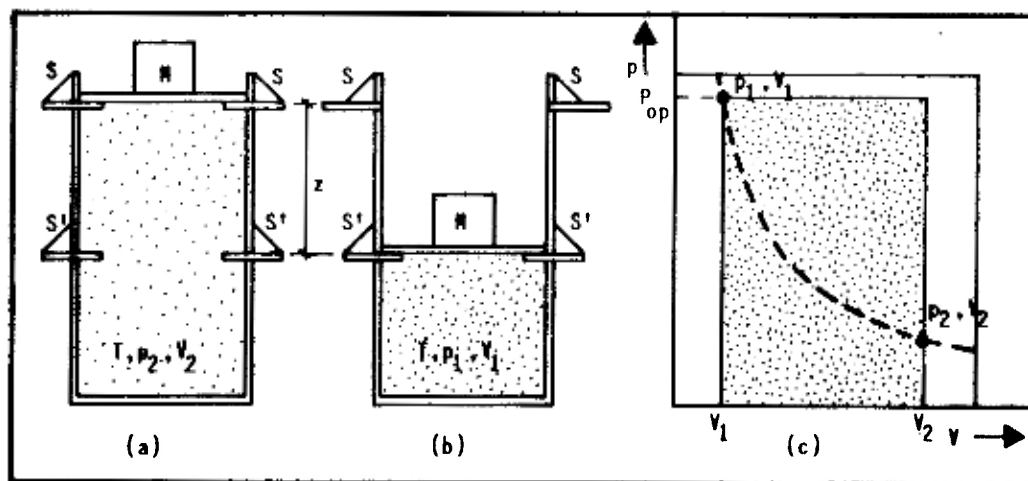
Konpresioan deuseztatutako lana kalkulatzeko expantsioz ekoiztutako lana kalkulatzeko erabiltzen den ekuazio berbera erabiltzen da. Konpresioan azken bolumena hasierakoa baino txikiagoa da, beraz, urrats bakoitzean ΔV negatiboa da eta honen ondorioz deuseztatutako lan osoa negatiboa da.

Expantsio-lana eta konpresio-lanak gonbaratzen baditugu ez da zeinu-aldaketa hutsa ematen; gasa konprimatzeko pistoiaren gainean jartzen diren pisuak expentsioan jartzen direnak baino handiagoak dira. Honexegatik gas baten konpresioak expantsioak ekoiztutako baino lan gehiago kontsumitzen du.

Gasaren konpresioa ikertzeko lehenago erabili dugun sistema berbera erabiliko dugu; T tenperatura duen gasa. Kasu honetan hasierako egoera T, P_2, V_2 izango da eta azken egoera T, P_1, V_1 . Beheko topeak pistoia gelditzen dute hau erortzean. 5.4.irudian konpresioa gerta dadin jarri behar dugun M masak P_{op} presioa gutxienez p_1 bezain handia egin behar duela ikusten da. Masa handiagoa izan daiteke baina txikiagoa ez. M masa $P_{op} = p_1$ egiteko adinekoa hartzen badugu lana 5.4.c.irudiko laukizuzen iluna izango da; zeinu negatiboz, noski.

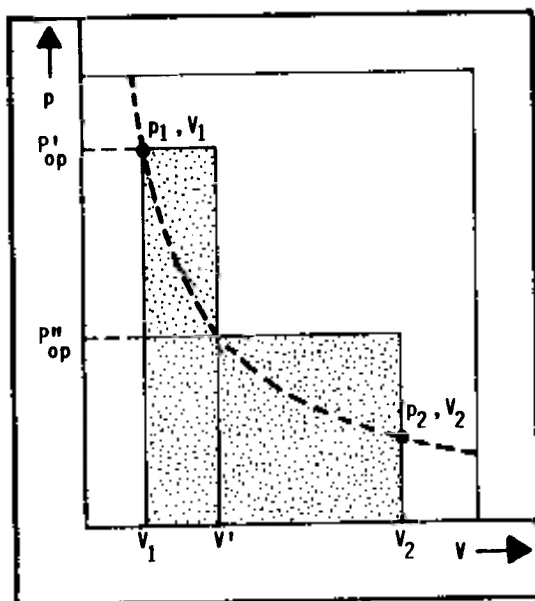
$$W = P_{op} (V_1 - V_2)$$

Konpresioan kontsumitutako lana expantsioak ekoiztutakoa baino handiagoa da. Masa handiagoak erabiliz lan-kantitate handiagoa kontsumitzen da.



5.4.Irudia: Urrats bakarreko konpresioa. a) hasierako egoera, b) azken egoera, c) kontsumitutako lana.

Konpresioa bi urratsetan egiten bada kontsumitutako lana txikiagoa da. 5.5.irudia.



5.5.Irudia.

5.5.- LAN-KANTITATE MAXIMO ETA MINIMOA.

Aurreko galdera batean ikusi ahal izan dugunez bi urratsetan egindako expantsioak lan handiago sortzen du urrats bakarrekoak baino. Honela, masa handiekin hasita eta hauek piskana txikituz, hots hamaika urratsetako expantsioa eginez, askoz lan gehiago ekoizten dela pentsatzea guztiz logikoa da. Burutapen hau zuzena da baina prozedurak badu muga. Pisuek ez dute inoiz konpresioa eman behar expantsioa eman beharrean. Temperatura konstantea bada urrats-kopurua handituz muga jakin batetaraino handituko da lana. Era berean, konpresioaren kasuan goian aipatutakoaren aurkako prozedura erabiliz lana muga jakin batetaraino txikitu egingo da.

Beheko ekuazioak emango digu expantsio-lana.

$$W = \int_{v_h}^{v_a} p_{op} \, dv$$

Integralak balio maximoa izan dezan P_{op} -k balio maximo posiblea izan beharko du urrats bakoitzean. Expantsioa jazoten denez P_{op} -k gasaren p presioa baino txikiago izan beharko du. Honen ondorioz, lan maximoa lortzeko P_{op} -k gasaren presioa baino zati txiki bat txikiago izan beharko du, hau da $P_{op} = p - dp$. Orduan,

$$W_n = \int_{V_h}^{V_a} (p - dp) dV = \int_{V_h}^{V_a} (pdV - dpdV)$$

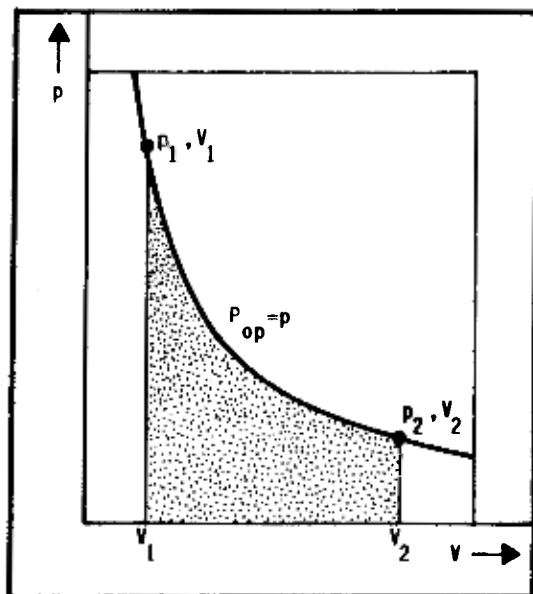
Integralaren bigarren gaia lehenengoa baino maila goreneko infinitesimoa izanik, honen limiteak zerorantz joko du. Honela expantsio-lan maximoa ondorengo hau da:

$$W_n = \int_{V_h}^{V_a} p dV \quad (5.5)$$

Bide berean, konpresiorako lan minimoa kalkula daiteke, P_{op} urrats bakoitzean gasaren presioa baino infinitesimo bat handiago eginik; $P_{op} = P_{op} + dp$. Honek (5.5)ekuaziora garamatza V_h eta V_a hurrenez hurren konpresioaren hasierako eta azken bolumenak izanik.

Gas idealen kasuan ekoiztutako lan maximoa edo kontsumitutako lan minimoa 5.6.irudiko isoterma azpiko ilundutako area da. Egoera-aldaketa isotermikoa bada, berehalakoa da lanaren kalkulaketa (5.5)ekuazioan gas idealen ekuazioa aplikatzen badugu.

$$W_{min,max} = \int_{V_h}^{V_a} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_h}^{V_a} \frac{dV}{V} = nRT \ln \left[\frac{V_a}{V_h} \right] \quad (5.6)$$



5.6. Irudia: $W_{\max}$ edo $W_{\min}$

5.6.- TRANSFORMAZIO ITZULGARRI ETA ITZULEZINAK.

Orain arte erabili dugun sistema berdina kontsidera dezagun, hots, zilindro baten barnean tenperatura konstantean gorderik dagoen gasa. Lehendabizi gasa T_1, p_1, V_1 egoerara zabaldu dezagun, ondoren T_2, p_2, V_2 egoeraraino konprimatzeko. Gasak transformazio ziklikoa jasan du, azkenik hasierako egoerara itzultzen denez. Suposa dezagun zikloa bi prozesuren bidez eramaten dela aurrera eta eman den W_{ziklo} lana kalkula dezagun.

1. Prozesua.– Urrats bakarreko expantsioa, $P_{\text{op}} = p_2$ ondoren urrats bakarreko konpresioa $P_{\text{op}} = p_1$.

(5.4)ekuazioaren arabera ekoiztutako expantsio-lana zerau da,

$$W_{\text{exp}} = p_2 (V_2 - V_1)$$

Konpresio-lana, ordea,

$$W_{kon} = p_1 (V_1 - V_2)$$

Lan osoa bion batura da.

$$W_{zikl.} = p_2 (V_2 - V_1) + p_1 (V_1 - V_2) = (p_2 - p_1) (V_2 - V_1)$$

$V_2 - V_1$ positiboa denez eta $p_2 - p_1$ negatiboa denez, W_{zikl} negatiboa da. Ziklo honetan lana deuseztatu da orokorki. Sistema hasierako egoeraraino itzuli da baina kanpo-ingurunea ez; kanpoan hasiera batetan baino altuera baxuagotara daudeteke zenbait pisu.

II. Prozesua.— Anitz urratsetako expantsioa $P_{op} = p$ izanik; ondoren anitz urratsetako konpresioa $P_{op} = p$ izanik.

(5.5)ekuazioaren arabera expantsioaz ekoiztutako lana zera da

$$W_{exp} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

eta konpresio-lana,

$$W_{kon} = \int_{V_2}^{V_1} p dV$$

Orduan lan osoa, hau da lan ziklikoa, behekoa da:

$$W_{zikl} = \int_{V_1}^{V_2} p dV + \int_{V_2}^{V_1} p dV = \int_{V_1}^{V_2} p dV - \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$$

Transformazioa bigarren metodo honetaz egiterakoan, bai sistema eta bai kanpo-ingurunea hasierako egoerara itzuli dira, lanik ekoiztu ez delako.

Suposa dezagun sistemak egoera artekari espezifikozko sekuentzia apropos baten bidez, egoera-aldaketa bat jasaten duela, ondoren urrats berdinak aurkako zuzenbidean eginez hasierako egoerara itzultzeko. Kanpo-ingurunea hasierako egoerara itzultzen bada, bi zuzenbideekiko transformazioa **itzulgarria** da. Dagokion prozesuari prozesu itzulgarri deritzo. Kanpo-ingurunea hasierako egoerara itzultzen ez bada transformazioa eta prozesua **itzulezinak** dira.

Argi dago, lehenago deskribatutako bigarren prozesua itzulgarria dela eta, lehenengoa, aldiz, itzulezina. Prozesu itzulgarri eta itzulezinek badute beste ezaugarri garrantzitsua. Aurreago aipatutako prozesu itzulezinean, pistoiaren gainean pisua jartzen bada eta topeak kentzen badira pistoia azken egoeraraino disparatzen da. Hau gertatzen ari den une berean gasaren barne-oreka galtzen da, konbekzio-korronteak sortzen dira, tenperatura gorabehera ibiltzen den bitartean. Baldintza berrienpean gasak barne-oreka berrar dezan denbora-tarte bat behar da. Antzeko egoera gertatzen da konpresio itzulezinean. Expantsio itzulgarrian beste jokamolde bat dago; urrats bakoitzean kontrako presioa oreka-presioa baino piska bat txikiagoa da eta bolumena infinitesimala handitzen da soilik. Honen ondorioz prozesu itzulgarri batean sistema oreka-egoeratik kantitate infinitesimal batean desberdintzen da.

Transformazio itzulgarri bat egitea posible ez dela nabari da, denbora-tarte infinitoa behar bait da, bolumen handiketa urrats bakoitzean infinitesimala izan dadin.

Honexegatik prozesu itzulgarriei **prozesu ideal** esaten zaie. Eta ordea, **benetako prozesuak** beti itzulezinak dira. Prozesu itzulgarriak, egin dezakegun lan maximoa ala minimoa adierazten digutela, dira garrantzitsuak. Mugok, sistema batek ekoiz dezakeen lan maximo ala minimoa, adieraziko digute.

Lehenago deskribatutako ziklo isotermikoan ekoiztutako lan osoa negatiboa izan zen, hots, lana deuseztatu zen. Hau da edozein transformazio itzulezinenaren eta, era berean, edozein benetako

transformazio ziklikoaren funtsezko ezaugarria. Edozein sistema tenperatura konstantepean mantentzen bada eta transformazio zikliko itzulezin bat (benetako prozesu bat) jasaten badu, kanpo-ingurunean lan-kantitate jakin bat deuseztatzen da. Esate hau, hain zuzen, termodinamikaren bigarren lege edo hastapena da.

Gorago azaldutako argudioak ikusten baditugu, lortutako ondorioak aukeratutako sistemaz (ziklindro batean isotermikoki dagoen gasa gure kasuan) dependatzen ez dutela eta beraz prozesua orokorra dela esan dezakegu. Esandakoak edozein lan-motarako, hala nola, elektrikoa, magnetikoa e.a., balio du.

5.7.- **ENERGIA ETA TERMODINAMIKAREN LEHEN LEGEA.**

Transformazio zikliko batean ekoiztutako lana zikloaren urrats bakoitzean, ekoiztutako δW lan-kantitate txikien batura da. Era berean, transformazio zikliko batean kanpo-ingurunetik transferitutako beroa zikloaren urrats bakoitzean, transferitutako δQ bero-kantitateen batura izango da. Batura hauek δW eta δQ -ren integral ziklikoez irudikatzen dira:

$$W_{\text{zikl.}} = \oint \delta W, \quad Q_{\text{zikl.}} = \oint \delta Q$$

Generalean, W_{zikl} eta Q_{zikl} ez dira zero izaten; hau ibilbide-funtzioen ezaugarri bat da.

Ziklo batetarako sistemaren egoera-ezaugarriak batutzen baditugu, kendura osoak, integral ziklikoak zero izan behar du, al-diz. Edozein ziklotan sistema hasierako egoerara itzultzen da azkenik, eta edozein egoera-ezaugarriren batura osoak zero izan behar du. Alderantziz, beheko berdintasuna betetzen duen dy bat aurkitzen badugu.

$$\oint dy = 0 \quad (\text{edozein ziklotan}) \quad (5.7)$$

dy diferentziala sistemaren egoera-ezaugarri baten diferentziala da. Hau, hizkuntza fisikoan adierazi dugun teorema matematiko bat besterik ez da. Teorema hau erabiliz eta termodinamikaren lehenengo hastapena aplikatuz sistemaren egoera-ezaugarri berri ezagutuko dugu, **energia** alegia.

Termodinamikaren lehen legea hurrengo saio unibertsalaren ondorioa da. Sistema batek edozein transformazio zikliko jasaten badu, kanpo-ingurunean ekoizten den lana eta kanpo-inguruneari darion beroa berdinak dira. Matematikoki adieraziz,

$$\oint dW = \oint dQ \quad (\text{edozein ziklorentzat}) \quad (5.8)$$

Sistemak ez du aldaketa netorik jasaten zikloan zehar, baina ingurugiroaren baldintzak aldatzen dira, ordea. Kanpo ingurunean, lehenago goian zeuden pisuak behean izango dira, eta era berean, lehenago hotzago zeuden urak beroago izango dira. Edota aldeantzez.

(5.8) birmoldatuz zera dugu:

$$\oint (dQ - dW) = 0 \quad (\text{edozein ziklorentzat}) \quad (5.9)$$

(5.9)ekuazioa egia bada gorago aipatutako teoreman (5.9)-ren integrala sistemaren egoera-ezaugarri baten diferentzia izan dadin eskatzen da. Egoera-ezaugarri honi **energia** (barne-energia) deritzo. (5.9) birmoldatuz eta integratuz lehenengo hastapenaren adierazbide matematikoa lortzen dugu.

$$dE \equiv dQ - dW \quad (5.10)$$

edo

$$\oint dE = 0 \quad (\text{edozein ziklorentzat}) \quad (5.11)$$

Mugan dQ eta dW bero- eta lan-kantitate txikiak agertzen direnean sistemaren energiak dE energi aldaketa jasaten duela adierazten digu (5.10)ekuazioak (5.10)ekuazioa egoera-aldaketa finitu batetarako integratzen badugu. (5.12)ekuazioa lortuko dugu.

$$\int_h^a dE = \int_h^a dQ - \int_h^a dW$$

$$\Delta E = Q - W \quad (5.12)$$

$\Delta E = E_{\text{amaieran}} - E_{\text{hasieran}}$ izanik. Ohar bedi irakurleak energia dE edo ΔE bezala definitu dugula eta honen ondorioz ezin diogula egoera jakin bati energiaren balio absolutu bat atxikitu, baizik eta egoera-aldaketaren energi diferentzia jakin ahal da soilik.

Froga dezagun, orain, edozein egoera-aldaketatan energia gordetzen dela. Kontsidera dezagun unibertsoetik isolaturik baina, haien artean kontaktuan dauden A eta B bi sistemak. Sistema konposatu honetan A sistematzat eta B beronen kanpo-ingurunetzat jo ditzakegu. A-k egoera-aldaketarik jasaten badu B-ri Q bero-kantitate jarriko zaio eta B-rantz W lan-kantitatea isuriko da. (5.12)ekuazioaren arabera A sistemarentzat zera izango dugu:

$$E_{A(\text{amaieran})} = E_{A(\text{hasieran})} + Q - W$$

Aldiz, B sistematzat eta A beronen kanpo-ingurunetzat hartu izan bagenitu, A-ri $-Q$ bero-kantitate zeriokkeen eta A-rantz $-W$ lan-kantitatea isuri zatekeen. B sistemarentzat, orduan, zera dago:

$$E_{B(\text{amaiera})} = E_{B(\text{hasiera})} + (-Q) - (-W)$$

Bi ekuaziok batuz:

$$(E_A + E_B)_{\text{amaiera}} = (E_A + E_B)_{\text{hasiera}}$$

edo,

$$\Delta E_A = -\Delta E_B$$

Bi sistemon energia totala berdina da egoera-aldaketa aurretik eta ondoren; A-ren ΔE_A energi handiketa B-ren, $-\Delta E_B$ energi murrizketak berdintzen du. Sistemaren energia gehi kanpo-ingurunearen energia egoera-aldaketan zehar gordetzen dira. B-k A ezik unibertso guztia bere baitan hartzen duela suposatzen badugu, A eta B-k unibertsoa osatzen dute. Egite honek Clausius-ek emandako lehenengo hastapenaren agerpena garrantzitsua. **Unibertsoaren energia konstante da.**

CLAUSIUS, Rudolf Julius Emanuel

Fisikari eta matematikari aleman ospetsua, (Köslin, Pomerania 1822-Bonn, 1888). Bere izenaren ospea Termodinamikaren bigarren printzipioari eman zion enuntziatuari lotuta dago. Teoria zinetikoaren garapean garrantzitsua handiko ekarpenak eman zituen.

Europako zenbait unibertsitate eta goi-mailako eskoletan irakasle izan zen.

5.8.- ENERGIAREN PROPIETATEAK.

Edozein egoera-aldaketarako, sistemaren ΔE energi aldaketa, hasierako eta azken egoerez dependatzen du soilik eta ez ibilbideaz. Biak, Q -k eta W -k, ibilbideaz dependatzen dute baina hauen kendurak ez du ibilbideaz dependatzen.

Energia sistemaren egoera-ezaugarri extentsiboa da; tenperatura eta presio berdinenean sistema osatzen duen substantzia baten 10 molekulak baten batek baino hamar aldiz energia dute. Molaren energia egoera-ezaugarri extentsiboa da.

Energia, transformakuntza guztitan zehar gordetzen da. Termodinamikaren lehen legeak, higidura amaigabeko lehen klaseko

makina ezinezkoa dela, baieztatzen du.

Makina honek sistemaren transformazio baten bidez energia sor ahal lezake. Makina bat aldiz saiatu izan da honelako tresna eraikitzen baina, ez da inoiz ere ez lortu; eta hala ere, hainbat fraude famatu gertatu da.

5.9.- SISTEMAREN EZAUGARRIEN ALDAKETAK ETA ENERGI ALDAKETAK.

(5.12)ekuazioa erabiliz eta kanpo-ingurunean Q eta W -ren balioak neurturik, edozein sistemaren energia kalkula dezakegu. Hala ere, egoera-aldaketak sistemaren ezaugarritan, hala nola, bolumen eta tenperaturan, aldaketak sortzen ditu. Ezaugarri hauek zuzenean neur daitezke hasierako eta azken egoeran, beraz oso komenigarri litzateke sistemaren energi aldaketak eta T eta V erlazionatzea. Honetaz ihardun behar dugu puntu honetatik aurrera.

Masa finkodun sistema aukeratuz, T eta V -z deskriba dezakegu berau. Orduan $E=E(T,V)$ eta, dE , energi aldaketa, dT tenperatur aldaketa eta dV bolumen-aldaketekin erlazionatuta dago. Matematikoki:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (5.13)$$

(5.13)ekuazioak zera adierazten du: sistemaren tenperatura dT eta bolumena dV aldatzen badira sistemaren energia dE aldatzen da. Energi aldaketa bi batugairen batura da; lehenengoak, $(\partial E / \partial T)_V dT$, tenperatur aldaketari soilik dagokion energi aldaketa irudikatzen du. Bigarrenak, $(\partial E / \partial V)_T dV$, bolumen-aldaketari dagokiona adierazten du.

Energia, sistemaren ezaugarri garrantzitsua denez, $(\partial E / \partial V)_T$ eta $(\partial E / \partial T)_V$ deribatuak sistemaren ezaugarri garrantzitsu dira, ere bai. Deribatuok energi aldaketaren azkartasuna, bolumen-aldaketarekiko eta tenperatur aldaketarekiko, irudikatzen dute. De-

ribatuen balioa ezagutzen bada (5.13) ekuazioa integratzerik badago, energia neurturik. Orduan, deribatuon adierazpen neurgarri bat beharrezkoa da.

Has gaitezen (5.10) eta (5.13) ekuazioak konbinatzen.

$$\delta Q - P_{op} dV = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (5.14)$$

P_{op} , V , δW -ren ordeztuak ipini da. Ondoren (5.14) ekuazioa egoera-aldaketa desberdineri aplikatzen zaie.

5.10.- BOLUMEN KONSTANTEPEKO EGOERA-ALDAKETAK.

Egoera-aldaketan zehar bolumena konstante mantentzen bada, $dV=0$ da eta lehen legea, (5.10) ekuazioan bihurtzen da.

$$dE = \delta Q_V \quad (5.15)$$

V azpiindizeak bolumen konstantea adierazten du. Eta orduan (5.14) ekuazioak itxura berria hartzen du:

$$\delta Q_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT \quad (5.16)$$

(5.16) ekuazioak kanpo-inguruneari darion δQ beroa eta sistemaren tenperatur aldaketa erlazionatzen ditu. Bai δQ_V eta bai dT errez neur daitezke. $\delta Q_V/dT$ zatidurari sistemaren C_V bolumen konstantepeko bero-ahalmena esaten zaio. Honela (5.16) ekuazio dT -z zatitzen bada.

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (5.17)$$

Ekuazio honen funtsa zera datza, $(\partial E/\partial T)_V$ deribatu partziala C_V kantitate neurterrazarekin erlazionatzen duela. (5.13) ekuazioan C_V erabiliz eta $dV=0$ dela kontutan harturik ondokoa lortzen da.

$$dE = C_V dT \quad (\text{aldaketa infinitesimala}) \quad (5.18)$$

Eta hau integratuz:

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (\text{aldaketa finitua}) \quad (5.19)$$

(5.19) ekuazioa erabiliz posible da ΔE kalkulatzeko sistemen ezaugarriak kontutan hartuta bakarrik. (5.15) ekuazioa integratuz erlazio gehigarri bat jasaten da:

$$\Delta E = Q_V \quad (\text{aldaketa finitua}) \quad (5.20)$$

(5.19) erlazioak nahiz (5.20) ekuazioak, bolumen konstanteko transformazio baten energia era neurgarri batean ematen dute. Edozein sistemari, hala nola, solidoei, gasoi, likidoi, nahastei, ardiei etabarrei aplikatu daioke.

Ohar bedi irakurlea (5.20) ekuazioan ΔE -k eta Q_V -k zeinu berdina dutela. Honen adierazpena hitzez, ondokoa litzateke: beroa kanpo-inguruneari badario $Q_V > 0$ eta $\Delta E > 0$, hau da, sistemen energia handitzen da. Beroa, kanpo-ingurunerantz isurtzen bada, Q_V eta ΔE negatiboak dira, hau da, sistemen energia murrizten da. C_V gainera, beti positiboa da. Horrela (5.18) ekuazioaren arabera tenperatura handitzen bada $dT > 0$ energia handitzen da eta, alderantziz, tenperatura jaisten bada, $dT < 0$, energia gutxitzen da. Bolumen konstantepean dauden sistemetan tenperatura energiaren islada zuzena da.

Energia bezala bero-ahalmena egoera-ezaugarri extentsiboa da. Datu-tauletan aurki daitezkeen molekoko bero-ahalmena ezaugarri intentsiboa da. Interesatzen zaigun tenperatur tartean, bero-ahalmena konstante mantentzen bada, (5.19) ekuazioak itxura berezia hartzen du.

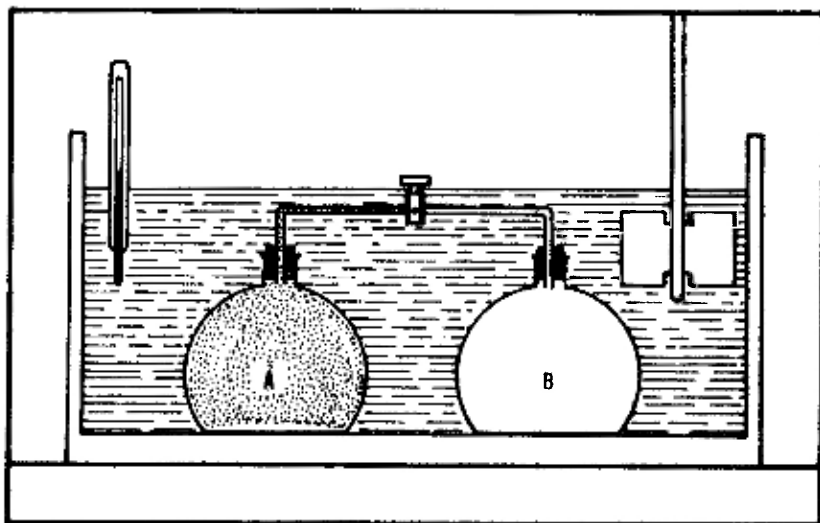
$$\Delta E = C_V \Delta T \quad (5.21)$$

Ekuazio hau benetan erabilgarria bihurtzen da, ΔT tenperatur tartek oso handiak ez direnean konposatu gehienek bero-ahalmena oso gutxi aldatzen da tenperatur tarte hestuetan.

Nahiz eta, (5.19) eta (5.20) ekuazioak guztiz orokorrak izan bolumen konstantepeko edozein prozesurentzat, eguneroko oztopo bat agertzen da sistema solidoz ala likidoz soilik osatuta badago.

5.11.- $(\partial E / \partial V)_T$ -REN NEURKETA: JOULE-REN SAIOA.

Ez da batere erraza $(\partial E / \partial V)_T$ koefizientea kantitate neurterrazekin erlazionatzea. Gasen kasuan Joule-ren saioaren bidez egin daiteke. **A** eta **B** bi ontzi, giltza batez lotzen dira. Hasiera batetan **A** gas batez p presiopean beteta dago, **B** hutsik dagoen bitartean. Tresna hau urez beteta dagoen tanga handi batetan murgiltzen da. 5.7.irudia. Gasak uraren tenperatura hartzen duenean, tenperatura neurtzen da. Uraren tenperatura uniformea izan dadin irabaigailuz irabiatzen da. Orduan, giltza ireki egiten da gasa bi ontziak bete arte. Sistema eta uraren artean oreka termikoa jadetsi denean, uraren tenperatura irakurtzen da berriro. Joule-k ez zuen tenperatur diferentziazik nabaritu lehen eta ondoren.



5.7.Irudia: Joule-ren saioa.

Ikus dezagun zein den saioaren funtsa. Hasiera batean mugak A ontziaren barne-paretekin bat egiten du, eta azkenean bi ontzietan zabaltzen denean, muga aldatu egiten da baina beti gas-masa gordetzen da. Muga aldatzen denean, aurkako presioak huts baten aurka eragiten du eta beraz ez da lanik ekoizten. Egite horri gasaren **expantsio askea** deritzo. $\delta W=0$ bada termodinamikaren lehen legea ondoko era honetara laburtzen da: $\delta Q=dE$. Uran tenperatur aldatetik ez dagoenez $dT=0$ eta $\delta Q=0$ dira eta beraz $dE=0$ izango da. Hau dela eta (5.13) ekuazioak beheko itxura berria hartzen du.

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = 0$$

baina $dV \neq 0$ denez

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (5.22)$$

Energia, bolumenarekiko menpekoa ez dela adierazten digu azken ekuazio honek. Honek, energia tenperaturaz soilik menpekoa dela adierazten digu. Egite honi Joule-ren legea deritzo.

Ondorengo saio batzuk, Joule-Thomson-ena bereziki, Joule-ren legea benetako gasentzako osorik betetzen ez dela adierazten dute. Joule-ren tresnan, uraren bero-ahalmen handiak eta gasaren bero-ahalmen txikiak ikusgarritasun-mugen azpitik jartzen dute, eraginaren magnitudea. Benetako gasentzako $(\partial E / \partial V)_T$ -k balio positibo txiki bat izaten ohi du. Gas idealek Joule-ren legea oso osorik betetzen dute.

Termodinamikaren bigarren legerentzat ekuazioarik ez dugun bitartean, $(\partial E / \partial V)_T$ deribatua kantitate neurterrazekin erlazionatzea zaila izango da. Joule-ren saioa, gasentzako oso egokia ez bada ere are desegokiago da solido eta likidoentzat. Hala ere, arazoa errazten duen zorioneko egite bat gertatzen da solido eta likidoekin. Oso presio handia behar da solido edo likido bati presioz bolumena aldatzeko tenperatura konstante mantenduz. Solido edo likido

baten bolumen-aldaketa isotermikoari dagokion energi aldaketa (5.13) ekuazioa integratuz kalkulatzen da.

$$\Delta E = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$

V_1 eta V_2 hasierako eta azken bolumena dira. V_1 eta V_2 hain berdinak direnez deribatua konstantetzat har dezakegu eta integraletik ateratzen bada, integratu ondoren zera dago:

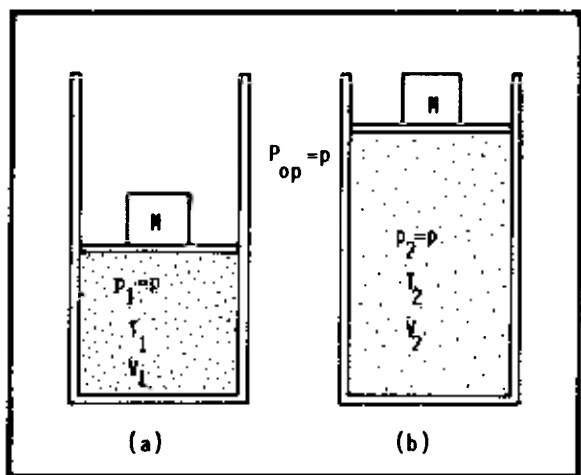
$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \Delta V \quad (5.23)$$

Nahiz eta solido eta likidoentzat deribatuaren balioa oso handia izan, ΔV oso txikia denez, bion biderkadura, (5.23)ekuazioa, zerorantz jotzen du. Honen ondorioz ia konposatu guztien energia, tenperaturen funtzio hutsa kontsidera daiteke. Hala ere aurreragoko dedukzioetan hanka sartzerik izan ez dadin, deribatua beti idatziko da. Guzti hau dela eta (5.13) ekuazioa honela ipiniko da:

$$dE = C_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (5.24)$$

5.12.- PRESIO KONSTANTEPEKO EGOERA-ALDAKETA.

Eguneroko laborategi-lanetan egiten diren egoera-aldaketak egurats-presio konstantepean eramaten dira aurrera. Presio konstantepeko egoera-aldaketak ikustekoa biderik egokiena, sistemen pistoi batez itxitako zilindro batera mugatzen da. Pistoiaren gainean M masa izango da baina libreki higitzerik izango du toperik izango ez duenez (5.8.irudia). Pistoiak askeki flotatzen duenez bere posizioa M masak egindako presioaren eta sistemaren aurkako presioaren berdintasunak mugatuko du. Pistoiak $p = p_{op}$ izan arte higituko da beti.



5.8. Irudia: Presio-konstantepeko egoera-aldaketa: a) hasierako egoera, b) azken egoera.

Sistemaren p presioa edozein balio konstanteari egokitu ahal zaio M masaren aukuraketa egoki baten bidez. Laborategi-baldintza arruntan pistoiaren gainetik dagoen aire-zutabeak mantentzen du p konstante.

Presio konstantepeko egoera-aldaketarentzat lehenengo legeak beheko itxura hartzen du:

$$dE = \delta Q_p - p dV \quad (5.25)$$

p konstantea denez integratzerakoan

$$\int_1^2 dE = \int_1^2 \delta Q_p - \int_{V_1}^{V_2} p dV, \\ E_2 - E_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

birmoldatuz

$$(E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1) = Q_p \quad (5.26)$$

$p_1 = p_2 = p$ direnez (5.26) ekuazioan ordezkatu ditzakegu.

$$(E_2 + p_2 V_2) - (E_1 + p_1 V_1) = Q_p \quad (5.27)$$

Presioa eta bolumena egoeraz menpekoak direnez soilik, pV biderkadura sistemaren egoeraz menpekoa da ere bai. $E + pV$ funtzioa egoera-aldagaien gonbinaketa izanik egoera-aldagaia da berez. Egoera-aldagai honi, H edo entalpia esaten zaio. Entalpia, egoera-ezaugarri extentsiboa da.

$$H \equiv E + pV \quad (5.28)$$

da.

Entalpiaren esanahia erabiliz (5.27) ekuazioa honela adieraz daiteke.

$$H_2 - H_1 = Q_p$$

edo

$$\Delta H = Q_p \quad (5.29)$$

Honek, presio konstantepeko prozesu batean transferitzen den beroa, sistemaren entalpi aldaketaren heinekoa dela adierazten du. Beroaren eragina presio konstantepean neurtzen ohi denez sistemaren entalpi aldaketa neurtuko da eta ez energi aldaketa. Energi aldaketa kalkulatzeko (5.29) ekuazioa edo behekoa erabili beharko

$$\Delta E + p \Delta V = Q_p \quad (5.30)$$

dugu. Q_p eta ΔV ezagutuz gero berehalakoa da ΔE -ren kalkulaketa.

Likidoen lurrinketan berehalako aplikazioa dauka (5.29) ekuazioak. Kanpo-ingurunearek darion beroa, Q_{lu} , lurrintze-beroa da eta transformazioa presio konstantepean aurrera eramaten denez $Q_{lu} = \Delta H_{lu}$. Era berean solido baten urtze-beroa urtuketan ematen den entalpi handiketa da; $Q_u = \Delta H_u$.

Sistemaren egoera aldaketa, infinitesimala denean (5.29) ekuazioak beheko itxura hartzen du:

$$dH = dQ_p \quad (5.31)$$

H egoera-funtzioa denez dH diferentzial zehatza da. T eta p , entalpiaren aldagai egokitizat hartuta ondoko era honetara adieraz daiteke entalpia. Presio konstantepeko transformazioetan

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (5.32)$$

$dp=0$ eta (5.32) ekuazioak honako itxura hau hartzen du

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

Eta azken ekuazio hau (5.31) ekuaziora eramanez ondokoa lortzen da, zeinek kanpo-inguruneari darion beroak temperatur handi

$$\delta Q_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

ketarekin erlazionatzen bait du. $\delta Q_p / dT$ zatikiari sistemaren presio konstantepeko bero-ahalmena esaten zaio. Beste modu batean adieraziaz:

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (5.33)$$

Bero-ahalmena oso kantitate neurterraza denez (5.33) ekuazioak $(\partial H / \partial T)_p$ harekin erlazionatzen du. Honen arabera (5.32) ekuazioak ondorengo itxura berria hartzen du.

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (5.34)$$

Presio konstantepeko edozein transformazioan $dp=0$ denez (5.34) ekuazioa ondoko honetara laburtzen da:

$$dH = C_p dT \quad (5.35)$$

edo, egoera-aldaketa finitoetarako

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (5.36)$$

Lanean dihardugun temperatur tartean C_p konstante mantentzen bada

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (5.37)$$

Atal honetan erabili eta erdietsi diren ekuazio denak orokorrak dira eta presio konstantepeko edozein prozesutan erabili ahal dira.

5.13.- C_p ETA C_v ARTEKO ERLAZIOA.

Demagun sistemak dT tenperatur diferentziaz mugaturik dagoen egoera-aldaketa jasaten duela, kanpo-inguruneari darion beroak balio desberdinak izan ditzake egoera-aldaketaren ibilbidearen funtzioa denez. Honen arabera sistema bero-ahalmen bat baino gehiago izango ditu. Hala ere bero-ahalmenaren bi baliok daukate benetako garrantzia, C_v eta C_p hain zuzen. Interesgarria izango da, orduan, bion arteko erlazioa aurkitzea.

Arazoari lotzeko (5.14) ekuazioa erabiliz presio konstante-pean transferitutako beroa kalkulatuko dugu:

$$dQ = C_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV + P_{op} dV$$

Prozesua presio konstantepekoa denez $P_{op} = p$ eta

$$dQ_p = C_v (\partial T)_p + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] (\partial V)_p$$

azkeneko berdintasun hau $(\partial T)_p$ -z zatituz

$$\frac{dQ_p}{(\partial T)_p} \equiv C_p = C_v + \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.38)$$

C_p eta C_v arteko erlazioa lortzen da. Maiz beste era honetan adierazten da:

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.39)$$

(5.39) ekuazioa C_v eta C_p arteko erlazio orokorra da. Aurrerago ikusiko dugunez ekuazioaren bigarren atala beti positiboa da; orduan C_p beti C_v baino handiagoa da. C_p eta C_v -ren kendura

bi osagaiz osatuta dago. Lehengoa, $p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ presio konstantepeko prozesutan tenperatur egoerak ekoizten duen $p dV$ lana ematen du. Biga-

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

rrenak molekulak bananduak mantentzeko, indar barnemolekularra berdinduz, behar den energia adierazten du.

Gasa expanditu egiten denean honen artean molekulen batezbesteko distantzia handitzen da. Molekulen arteko banandura hau eman dadin erakartze-indarra berdinduko duen energi kantitate txikia eman behar zaio gasari; $(\partial E)/(\partial V)_T$ deribatuak ematen du energia honen kuantifikazioa, hain zuzen. Bolumen konstantepeko prozesuetan ez da lanik ekoizten eta molekula arteko batezbesteko distantzi berean mantentzen da. Hau dela eta bero-ahalmena txikia da; tenperatur igoeran adierazten den higidura kaotikoan bihurtzen da transferitutako beroa. Presio konstantepeko prozesuetan sistema kanpo-presioaren kontra expanditzen denez lana ekoizten da. Bestalde, kanpo-inguruneari darion beroa hiru zatitan banatzen da. Lehenengoak kanpo-ingurunean lana ekoizten du; bigarrenak molekulak banantzeko behar den energiaz hornitzen du; eta hirugarrenak higidura kaotikoa energiaren handipenean bihurtzen du. Tenperaturaren gradu bateko handiketa lortze arren bero gehiago transferitu beharra dago presio konstantepeko prozesuetan, bolumen konstantepekoetan baino.

Erabilgarritasun handiko parametroa γ , C_p eta C_v arteko zatidura da aipatu dugunaren ondorioz unitatea baino handiagoa da.

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} \quad (5.40)$$

Gas idealen kasuan, Joule-ren legearen arabera $(\partial E/\partial V)_T = 0$ da eta beraz, (5.39) ekuazioak oso itxura sinplea du:

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

Bero-ahalmen molarretaz mintzatzen hasten bagara, deribatuan agertzen den bolumena, bolumen molarra da, hau da $V = RT/p$. Diferentziala eginez (5.41) ekuazioak beheko itxura hartzen du:

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial RT/p}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

$$\bar{C}_p - \bar{C}_v = R \quad (5.42)$$

Ekuazio hau gas idealentzat soilik zehatza bada ere nahi ko hurbilketa erabilgarria gertatzen da benetako gasen kasuan (5.42) ekuazioan $R \text{ cal.grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ -etan emana dator: $R = 1,987 \text{ cal. grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 2,0 \text{ cal.grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Oso maiz, likido eta solidoen kasuan bero-ahalmenen kendarura oso txikia irauten da eta honexegatik zehaztasun handirik behar ez duten lanetan

$$C_p = C_v \quad (5.43)$$

hartzen da. Likido eta solidoentzako expantsio termikoaren koefizienteak oso txikiak dira, beraz, bolumen-aldaketa oso txikia da tenperatura gradu batean igotzean; eta bolumen-aldaketaren ondorioz ekoiztutako lana txikia da eta oso energia gutxi behar da molekula arteko distantzia handitzeko kanpo-inguruneari darion beroa higidura kaotikoaren energi handiketan bihurtzen da eta tenperatura igoera bezala adierazten da. (5.10) atalean esaten genuen bezala likido eta solidoen C_v koefizientea zuzenean neurtzea ez da erabilgarria. Honexegatik tauletan agertzen diren balioak C_p -renak dira.

5.14.- $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ -REN NEURKETA. JOULE-THOMSON-EN SAIOA.

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ deribatu partziala kantitate neurterrazekin erlaziozatu nahi denean, (5.11) atalean $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ neurtzeko agertzen ziren oztopo berdinak azaltzen dira. Bi deribatuok erlazioztatuta dau-de. Entalpiaren definizioa deribatuz,

$$dH = dE + pdV + Vdp$$

(5.24) eta (5.34) ekuazioek ematen dizkiguten dH eta dE -ren balioak sarturik,

$$C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_v dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + Vdp \quad (5.44)$$

Ekuazio hau tenperatura konstantepeko baldintzetara mugaturik: $dT=0$. Ondoren, $(\partial p)_T$ gaiarekin zatituz beheko ekuazio konpilotsu hau lortzen da:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + V \quad (5.45)$$

Solido eta likidoentzat (5.45) ekuazioan eskuineko lehenengo osagaia bigarrena baino txikiago ohi da; honela, ondorengo hurbilketa nahiko ona da,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V \quad (\text{solido eta likidoentzat}) \quad (5.46)$$

Likido eta solidoen bolumen molarra oso txikia denez, presio-aldaketa oso handia ez bada bederen, presioarekiko entalpi aldaketa arbuia garritzat jo daiteke.

Gas idealentzat:

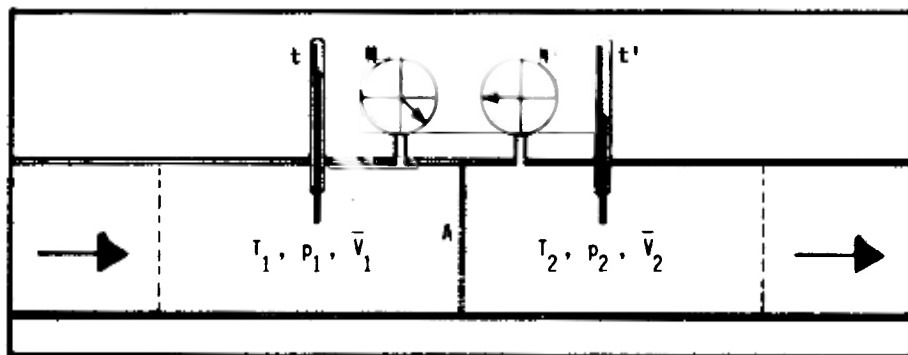
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (5.47)$$

Entalpiaren definizioan oinarrituz errazago lor daiteke (5.47) ekuazioa. Gas idealetan $p\bar{V}=RT$ berdintasuna betetzen da, beraz:

$$\bar{H} = \bar{E} + RT \quad (5.48)$$

Gas idealen energia temperaturaz soilik dependatzen duenez (5.48) ekuazioaren arabera entalpia, temperaturren funtzio da soilik eta ez presioarena. (5.47) ekuazioa badago (5.45) ekuazioa eta Jouleren legea erabiliz lortzea.

Nahiz eta $(\partial H / \partial p)_T$ deribatua oso txikia izan benetako gasen kasuan neurtzerik badago. Joule-k eta Thomson-ek egindako saio baten bidez, Joule-Thomson-en saioa alegia, neurtzen da. Joule eta Thomson-ek erabilitako sistema 5.9.irudian dago marraztua.



5.9.Irudia: Joule-Thomson-en saioa.

Irudiko gezen norantza jarraituz gas-fluxu konstantea isurtzen da isolatutako tututik. A puntuan oztopo bat dago, diska porotsu bat edo zulo txiki bat duen xfla bat, edo lehengo saioan bezala, setazko mukizapi bat. N eta N' neurgailuek gasa oztopoaren ezkerretik eskuinera pasatzerakoan sortzen den presio-beherapena neurtzen dute. E eta t' -k sor daitezkeen temperatur aldaketak neurtzen dituzte. Sistemaren muga gasarekin batera higitzen da eta gas-kantitate osoa gordetzen du. Ikus dezagun gas mol bat oztopoan zehar igarotzerakoan jazoten dena. Ezkerraldeko bolumena $\bar{V}$ bolumen molarrean gutxitzen da; lehen lineako molekulak atzekoez bultzatuak

izaten dira p_1 presioa eginez; honela $p_1 \bar{V}_1$ lana deuseztatzen da. Oztupoaren eskuinaldean bolumena $\bar{V}_2$ bolumen molarrean handitzen da; oztupoa zeharkatzen duen gasak aurrean duena bultzatu behar du p_2 presioa eginez. Eskuinaldean $p_2 \bar{V}_2$ lana ekoizten da. Orduan, lan osoa zera da:

$$W = p_2 \bar{V}_2 - p_1 \bar{V}_1$$

Tutua isolatuta dagoenez $Q=0$ eta lehenengo legeak beheko itxura hartzen du:

$$\bar{E}_2 - \bar{E}_1 = Q - W = - (p_2 \bar{V}_2 - p_1 \bar{V}_1)$$

edo birmoldatuz:

$$\bar{E}_2 + p_2 \bar{V}_2 = \bar{E}_1 + p_1 \bar{V}_1$$

azkenik:

$$\bar{H}_2 = \bar{H}_1$$

Joule-Thomson-en saioan entalpia konstante mantentzen da hain zuzen. Tenperaturaren beherapena $-\Delta T$ gaiaz eta presioaren berapena Δp gaiaz dator emana. Biok honela jar daitezke:

$$\left(\frac{-\Delta T}{-\Delta p} \right)_H = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H$$

Erlazio honen limiteari Δp -k zerorantz jotzen duenean μ_{JT} Joule-thomson-en koefizientea esaten zaio.

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (5.49)$$

Temperaturaren jeistea (Joule-Thomson-en eragina) oso erraz neur daiteke saio honetan, presio-desberdintasuna handia de-

nean batez ere. Eragin honen oso froga erraz eta adierazgarria egin daiteke konprimitutako nitrogenozko bonbona bat irekiz; segundu gutxi barru balbula horrenbeste hozten da airean dagoen hezetasuna kondentsatzen hasten dela elur geruza bat eratuz haren gainean.

Joule-Thomson-en koefizientea eta $(\partial H / \partial p)_T$ deribatuaren arteko erlazioa berehalakoa da. Entalpia T eta p -ren funtzio bezala emanaz:

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Posible ahal da T eta p aldatzea H konstante mantentzen den heinean?. Joule-Thomson-en saioan ikusi denez, bai. Orduan, $dH=0$ eginez:

$$0 = C_p (\partial T)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T (\partial p)_H$$

$(\partial p)_H$ gaiarekin zatituz:

$$0 = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_H$$

μ_{JT} -ren definizioa kontutan harturik:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - C_p \mu_{JT} \quad (5.50)$$

Hau da, C_p eta μ_{JT} neurturik $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$ -ren balioa berehalakoa da.

Joule-Thomson-en koefizientea helio eta hidrogenoaren kasuetan ezik positiboa da giro-tenperaturan edo hau baino baxuagotan. Hidrogeno eta helioak koefiziente negatiboa dute eta berotu egiten dira expantsioan zehar. Gas guztiek, tenperatura baten gainetik koefizientea negatiboa dute tenperatura honi Joule-Thomson inbertsio-tenperatura deritzo. Hidrogenoaren kasuan -80°C -tan ematen da inbertsioa. Gas gehienetan giro-tenperaturatik oso gora ematen da inbertsioa.

Joule-Thomson-en efektua tresna hoztaile baten eraiketarako oinarritzat har daiteke. Presio baxuko alderdian hoztutako gasa presio altuko lineara itzultzen da expantsio aurreko gasaren tenperatura behertatzeko. Prozesu honen errepikapenaz expantsio aurreko tenperatura nahiko balio baxuetara eraman daiteke.

5.15.- EGOERA-ALDAKETA ADIABATIKOA.

Prozesu batean zehar bero-jariorik ez badago prozesua **adiabatikoa** dela esaten da. Prozesu adiabatikoetan $dQ=0$ denez lehenengo legeak ondorengo adierazpen hau du:

$$dE = - dW \quad (5.51)$$

edo prozesu finitu baterako:

$$\Delta E = - W \quad (5.52)$$

(5.52) ekuazioak sistemaren energi beherapenaren ondorioz lana ekoizten dela adierazten du. Energi beherapena sistemaren tenperatur beherapenaz adierazten da. Honen ondorioz, prozesu adiabatikoetan lanik ekoizten bada tenperatura jaitsi egiten da. Aldiz, lanik deuseztatzen bada sistemaren energia handitu egiten da eta beraz, tenperatura ere bai.

Expantsio-lanik besterik ematen ez bada (5.51) ekuazioak ondorengo adierazpena du:

$$dE = - P_{op} dV \quad (5.53)$$

hau da, expantsioan dV positiboa denez dE negatiboa da (energia txikitu egiten da) eta ondorioz tenperatura jaitsi egingo da. Konpresioa ematen bada, ordea, energia handitu egingo da (dV) eta tenperatura ere bai.

5.15.1.- GAS IDEALEN EGOERA-ALDAKETA ADIBATIKOAK.

Gas idealen kasuan eta Joule-ren legea aplikatuz $dE = C_v dT$ da. (5.53) ekuazioan berdintasun hau erabiliz.

$$C_v dT = - P_{op} dV \quad (5.54)$$

Garbi ikusten da dT eta dV deribatuek aurkako zeinuak dituztela. Tenperatur beherapena P_{op} -ren araberakoa da eta bolumen-handiketa jakin baterako, P_{op} maximoa denean beherapenak balio maximoa izango du. $P_{op} = p$ da presioaren balio maximoa. Beste hitz batzutan, bolumen-aldaketa finko baterako expantsio **adiabatiko itzulgarriak** tenperatur beherapen handiena sortuko du. Aldiz, konpresio **adiabatiko itzulgarriaren** kasuan tenperatur igoera txikiena sortzen da.

Gas idealaren egoera-aldaketa adiabatikoko itzulgarriaren kasuan $P_{op} = p$ da eta (5.54) ekuazioa honela geratzen da:

$$C_v dT = - p dV \quad (5.55)$$

Ekuazio hau integratu ahal izateko C_v eta p , T eta V integrazio-aldagien funtzio bezala adierazi behar dira. Gas idealen legearen arabera $p = \frac{nRT}{V}$, orduan:

$$C_v dT = - nRT \frac{dV}{V}$$

$$\frac{C_v}{n} = \bar{C}_v \text{ eginez:}$$

$$\bar{C}_v = \frac{dT}{T} = - R \frac{dV}{V}$$

$T_1 V_1$ hasierako egoeraren eta $T_2 V_2$ azken egoeraren artean integratuz:

$$\int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_v \frac{dT}{T} = - R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$\bar{C}_v$ konstante bada integraletik ateratzerik badago. Integratuz:

$$\bar{C}_v \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \right] = - R \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right] \quad (5.56)$$

Baina:

$$R = \bar{C}_p - \bar{C}_v$$

eta $R/\bar{C}_v = \frac{\bar{C}_p}{\bar{C}_v} - 1 = \gamma - 1$ (5.56) ekuazioan sarturik:

$$\ln \left[\frac{T_2}{T_1} \right] = - (\gamma - 1) \ln \left[\frac{V_2}{V_1} \right]$$

beste era honetan adieraz daitekeena:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{V_2}{V_1} \right]^{\gamma-1}$$

edo

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (5.57)$$

Gas idealaren ekuazioa erabiliz ekuazio hau beheko ekuazio baliokideetan eralda daiteke

$$T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma} \quad (5.58)$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad (5.59)$$

(5.59) ekuazioak, gas idealaren prozesu adiabatiko itzulgarri baten bidez lortutako bi egoerek $PV^\gamma = k$ te baldintza betetzen dutela adierazten du.

6.- TERMODINAMIKAREN LEHENENGO PRINTZIOAREN APLIKABIDEA.

6.1.- SARRERA.

6.2.- TERMODINAMIKAREN LEHENENGO PRINTZIOAREN APLIKAZIOA ERREAKZIO KIMIKOEI.ERREAKZIO-BEROA.

6.3.- H-REN HITZARMENEZKO BALIOAK:FORMAZIO-ERREAKZIOAK.

6.4.- FORMAZIO-BEROEN NEURKETA.

6.5.- ERREAKZIO-SEKUENTZIA; HESS-EN LEGEA.

6.6.- DISOLUZIO-BEROA.

6.7.- BOLUMEN KONSTANTEPEKO ERREAKZIO-BEROA.

6.8.- ERREAKZIO-BEROA ETA TENPERATURA.

6.9.- SUGAR-TENPERATURA ADIABATIKOA.

6.10.- LOTURA-ENERGIA.

6.11.- ARIKETAK EGIN AURRETIKO ZENBAIT OHAR.

6.1.- SARRERA.

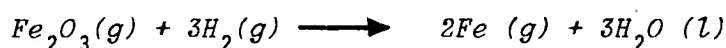
Kapitulu labur honetan 5.kapituluan ikusi ditugun printzpio eta ekuazio teorikoek erreakzio kimikoetan duten aplikazioa ikusiko dugu. Beraz, guztiz praktikari lotutakoa da kapitulu hau.

6.2.- TERMODINAMIKAREN LEHENENGO PRINTZPIOAREN APLIKAZIOA ERREAKZIO KIMIKOEI. ERREAKZIO-BEROA.

Sistema batean erreakzio kimiko bat ematen denean azken temperatura eta hasierako temperatura desberdinak izaten ohi dira. Hasierako temperatura berreskuratzeko kanpo-ingurunetik da kanpo-ingurunera beroa isuri behar da. Erreakzioa bukatu ondoren sistema beroago badago kanpo-ingurunerantz beroa isuriko da, sistemak hasierako temperatura berreskuratu arte; kasu honetan erreakzioa **exotermikoa** dela esaten da. Kasu honetan beroarentzako hartutako hitzarmenaren ondorioz erreakzioaren beroa negatiboa da. Aldiz, erreakzioa bukatu ondoren sistema hotzago badago kanpo-inguruneari beroa dario sistemak hasierako temperatura lortu arte. Kasu honetan erreakzioa **endotermikoa** dela esaten da, eta erreakzioaren beroa positiboa da. Erreakzioaren beroa, beraz, kanpo-inguruneari erreakzionatzailerak T eta p egoeran emaitzetan T eta p egoeran bihurtzean darion beroa da.

Laborategian egiten diren erreakzio kimiko gehienetan presioa konstante mantentzen da eta beraz, kanpo-inguruneari darion beroa sistemaren entalpi aldaketak ematen du.

Demagun, esate batetarako, ondoko erreakzio hau:

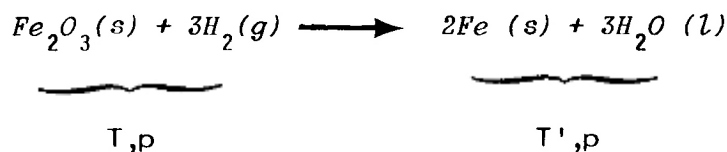


hasierako eta azken egoera zerauek dira:

Hasierako egoera	Azken egoera
T,p	T,p
1 mol Fe_2O_3 solido	2 mol Fe solido
3 mol H_2 gas	3 mol H_2O likido

Egoera aldaketa bi urratsetan ematen dela suposa dezagun. Lehenengo urratsean T eta p egoeran dauden erreakzionatzailerak adiabatikoki T' eta p egoeran daude produktu bihurtzen dira.

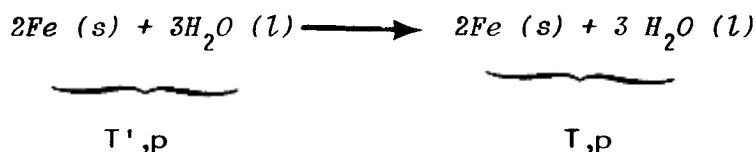
1. Urratsa:



Presio konstantepean, $\Delta H = Q_p$ da, baina lehen urratsa adiabatikoa denez $(Q_p)_1 = 0$ eta $\Delta H_1 = 0$ izango da.

Bigarren urratsean, sistema, T hasierako temperatura mantentzen duen termostato batean jartzen da. Erreakzioaren emaitzek hasierako temperatura hartzen duten heinean termostatotik ala termostatorantz beroa isurtzen da.

Bigarren urratsa:



Honetan $\Delta H_2 = Q_p$. Bi urratson batura egoera-aldaketa osoa da. Honela erreakzio osoaren ΔH bi urratsen entalpi gehikuntzen batura izango da:



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 + Q_p$$

$$\Delta H = Q_p \quad (6.1)$$

Q_p erreakzio-beroa da, hots, erreakzio kimikoaren ondorioz sisteman gertatutako entalpi gehikuntza.

Erreakzio kimikoaren entalpi gehikuntza beste modu batera kontsideratzerik badago. Temperatura eta presio jakinetan, substantzia bakoitzaren $\bar{H}$ entalpia molarrek balio zehatza du. Edozein prozesutarako zera idatz daiteke:

$$\Delta H = H_{\text{azken}} - H_{\text{hasiera}} \quad (6.2)$$

Hasierako eta azken egoerako entalpia hasieran eta buketan dauden substantzien entalpien batura da. Honetaz, esate baterako,

$$H_{\text{azken}} = 2\bar{H}_{Fe(s)} + 3\bar{H}_{H_2O(l)}$$

$$H_{\text{hasiera}} = \bar{H}_{Fe_2O_3(s)} + 3\bar{H}_{H_2(g)}$$

eta (6.2) ekuazioak itxura hau hartzen du:

$$\Delta H = \left[2\bar{H}_{Fe(s)} + 3\bar{H}_{H_2O(l)} \right] - \left[\bar{H}_{Fe_2O_3(s)} + 3\bar{H}_{H_2(g)} \right]$$

edo

$$\Delta H = \sum_i \bar{H}_i_{\text{produk.}} - \sum_i \bar{H}_i_{\text{erreak.}} \quad (6.3)$$

Azkenaurreko ekuazioan ΔH neurtzerik badago baino ez lau entalpia molarrak. Honexegatik entalpiaren balio absolutua kalkulatzetik ez dagoenez, elementuen entalpiei hitzarmenezko balioak ematen zaizkie.

6.3.- **H-REN HITZARMENEZKO BALIOAK: FORMAZIO-ERREAKZIOAK.**

Edozein substantziaren entalpia molarra T eta p -ren funtzio da. Atmosfera bateko presioa presio estandardtzat hartzen bada, substantzien entalpia molar estandarda honela definitzen da.

$$\bar{H}^\circ = \bar{H}(T, 1 \text{ atm.})$$

Entalpia molar estandarda tenperaturaren funtzio da soilik. Zero goiindizea duen edozein magnitude termodinamikok 1 atm-ko presioan neurtuta dagoela adierazten da.

Kontsidera dezagun zilarra elementu solidoa; bere entalpia molar estandarda tenperaturaren funtzio da soilik, honela, 25°C (298,15 K)-tan balio zehatza izango du. Balio hau ezagutzerik ez dugunez hitzarmenezko balio bat leporatuko diogu. Balio komenigarria zero da; egin dezagun berdin beste elementuekin. Agregazio-egoera egonkorrean eta 1 atm eta 298,15 K-etan dagoen elementuaren entalpiari zero balioa ematen zaio. Adibidez, merkurioaren agregazio-egoera egonkorrena 298,15 K-etan likidoa da, eta oxigenoarena gasa; biok zero entalpia molar estandarda dute.

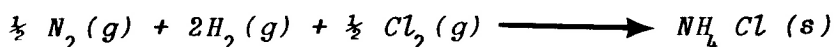
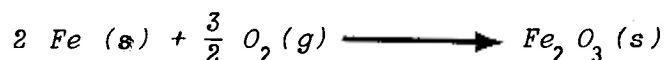
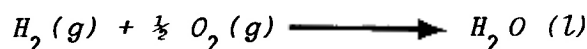
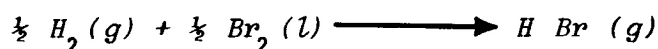
Entalpia molar estandardari zero balioa ematerakoan beti agregazio-egoera egonkorrena hartzen da. Zenbait elementu solidok kristalketa-era bat baino gehiago dute 25°C-tan: sufre erronbikoa eta monoklinikoa; karbono grafitoa eta diamantea. Zero balioa, egonkorrenari ematen zaio: erronbikoari eta grafitoari adibide hauetan. Elementuen 25°C-tako entalpia molar estandarda ezagutuz gero erraz da beste tenperatura batean kalkulatzeko. Presio konstantepean $d\bar{H}^\circ = \bar{C}^\circ dT$, beraz:

$$\int_{298,15}^T d\bar{H}^{\circ} = \int_{298,15}^T \bar{C}_p^{\circ} dT ; \quad \bar{H}_T^{\circ} - \bar{H}_{298,15}^{\circ} = \int_{298,15}^T \bar{C}_p^{\circ} dT ,$$

$$\bar{H}_T^{\circ} = \bar{H}_{298,15}^{\circ} + \int_{298,15}^T \bar{C}_p^{\circ} dT \quad (6.4)$$

(6.4) ekuazioa, bai elementuentzako, bai konposatuentzako baliogarria da. Elementuen kasuan eskuineko lehen osagaia zero da.

Entalpiari eman diogun hitzarmenezko balio hau oso erabilgarria gertatzen da konposatuaren formazio-erreakzioa hartzen badugu kontutan. Formazio-erreakzio hitzarekin zera esan nahi da: konposatuaren mol bat eratzeko aurrera eraman behar den erreakzio kimikoa, elementu hutsetatik abiatuz. Erreakzioa 1 atm eta 25°C-tan gertatzen bada konposatuaren formazio-bero estandarda (ΔH_f°) neur daiteke. Beheko erreakzioak formazio-erreakzioen adibide tipikoa dira.



Erreakzio hauen entalpi gehikuntza entalpia molarren funtzio legeaz adierazten bada:

$$\Delta H_f^{\circ} = \bar{H}_{HBr(g)}^{\circ} - \left[\frac{1}{2} \bar{H}_{H_2(s)}^{\circ} + \frac{1}{2} \bar{H}_{Br_2(l)}^{\circ} \right]$$

lehenago hartutako hitzarmenaren ondorioz parentesi barnean dauden batugaiak zero dira eta orduan $\Delta H_f^{\circ} = \bar{H}_{HBr(g)}^{\circ}$. Argi dago formazio-erreakzioaren izaera dela kausa, azken berdintasun hau edozein konposaturi heda dakiokela; hau da:

$$\bar{H}^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} \quad (6.5)$$

(6.5) ekuazioaren ondorioz erreakzio kimikoen osagai guztien formazio-beroak ezagutzen badira erreakzioaren beroa (6.2) ekuazioaren bidez kalkula daiteke. 6-1. taulan zenbait konposaturen formazio-bero estandarrek 25°C-tan adierazten dira.

Hidrogenoaren bidezko burdina(III) oxidoaren erredukzioa itzultzen bagara, elementuen entalpia zero eginik, (6.2) ekuazioak itxura hau hartzen du:

$$\Delta H = 3\bar{H}_{H_2O(l)} - \bar{H}_{Fe_2O_3(s)}$$

(6.5) ekuazioa kontutan harturik:

$$\Delta H = 3\Delta H_{f(H_2O,l)}^{\circ} - \Delta H_{f(Fe_2O_3,s)}^{\circ}$$

6-1. taulako balioak aztertuz:

$$\Delta H_{f(H_2O,l)}^{\circ} = -68,3 \text{ kcal/mol}$$

eta

$$\Delta H_{f(Fe_2O_3,s)}^{\circ} = -196,5 \text{ kcal/mol}$$

orduan:

$$\Delta H = 3(-68,3) - (-196,5) = -8,4 \text{ kcal}$$

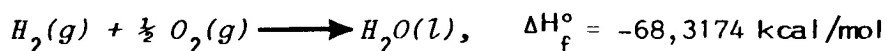
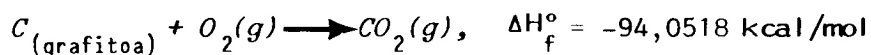
Zeinu negatiboak erreakzioa exotermikoa dela adierazten digu.

6-1.TAULA: Formazio-bero estandardak 25°C

Konposatua	ΔH_f° , kcal/mol	Konposatua	ΔH_f° , kcal/mol
O ₃ (g)	34,0	ZnO(s)	-83,17
H ₂ O(g)	-54,7979	HgO(s, gorria)	-21,68
H ₂ O(l)	-68,3174	CuO(s)	-37,1
HF(g)	-64,2	Cu ₂ O(s)	-39,84
HCl(g)	-22,063	Ag ₂ O(s)	-7,306
Br ₂ (g)	7,34	AgCl(s)	-30,362
HBr(g)	-8,66	Ag ₂ S(s)	-7,60
HI(g)	6,20	FeO(s, wustita)	-63,7
SO ₂ (g)	-70,96	Fe ₂ O ₃ (s)	-196,5
SO ₃ (g)	-94,45	Fe ₃ O ₄ (s)	-267,0
H ₂ S(g)	-4,815	FeS(s, α)	-22,72
H ₂ SO ₄ (l)	-193,91	FeS ₂ (s)	-42,52
NO(g)	21,600	TiO ₂ (s, errutiloa)	-218,0
NO ₂ (g)	8,091	TiCl ₄ (l)	-179,3
N ₂ O(g)	19,49	Al ₂ O ₃ (s, α)	-399,09
N ₂ O ₃ (g)	20,0	MgO(s)	-143,84
N ₂ O ₄ (g)	2,309	MgCO ₃ (s)	-266
N ₂ O ₅ (g)	3,6	CaO(s)	-151,9
NH ₃ (g)	-11,04	CaC ₂ (s)	-15,0
HNO ₃ (l)	-41,404	Ca(OH) ₂ (s)	-235,80
NOCl(g)	12,57	CaCO ₃ (s, kaltzita)	-288,45
NH ₄ Cl(s)	-75,38	SrO(s)	-141,1
PCl ₃ (g)	-73,22	SrCO ₃ (s)	-291,2
PCl ₅ (g)	-95,35	BaO(s)	-133,4
C(s, diamantea)	0,4532	BaCO ₃ (s)	-291,3
CO(g)	-26,4157	Na ₂ O(s)	-99,4
CO ₂ (g)	-94,0518	NaOH(s)	-101,99
CH ₄ (g)	-17,889	NaF(s)	-136,0
HCHO(g)	-27,7	NaCl(s)	-98,232
CH ₃ OH(l)	-57,02	NaBr(s)	-86,030
C ₂ H ₂ (g)	54,194	NaI(s)	-68,84
C ₂ H ₄ (g)	12,496	Na ₂ SO ₄ (s)	-330,90
C ₂ H ₆ (g)	-20,236	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O(s)	-1033,48
C ₂ H ₅ OH(l)	-66,356	NaNO ₃ (s)	-111,54
C ₆ H ₆ (g)	19,820	KF(s)	-134,46
SiO ₂ (s, koartzoa)	-205,4	KCl(s)	-104,175
SiH ₄ (g)	-14,8	KClO ₃ (s)	-93,50
SiF ₄ (g)	-370	KClO ₄ (s)	-103,6
PbO(s, gorria)	-52,40	KBr(s)	-93,73
PbS(s)	-22,4	KI(s)	-78,31

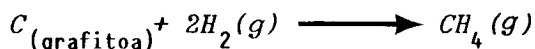
6.4.- **FORMAZIO-BEROEN NEURKETA.**

Zenbait kasutan erreakzioa kalorimetroan eginik eta sortzen diren bero-trukaketak neurturik posible da konposatuaren formazio-beroa jakitea. Bi adibide adierazgarri azalduko ditugu.



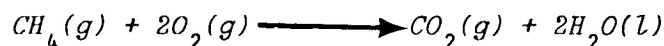
Erreakziook oso errazki egiten dira kalorimetroan. Erreakziook osorik gertatzen dira eta oso erraza da baldintzak taxutzea produktu bakar bat lor dadin.

Baina zoritxarrez, formazio-erreakzio gehienak kalorimetroan egiteko ez dira egokiak eta hauen formazio-beroak zeharka kalkulatu behar dira. Esate baterako,



Erreakzio honek hiru oztopo ditu kalorimetroan egina izateko. Grafito eta hidrogenoaren barruan erreakzioa erdietsiko balitz ere produktua ez litzateke metano hutsa izango hidrokarburo-nahastea bat baizik. Metano hutsa lortuko bagenu ere saioaren emaitzak neurtezinak lirateke.

Hala ere, konposatua errazki erretzen bada emaitz mugarituak emanez, badago metodo orokor bat formazio-beroa kalkulatzeko. Demagun beheko erreakzioa adibide gisa,



Erreakzio honen erreakuntz beroa oso zehazki neurtuta dago, $\Delta H_{\text{erretz}}^\circ = -212,798 \text{ kcal/mol}$. Erreakuntz beroa substantzia bakoitaren entalpien funtzio gisa adierazten badugu:

$$\Delta H_{\text{erretz}}^{\circ} = \bar{H}_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\circ} + 2\bar{H}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\circ} - \bar{H}_{\text{CH}_4(\text{g})}^{\circ}$$

birmoldatuz:

$$\bar{H}_{\text{CH}_4(\text{g})}^{\circ} = \bar{H}_{\text{CO}_2(\text{g})}^{\circ} + 2\bar{H}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\circ} - \Delta H_{\text{erretz}}^{\circ} \quad (6.6)$$

Karbono(IV) oxidoaren eta uraren entalpia molarrek hurbiltasun handiarekin ezagutzen direnez, errekuntz beroa neurtuz, berehalakoa da metanoaren formazio-beroa.

$$\bar{H}_{\text{CH}_4(\text{g})}^{\circ} = -94,0518 + 2(-68,3174) - (-212,798) = -17,889 \text{ kcal/mol}$$

Karbonoa, hidrogenoa eta oxigenoa soilik duten konposatu organikoen formazio-beroak ezagutzeko erabiltzen da errekuntz beroen neurketa. Konposatuok oso osorik erretzen dira kalorimetroan ura eta karbono(IV) oxidoa emanez. Nitrogeno edo sufrea duten konposatu organikoen formazio-beroa era ezagutzeko erabiltzen da metodo hau, baina kasu honetan ez dira errekuntz emaitz hain mugatuak ematen. Sufreak sufre(IV) eta sufre(VI) oxidoak eman ditzake eta nitrogenoak nitrogeno hutsa edo oxiazido-nahastea eman dezake. Oso garrahtzitsua da beraz, erreakzio baldintzak oso egokiro doitzea. Hala eta guztiz ere kasu honetan lortzen diren emaitzak ez dira lehenengo kasuan bezain zehatzak.

Edozein konposaturen formazio-beroa kalkulatzeko kalorimetroaren bidezko neurketarako egokia den erreakzio bat, non konposatuak parte hartzen bait du, aurkitzea suposatzen du, ondoren, honen erreakzio-beroa neurtzeko. Eskuhartzen duten beste substantzien formazio-beroa ezagutzen bada arazoa guztiz konponduta dago. Baten baten formazio-beroa ezagutzen ez bada honentzat egokia den erreakzio bat aurkitu behar da eta honela bukatu arte.

Formazio-beroaren balio zehatz bat kalkulatzeko erreakzio-sorta egokia aukeratzea arazo latza izan daiteke. Erreakzio kalorimetrikoko batek bi baldintza bete behar ditu: oso azkarra izatea,

minutu labur batzuk, eta albo-erreakzio minimoak izatea; albo-erreakzio_{rik} ez badu hainbat hobe. Oso urriak dira albo-erreakzio_{rik} ez duten erreakzio kimikoak baina hauen eragina erreakzio-baldintzak egokiro taxutuaz minimizatzerik badago. Azken emaitz-nahastea kontu handiarekin analisatu behar da eta albo-emaitzen eragin termikoa neurtutako balioari kendu behar zaio. Doikuntzazko kalorimetria lan zehatza da berez.

6.5.- ERREAKZIO-SEKUENTZIA; HESS-EN LEGEA.

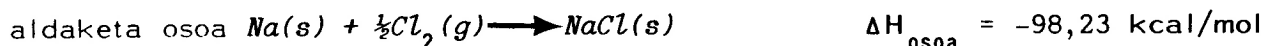
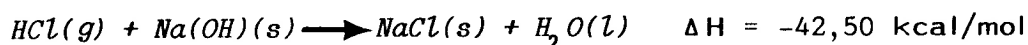
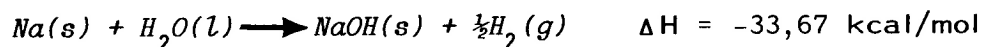
Erreakzio kimiko berezi baten ondorioz sisteman sartzen den egoera-aldaketa zehatza da. Egoera-aldaketari dagokion entalpi aldaketa zehatza da, entalpia egoera-funtzio denez. Honen ondorioz, erreakzio-sekuentzia batzuren bidez erreakzionatzaile-multzo berezi bat emaitz-multzo berezi bat bihurtzen bada entalpi aldaketak berdi-na izan behar du sekuentzi bakoitzean. Arau hau, lehenengo hastapenaren ondorio zuzena da eta Hess-en legea esaten zaio.

Sodio kloruroaren sintesirako bi metodo desberdin suposa ditzagun. Biok sodio eta kloroa hartuko dute abiaburutzat.

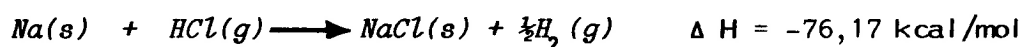
HESS, German Henri Ivanovich

Suizar jatorriko kimikari errusiarra (Geneva, 1802-San Petersbergo, 1850). Gasen kimika bere langaia bazuen ere, bere izena daraman Termodinamikazko legearen-gatik da ezaguna. Lege honen bidez posible da erreakzio-beroak bide ez-zuzenaz kalkulatzea.

1. Metodoa:



2. Metodoa:

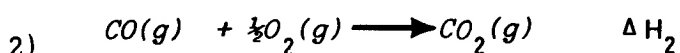
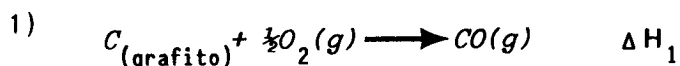


Aldaketa kimiko osoa sekuentzia bakoitzeko erreakzioaren batura da. Entalpi aldaketa osoa sekuentzietako entalpi aldaketen batura da. Lortu nahi dugun erreakzioa erdiesteko nahi haina erreakzio batu edo kendu daitezke; dagokien entalpi aldaketak algebrakoki batzen dira.

Erreakzio kimiko bat sekuentzia batean zehar bere inbertsoarekin konbinatzen bada ez dago eragin kimikorik eta konbinaketan ($\Delta H=0$) betetzen da. Beste hitz batzutan erreakzio inbertsoaren entalpi aldaketa erreakzioarena zeinuz aldatuta da.

Orain arte aipatutakoak, sistemaren entalpiak ez duela ibilbideaz dependatzen frogatzen du.

Dakusagun erreakzio-sekuentzien erabilgarritasuna. Demagun beheko sekuentzia:



aldaketa osoa orduan,



eta $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$. Kasu berezi honetan ΔH_3 eta ΔH_2 oso erraz neurtzen dira kalorimetroan, ΔH_1 , aldiz, ez. Orduan, ΔH_1 kalkulatzeko ΔH_3 eta ΔH_2 neurtzen dira.

Era berean, (1) erreakzioari (2)-a kenduaz,

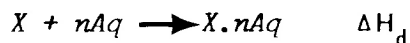


erreakzio honen entalpia, kalorimetriaz lor daiteke.

6.6.- DISOLUZIO-BEROA.

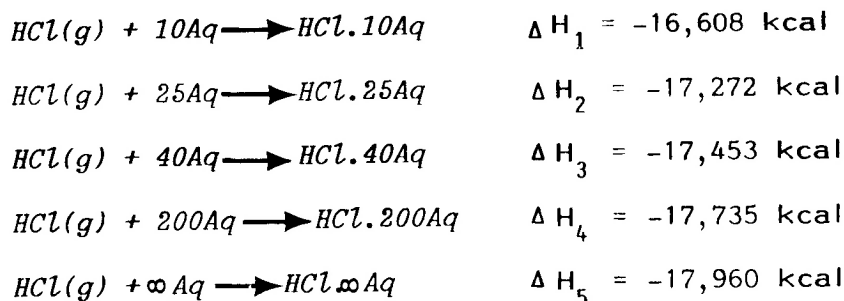
Solutu-kantitate jakin bat disolbatzaile-kantitate jakin batean disolbatzen denean tenperatura eta presio konstantepean sortzen den entalpi aldaketari disoluzio-beroa esaten zaio. Adierazpena errazagotzearen, ondorengo adibideetan ura joko dugu disolbatzailezat.

Ematen den egoera-aldaketa honela adierazten da,



hau da, X solutozko mol bat uri erasten zaio.

Beheko adibideak eman ditzagun:



ΔH -ren baliook, beroak, solutu-kontzentrazioarekiko duen menpekotasuna adierazten dute. Geroz eta disolbatzaile gehiago erabiliz, hau da geroz eta kontzentrazioa txikiagoa eginik, disoluzio-beroa muga-balioari hurbiltzen zaio.

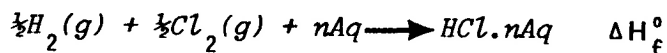
Muga-balioa, disoluzioa mugagabeki diluituta dagoenean ematen da; ΔH_5 HCl -ren kasuan.

Aurreko ekuazio-multzora itzuliz lehenengo ekuazioari bigarrena kentzen bazaio zera lortzen da:

$$HCl.10Aq + 15Aq = HCl.25Aq \quad \Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -0,664 \text{ kcal}$$

ΔH -ren balio hau diluzio-beroa da; hots, disoluzioa diluitzen denean kanpo-inguruneari darion beroa, disoluzio baten diluzio-beroak disoluzioaren hasierako kontzentrazioaz eta erantsitako disolbatzaile-kantitateaz dependatzen du.

Disoluzio baten formazio-beroa lortzeko erreakzioa, zeinetan disolbatzaileak zero entalpia bait du, aukeratzen da. Adibidez:



6.7.- BOLUMEN KONSTANTEPEKO ERREAKZIO-BEROA.

Erreakzio kalorimetriko batean emaitza edo erreakzionatzailer gaseosorik badago erreakzioa ponpa hermetikoa egin behar da. Baldintzonpean, presioa konstante mantendu beharrean bolumena mantentzen da.

Bolumen konstantean, beroa, energi gehikuntza da.

$$Q_v = \Delta E \quad (6.7)$$

Ematen den egoera-aldaketa ondoko hau da:



non $E_r(T,V,p)$ adierazpenak, erreakzionatzaileak T,V eta p hasierako baldintzetan eta $P_r(T,V,p')$ adierazpenak produktuak T,V eta p' azken baldintzetan irudikatzen bait dituzte hurrenez hurren. Temperatura eta bolumena konstante mantentzen dira baina presioa p -tik p' -ra aldatzen da transformazioan zehar.

(6.7) ekuazioan agertzen den ΔE eta ΔH erlazionatzeko asmoz, hasierako eta azken egoeren H -ren definizioa aplikatzen diegu.

$$H_a = E_a + p'V ; \quad H_h = E_h + pV$$

Lehenengoari bigarrena kenduz:

$$\Delta H = \Delta E + (p'-p)V \quad (8.8)$$

Ponpan ematen diren hasierako eta azken presioa kalkulatzeko, hasieran eta bukaeran zeuden gasezko mol-kopuruaz baliatzen da. Gasek idealki jokatzen dutela suposatuz, zera daukagu:

$$p = n_{Er} (RT/V) , \quad p' = n_{Pr} (RT/V)$$

n_{Er} eta n_{Pr} erreakzionatzaile gaseosozko mol-kopurua eta produktu gaseosozko mol-kopurua izanik hurrenez hurren. Hau dela eta (6.8) ekuazioak itxura berri hau hartzen du:

$$\Delta H = \Delta E + (n_{Pr} - n_{Er})RT$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT \quad (6.9)$$

Zehazki, (6.9) ekuazioan dagoen ΔH -a bolumen konstanteko transformazioari dagokio. Presio konstantean ematen den transformazio bati egokitzeko, beheko prozesuaren entalpi aldaketa batu behar zaio,

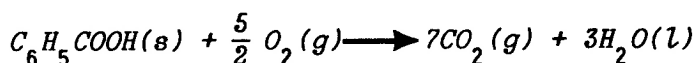


Tenperatura konstanteko presio-aldaketa honen entalpi aldaketa zerotzat jo daiteke, eta zehazki zero da gas idealetan. Honela, praktikan, (6.9) ekuazioaren ΔH entalpi aldaketa presio konstanteko ΔH da, bitartez ΔE bolumen konstanteko transformazioari dagokio. Honen ondorioz, (6.9) ekuazioak beheko itxura har dezake,

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (6.10)$$

(6.9) eta (6.10) ekuazioen bidez, ponpa kalorimetrikoan egiten diren $Q_v = \Delta E$ balioak $Q_p = \Delta H$ bihurtzen dira.

Adibidea: demagun azido bentzoikoaren errekontza ponpa kalorimetrikoan.



Erreakzio honetan $n_{pr} = 7$, eta $n_{Er} = \frac{15}{2}$; orduan $n = 7 - \frac{15}{2} = -\frac{1}{2}$. $R = 1,9872 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ eta $T = 298,15 \text{ K}$ eginez.

$$Q_p = Q_v - \frac{1}{2} (1,9872)(298,15), \quad Q_p = Q_v - 296,1 \text{ cal}$$

Kontuz! Δn kalkulatzeko gasezko mol-kopurua hartu dugu kontutan soilik.

6.8.- ERREAKZIO-BEROA ETA TENPERATURA.

Erreakzio baten ΔH° tenperatura jakin batean ezagutzen bada, 25°C -tan adibidez, erraza da erreakzio-beroa beste tenperatura batean kalkulatzeko erreakzioan eskuhartzen duten substantzien bero-ahalmena ezagutzen bada. Edozein erreakziotan:

$$\Delta H^\circ = H^\circ_{(\text{produktuak})} - H^\circ_{(\text{erreakzionatzaileak})}$$

Kantitate honen temperaturarekiko dependentzia ezagutze-ko, harekiko deribatua egiten da.

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \frac{dH^\circ}{dT} (\text{produktuak}) - \frac{dH^\circ}{dT} (\text{erreakzionatzaileak})$$

Definizioz:

$$\frac{dH^\circ}{dT} = C_p^\circ$$

honela:

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = C_p^\circ(\text{produktuak}) - C_p^\circ(\text{erreakzionatzaileak})$$

$$\frac{d\Delta H^\circ}{dT} = \Delta C_p^\circ \quad (6.11)$$

ΔC_p° -ren balioa kalkulatzeko substantzia desberdinen bero-ahalmenetan oinarritzen da. Emaita bakoitzaren bero-ahalmena beronen mol-kopuruaz biderkatzen da; kantitate hauen batura emaitzen bero-ahalmena da. Erreakzionatzaileen bero-ahalmena lortzeko era berean egiten da. Produktuen eta erreakzionatzaileen bero-ahalmenen kendura ΔC_p da.

(6.11) ekuazioa era diferentzialean adieraz daiteke:

$$d\Delta H^\circ = \Delta C_p^\circ dT$$

T eta T_0 temperaturen artean integratuz:

$$\int_{T_0}^T d\Delta H^\circ = \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ dT$$

edo

$$\Delta H_T^\circ - \Delta H_{T_0}^\circ = \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ dT$$

birmoldatuz:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T C_p^\circ dT \quad (6.12)$$

T_0 temperatura jakin batean entalpi gehikuntzaren balioa ezagutzen bada posible da entalpi gehikuntzaren balioa T beste edozein temperaturan ezagutzea (6.12) ekuazioaren bidez.

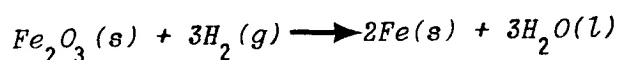
Konposaturen batek agregazio-egoeraz aldatzen bada erabiltako temperatur tartean zehar, honi dagokion entalpi aldaketa hartu behar da kontutan ere bai.

Erabiltzen ari den temperatur tartea motza baldin bada, orduan eskuhartzen duten substantzien bero-ahalmena konstantetzat jo daiteke. Aldiz, temperatur tartea luzea bada bero-ahalmena tenperaturaren funtzio gisa hartu behar da. Substantzia askorentzat funtzio honek beheko itxura du:

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \quad (6.13)$$

$a, b, c, d, \dots$ konstanteak izanik substantzia bakoitzarentzat 6-2. taulan konstante hauen zenbait balio ematen da.

1. Adibidea: Beheko erreakzioaren ΔH° 85°C-tan kalkulatu:



Datuak:

$$\Delta H_{298}^\circ = -8,4 \text{ kcal}$$

$$\bar{C}_p^\circ [Fe_2O_3(s)] = 25,0 \text{ cal. grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{C}_p^\circ [Fe(s)] = 6,1 \quad " \quad " \quad "$$

$$\bar{C}_p^\circ [H_2O(l)] = 18,0 \quad " \quad " \quad "$$

$$\bar{C}_p^\circ [H_2(g)] = 6,9 \quad " \quad " \quad "$$

7-2.TAULA: $\bar{C}_p$ (cal grad⁻¹ mol⁻¹) = a + bT + cT² + dT³

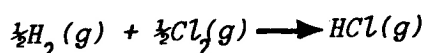
Gasa	a	b x 10 ³	c x 10 ⁷	d x 10 ⁹
H ₂	6,9469	-0,1999	4,808	
O ₂	6,0954	+3,2533	-10,171	
Cl ₂	7,5755	2,4244	-9,650	
Br ₂	8,4228	0,9739	-3,555	
N ₂	6,4492	1,4125	-0,807	
CO	6,3424	1,8363	-2,801	
HCl	6,7319	0,4325	+3,697	
HBr	6,5776	0,9549	1,581	
NO	7,020	-0,370	25,46	-1,087
CO ₂	6,369	+10,100	-34,05	
H ₂ O	7,219	2,374	2,67	
NH ₃	6,189	7,887	-7,28	
H ₂ S	6,385	5,704	-12,10	
SO ₂	6,147	13,844	-91,03	+2,057
CH ₄	3,381	18,044	-43,00	
C ₂ H ₆	2,247	38,201	-110,49	
C ₂ H ₄	2,830	28,601	-87,26	
C ₂ H ₂	7,331	12,622	-38,89	
C ₃ H ₈	2,410	57,195	-175,33	
C ₃ H ₆	3,253	45,116	-137,40	
C ₃ H ₄	6,334	30,990	-94,57	
C ₆ H ₆	-0,409	77,621	-264,29	
C ₆ H ₅ CH ₃	0,576	93,493	-312,27	
C(grafitua)	-1,265	14,008	-103,31	2,751

$$\Delta C_p^\circ = 2\bar{C}_{p(\text{Fe})}^\circ + 3\bar{C}_{p(\text{H}_2\text{O})}^\circ - \left[\bar{C}_{p(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^\circ + 3\bar{C}_{p(\text{H}_2)}^\circ \right] =$$

$$= 20,5 \text{ cal/grad}$$

$$\Delta H_{358 \text{ K}}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{358} 20,5 \, dT = -7,2 \text{ kcal}$$

2. Adibidea: Beheko erreakzioaren erreakzio-beroa 1000°C -tan kalkulatu:



Datuak:

$$\Delta H_{298}^\circ = -22,063 \text{ Kcal}$$

$$\bar{C}_{p(\text{H}_2)}^\circ = 6,9469 - 0,1999(10^{-3})T + 4,808(10^{-7})T^2 \text{ cal.grad}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\bar{C}_{p(\text{Cl}_2)}^\circ = 7,5775 - 2,4244(10^{-3})T - 9,650(10^{-7})T^2 \quad " \quad " \quad "$$

$$\bar{C}_{p(\text{HCl})}^\circ = 6,7319 + 0,4325(10^{-3})T - 3,697(10^{-7})T^2 \quad " \quad " \quad "$$

$$\Delta C_p^\circ = -0,5293 - 0,6797(10^{-3})T + 6,118(10^{-7})T^2$$

$$\int_{298}^{1273} \Delta C_p^\circ \, dT = -0,622 \text{ kcal}$$

orduan:

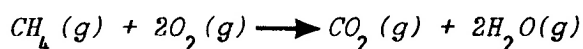
$$\Delta H_{1273}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{1273} \Delta C_p^\circ \, dT = -22,685 \text{ kcal.}$$

Kontuz! Erreakzioan eskuhartzen duten substantzia guztiak hartzen dira kontutan, elementuak barne

6.9.- **SUGAR-TENPERATURA ADIABATIKOA.**

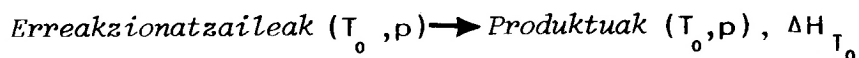
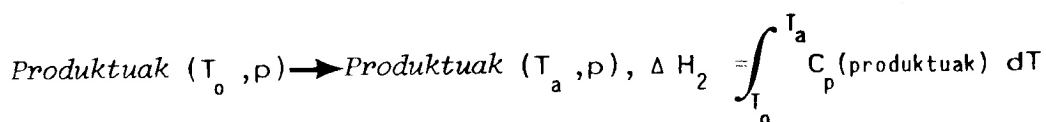
Konposatu bat adiabatikoki erreta izango balitz lortuko lukeen temperaturari **sugar-tenperatura adiabatiko** deritzo.

Metanoaren errekontza har dezagun adibidetzat.

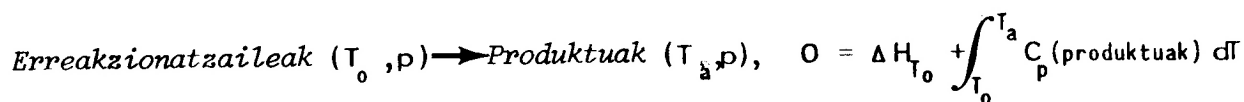


Erreakzioa adiabatikoki ematen bada, emaitzek, azken egoeran, oso temperatura altua lortzen dute. Hau dela eta ura gas-egoeran azaltzen da.

Suposa dezagun erreakzioa bi urratsetan ematen dela, biak presio konstantean.

1.Urratsa:**2.Urratsa:**

Transformazio osoa bi urratson batura da:



Edo:

$$\int_{T_0}^{T_a} C_p(\text{produktuak}) dT = -\Delta H_{T_0}$$

Errekuntz beroa kcal/mol-etan dator emana, gasen bero-ahalmena, ordea, cal/grad.mol-etan; orduan sugar-tenperaturen balio tipikoa milaka gradutan kokatzen dira.

Metanoaren kasuan, 298 K, eta C_p konstante mantentzen dela suposatuz:

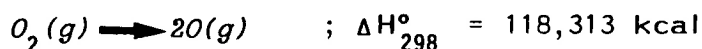
$$\Delta H_{298} \approx -192 \text{ kcal}$$

$$C_p (CO_2 + 2H_2O)_{298} \approx 25 \text{ cal/grad}$$

$$25(T_a - 298) = 192000 \implies T_a \approx 8000 \text{ K}$$

6.10.- LOTURA-ENERGIA.

Gas-molekula baten disoziazioa suposa dezagun, esate baterako:



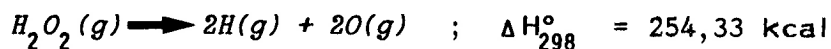
118,313 kcal balioari oxigeno-molekularen lotura-energia esaten zaio.

Era berean,



idatz daiteke eta $\frac{1}{2}(221,14) = 110,57$ kcal kantitateari uraren O-H loturen batezbesteko lotura-energia esaten zaio.

Ur oxigenatuaren atomizazio-entalpia ondorengo hau da:



uraren bi O-H loturen energia kentzen zaio $254,33 - 221,14 = 33,19$ kcal, O-O lotura sinplearen energia lortzen da.

Lotura-energia kalkulatzeko beharrezko da atomoen formazio-beroa ezagutzea, 6-3.Taulan hauetako zenbati balio daude.

6-3.TAULA: Atomoen formazio-beroa 25°C-tan (kcal/mol)

H	52,089	P	75,18	F	18,3
C	171,698	O	59,159	Cl	29,012
Si	88,04	S	53,25	Br	26,71
N	85,565	Se	48,37	I	25,482

6.11.- ARIKETAK EGIN AURRETIKO ZENBAIT OHAR.

Azken bi ikasgaietan zehar 73 ekuazio desberdin aipatu dira. Ekuazio-pilo honen artean problema eta ariketa jakin bat ebazteko behar dugun ekuazio egokia aurkitzea benetan zaila gerta daiteke. Oztopo hau gainditzeko ekuazio interesgarrienak adieraziko dira hurrengo zerrendan.

1.- *Expantsio-lana* $dW = P_{op} dV$

2.- *Energiaren definizioa* $dE = \delta Q - \delta W$

3.- *Entalpiaren definizioa* $H = E + pV$

4.- *Bero-ahalmenak* $C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \cdot C_p = \frac{dQ_v}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

5.- *Bi ondorio matematiko*

$$dE = C_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV ; \quad dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

6.- *Erreakzio kimikoetan*

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{Pr}^\circ - \Delta H_{Er}^\circ$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ dT$$

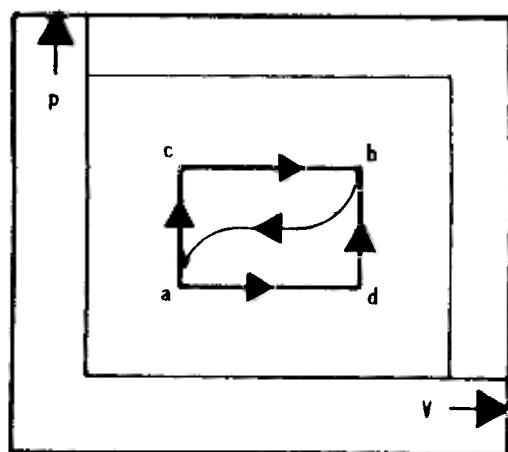
ARIKETAK.

6.1.- Gas idealaren mol bat ontzi itxi batean gordeta dago, zeinetan jasan behar duen kontrako presioa sistemarena bait da beti $P_{op} = p = 2 \text{ atm}$. Temperatura 100°C -tatik 25°C -tara aldatzen da.

a) Zein da egindako lana.

b) $\bar{C}_v = 3 \text{ cal. grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ bada $Q, \Delta E$ eta ΔH kalkulatu.

6.2.- Sistema bat a egoeratik b egoerara pasatzen bada $\overline{acb}$ ibilbidea eginez $Q = 20000 \text{ cal}$ beroa absorbitzen du eta $W = 7000 \text{ cal}$ lana egiten du.



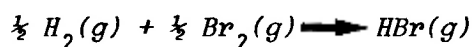
6.1. Irudia.

a) Zein bero absorbitzen du sistemak $\overline{adb}$ ibilbidea eginez egindako lana 2500 cal bada?.

b) Sistema b-tik a-ra itzultzten denean ibilbide makurra jarraituz egindako lana -5000 cal da. Sistemak beroa absorbatu ala xahutu egiten al du? zenbat?.

c) $E_a = 0$ eta $E_d = 15000 \text{ cal}$, $\overline{ad}$ eta $\overline{db}$ ibilbideetan absorbitutako beroa kalkulatu.

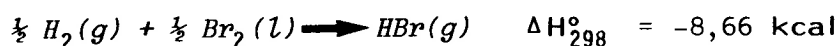
6.3.- Hurrengo datuetan oinarrituz, kalkulatu ΔH_{1000}° eta ΔE_{1000}° beheko erreakzioarentzat.



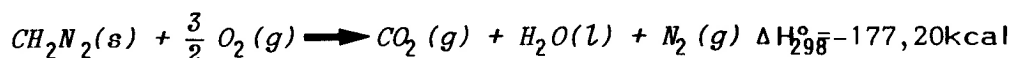
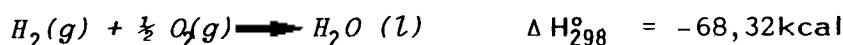
$$\bar{C}_p^\circ(\text{H}_2) = 6,9469 - 0,1999 \cdot 10^{-3} T \quad \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{C}_p^\circ(\text{Br}_2) = 8,4228 + 0,9739 \cdot 10^{-3} T \quad " \quad " \quad "$$

$$\bar{C}_p^\circ(\text{HBr}) = 6,5776 + 0,9549 \cdot 10^{-3} T \quad " \quad " \quad "$$



6.4.- Beheko datuetan oinarrituta zianamida (CH_2N_2) solidoaren entalpia estandarra kalkulatu.



6.5.- Termodinamikaren lehenengo printzipioan eta berarekin erlazionaturako definiziotan oinarrituta beheko berdintasunak lortu.

$$a) \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p ;$$

$$b) C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$c) C_v = - \frac{(\partial E / \partial V)_T}{(\partial T / \partial V)_E}$$

$$d) \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_v = \frac{\beta C_v}{\alpha}$$

6.6.- Gas perfektu monoatomiko baten barne-energia zera da $E = \frac{3}{2} nRT$. 1 atm-ko kanpo-presio baten aurka gas honen mol bat adiabatikoki expanditzen da. Bolumen-aldaketa 100 l bada zein da tenperatur aldaketa?

6.7.- Gas idealaren bi mol 1 atm-tik 100 atm-tara konprimatzen dira 25°C -tan kanpo-presioa 500 atm izanik. $\Delta E, Q, W$ eta ΔH kalkulatu.

6.8.- 1 atm-tan dagoen metano gazezko 32 gramotako lagina, 27°C-tatik 277°C-tara berotzen da. $\bar{C}_p = 3 + 2 \cdot 10^{-2} T \text{ cal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bada eta metanoak idealki jokutzen badu ΔE , ΔH , Q eta W kalkulatu zera suposatuz:

- a) prozesu isobaro itzulgarria dela,
- b) prozesu isokoro itzulgarria dela.

6.9.- Nitrogenozko kantitate jakin bat hasiera batean $V=0,5 \text{ l}$ eta $P=2 \text{ atm}$ baldintzetan dago. Hiru bide desberdinetatik 2 l betetzera pasatzen da. (Nitrogenoa gas idealtzat jo).

- a) Expantsio adiabatiko itzulgarria.
- b) Expantsio isotermiko itzulgarria.
- c) Bolumen konstantean presioa txikituz doa amaiera-egoerako presioa lortu arte. Ondoren azken bolumena jadetsi arte presio konstantepeko expantsioa egiten da.

$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4$ bada prozesu bakartzean W kalkulatu.

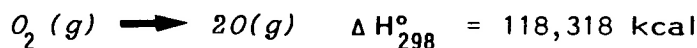
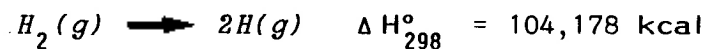
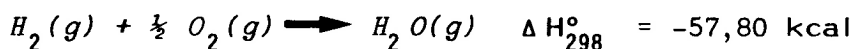
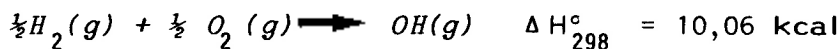
6.10.- 25°C-tan dagoen Van der Waals-en gazezko mol bat isotermikoki eta itzulgarriki expanditzen da, 10 l-tatik 30 l-tara. Ekoiztutako lana kalkulatu. $a=5,49 \text{ l}^2 \text{ atm mol}^{-2}$, $b = 0,065 \text{ l/mol}$.

6.11.- Van der Waals-en gasarentzako Joule-Thomson-en koefizienteak $\mu_{JT} = \left[\frac{2a}{RT} - b \right] / C_p$ balio du. Nitrogenozko mol batek 300 K-tan 1 atm-tik 500 atm-tarainoko konpresio isotermikoa jasaten du. ΔH kalkulatu, $a=1,34 \text{ l}^2 \text{ atm mol}^{-2}$, $b=0,039 \text{ l/mol}$ direla kontutan izanik.

6.12.- Ur likidoaren zabalkuntza termikozko koefizientea $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ grad}^{-1}$ eta dentsitatea 1 g/cm^3 dira. 200 cm^3 ur 25°C-tatik 50°C-tara berotzen da 1 atm-tako presio konstantean.

- a) W kalkulatu.
- b) $\bar{C}_p = 18 \text{ cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bada Q eta ΔH kalkulatu.

6.13.- Beheko datuen arabera

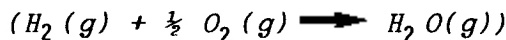


Erreakzio hauen ΔH_{298}° kalkulatu



c) Gas idealtzat jotzen badira erreakzioen ΔE_{298}° kalkulatu.

6.14.- Uraren formazio-beroa 100°C -tan -58 kcal/mol da.



a) Uraren formazio-beroa 300°C -tan kalkulatu batezbesteko bero-ahalmenak erabiliz:

$$\bar{C}_{p(H_2O,g)} = 8 \text{ cal/mol.gradu}$$

$$\bar{C}_{p(H_2,g)} = 7 \text{ cal/mol.gradu}$$

$$\bar{C}_{p(O_2,g)} = 7 \text{ cal/mol.gradu}$$

b) Uraren formazio-beroa 300°C -tan kalkulatu batezbesteko funtzio bezala erabiliz

$$\bar{C}_{p(H_2O,g)} = 7,2 + (2,8 \cdot 10^{-3}) T + (0,27 \cdot 10^{-6}) T^2 \text{ cal/mol.gradu}$$

$$\bar{C}_{p(H_2,g)} = 7,0 + (0,2 \cdot 10^{-3}) T + (0,5 \cdot 10^{-6}) T^2 \text{ cal/mol.gradu}$$

$$\bar{C}_{p(O_2,g)} = 6,1 + (3,3 \cdot 10^{-3}) T - (1,0 \cdot 10^{-6}) T^2 \text{ cal/mol.gradu}$$

a) Edozein tenperaturarako entalpi gehikuntzaren expresio orokor bat aurkitu goiko erreakzioarentzat. b) ataleko bero-ahalmena erabili.

b) 100°C -tan $\Delta H = -68,32 \text{ kcal/erreakzio-unitate}$ bada $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ erreakzioarentzat eta $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ erreakzioarentzat ΔH kalkulatu.

7.- TERMODINAMIKAREN BIGARREN PRINTZI- PIOA. ENTROPIA.

7.1.- SARRERA GISA.

7.2.- BIGARREN PRINTZIPIOA.

7.3.- ENTROPIAREN EZAUGARRIAK.

7.4.- SISTEMAREN EGONKORTASUN MEKANIKO ETA TER-
MODINAMIKARAKO BALDINTZAK.

7.5.- ENTROPI ALDAKETA TRANSFORMAZIO ISOTERMIKOE
TAN.

7.6.- TROUTON-EN ERREGELA.

7.7.- ENTROPI ALDAKETAK ETA SISTEMAREN BESTE
EZAUGARRIAK.

7.8.- TENPERATURA ETA PRESIO-ERLAZIOAK.

7.9.- ENTROPIAREN ALDAKUNTZA PRESIO ETA BOLUMENA
REKIN.

7.10.- ENTROPIA ETA TENPERATURA: ERA OROKORRA.

7.1.- SARRERA GISA.

Unibertsoan ematen diren benetako transformakuntz guztiek naturaltzat kontsideratzen dugun norabidea daukate. Hibaiek, menditik itsasora egiten dute bidea, gizonak jaio, bizi eta hil egiten dira. Aurkakoa pentsatzea zentzugabekoa da. Antzeko zerbait gertatzen da propietate eta ezaugarri termodinamikoekin.

Termodinamikaren lehenengo printzipioak norabide jakin batekiko preferentziaz ez dio ezer ere ez. Unibertsoaren energia berdin mantentzen dadin prozesuaren hasieran eta amaieran besterik ez du eskatzen. Honexegatik, interesgarria dateke, prozesuaren norabide natural ala ez-naturalarekin aldatuko den ezaugarri bat edo gehiago izatea. Ezaugarri hau existitzen da, **entropia** izenez ezagutzen dena hain zuzen.

7.2.- BIGARREN PRINTZIPIOA.

Demagun bueltaka dabilen gurpila bat. Honek errotazio-energia hau du T temperaturan: $E = \frac{1}{2} I \omega^2$. Duen marruskaduraren kausaz geratu egiten da, temperaturak T' balorea hartzen duelarik. Prozesuak lehen printzipioa betetzen du, baina alderantzizko prozesuak ere bai. Geratuta dagoen gurpila bueltaka hasiko litzateke edozein moduz hoztuz gero, lehen printzipioaren arabera. Beraz printzipio honek zilegitzat jotzen ditu bi fenomenook.

Experientziak dioenez bigarren fenomenoak ez da naturan gertatzen, eta horregatik bigarren printzipioa postulatu beharra dago, fenomenoak zein aldetara den posible esango duena.

Bigarren printzipioaren zenbait definizio ezagutzen badira ere guk Clausius-ek emandakoa ikasiko dugu. Ezin da ez aparataturik ez makinarik egon, beste efekturik sortu gabe beroa har dezakeenik

bero-iturri batetik eta oso-osorik beroago dagoen beste bero-iturri batetara eraman dezakeenik.

Bigarren printzipioak entropiaren definizioa garamatza.

Sistema batentzat, energi aldaketen batura ziklo batean zero da beti: $\oint dE=0$. Eman dezagun A puntutik B puntura, I bidean barrena, eboluzionatzen duen sistema; eta, ondoren, II bidean barrena, B puntutik A puntura eboluzionatzen duela. Prozesu biak itzulgarriak badira, Clausius-en teorema dioenez:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Bi batugaitan zatituz:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{A(I)}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B(II)}^A \frac{dQ}{T} = 0$$

Beraz:

$$\int_{A(I)}^B \frac{dQ}{T} = \int_{A(II)}^B \frac{dQ}{T}$$

Ikusten den bezala, bero-trukaketaren eta temperaturaren arteko erlazioak egindako bidez ez du dependatzen. Erlazio honek egoera-ezaugarri bat definitu beharko du, S, entropia alegia. Beraz

$$dS = \frac{dQ_{itzul}}{T} \quad (7.1)$$

7.3.- ENTROPIAREN EZAUGARRIAK.

Ikasleak entropia kontzeptua ikasi behar duenean entropia zer den galdetzen du sarri askotan, eta gutxitan hartzen du ira

kaslearen erantzuna asegarriztat. Entropia adierazteko zailtasuna bi puntutan agertzen da: alde batetik, entropia ez dela lana edo beroa bezain nabaria, eta bestetik, -nahigabe noski- galdera ez delako zehatza. Zailtasunak ekidingo dira **Entropia zer da?** galdera ahazten badugu eta, adibidez, entropia tenperaturarekin nola aldentzen den kontsideratzen badugu. Entropiaren jokabidea baldintza desberdinenpean ezagutzen badugu, entropiaren naturaz zerbait esan ahal izango dugu.

Entropia beheko ekuazioaz definituta dator:

$$dS = \delta Q_{\text{itzul}} / T \quad (7.2)$$

eta, beraz, egoera-ezaugarri extentsiboa da. Egoera aldaketa jakin baterako:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \delta Q_{\text{itzul}} / T \quad (7.3)$$

S_2 eta S_1 balioak, 1 eta 2 egoerez dependatzen dutenez, transformazioa itzulgarria ala itzulezina izateak ez du axolarik. S kalkulatzeko, (7.3) ekuazioa erabiltzen bada, **ibilbide itzulgarrietan** zehar transmititzen den beroa erabili behar da.

7.4.- **SISTEMAREN EGONKORTASUN MEKANIKO ETA TERMODINAMIKORAKO BALDINTZAK.**

Entropiaren analisi sakon batetara abiatu baino lehen, bi egite azpimarratu behar dira. Lehendabizi, substantzi hutsen bolumen konstantepeko bero-ahalmena beti positiboa dela; eta bigarren, substantzia honen β konpresibilitate-koefizientea ere positiboa dela. Bi egite hauek ematen dizkigute egonkortasun mekaniko eta termikora ko baldintzak. Ikus dezagun zergatik.

Eman dezagun C_v negatiboa duen sistema dugula, eta sistemak bolumena konstantea mantentzen duela. Korrante bero batek sistemari eragiten badio, ingurugiroari dQ_v bero-kantitate positiboa dario. Definizioz: $dQ_v = C_v dT$, eta beraz C_v negatiboa izanik dQ_v positiboa izateko dT -k negatiboa izan beharko du. Hots, sistemarentzako bero-jarioak sistema hoztu egiten du, zeinek bero-jario handiagoa sortzen bait du, eta, azkenik, sistema gehiago hozten da. Argudio berdina erabiliaz, korrante hotzek, sistema tenperatura altuetara eramango lukete. Honela, C_v -k positiboa izan behar du sistemaren egonkortasun termikoa mantentzeko.

Bestalde, egonkortasun mekanikoari lotuaz, konpresibilitate-koefizientea honela definitzen da:

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (7.4)$$

eta beraz, tenperatura konstantepean: $dp = -(dV/V\beta)$. Suposa dezagun, tenperatura konstantepean, sistema apur bat konprimatzen dela; dV negatiboa da, orduan, β negatiboa bada, dp -k ere negatiboa izan beharko du (7.4) ekuazioa bete dadin. Sistemaren presioa jaisten da, honek kanpoko presioak gehiago konprimi dezan dakar, zeinek presioaren jaistera handitzen bait du. Bolumena handitu egingo baltz, sistemaren egonkortasun mekanikoa zihurtatzeko β -k positiboa izan behar du.

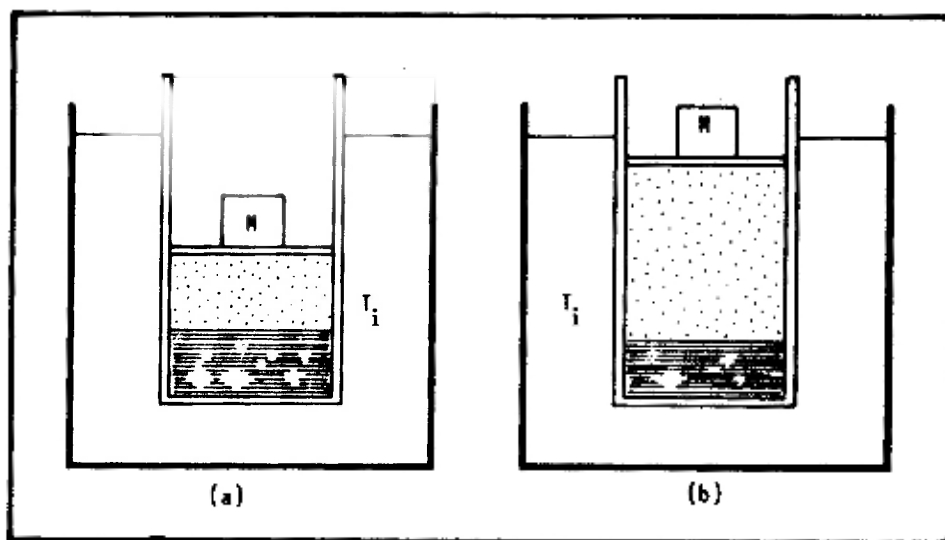
7.5.- ENTROPI ALDAKETA TRANSFORMAZIO ISOTERMIKOETAN.

Transformazioa isotermikoa denez (7.3) ekuazioa integratuz, zera lortzen da:

$$\Delta S = \frac{Q_{itzul}}{T} \quad (7.5)$$

Transformazioaren entropi aldaketa kalkulatzeko, egoera-aldaketa itzulgarriki bihurtzeko behar den beroa neurtzea besterik ez dago. Bero-kantitateak kalorietan ematen direnez, entropi unitatea kaloria/gradu izango da.

(7.5) ekuazioaren erabilpenetako bat agregazio-egoeraren aldaketan ematen den entropi aldaketa kalkulatzeko da. Demagun, 1 atm-tan orekan dauden likido bat eta beronen lurritza. Temperatura oreka-tenperatura da; hau da, irakite-tenperatura. Sistema pistoi higigarri batez itxita dagoen zilindro baten barnean dago; 7.1.a.irudia. Sistema T_i oreka-tenperaturan dagoen ator berotzaile batez ingurua.



7.1.Irudia: Likido baten lurrintze itzulgarria.

ratzen da. Atorraren tenperatura infinitesimoki handitzen bada, sistemarentzako bero-kantitate txiki bat dario iturriari; orduan, likidoa apur bat lurrintzen da eta M masa igotzen da: 7.1.b.irudia. Atorraren tenperatura infinitesimoki jaisten bada, bero-kantitate berdina pasatuko da atorrerantz. Sortutako lurritza kondentsatu egiten da, eta M masak hasierako posizioa berreskuratzen du. Eman den prozesu osoa itzulgarria izan da. Presioa konstantea denez gero, sortu den beroa H da eta orduan (7.5) ekuazioak beheko itxura hartzen du:

$$\Delta S_{lu} = \Delta H_{lu} / T_i \quad (7.6)$$

Arrazoi berdinaren ondorioz, fusio-entropia, fusio-tenperaturaren zera izango da:

$$\Delta S_u = \Delta H_u / T_u \quad (7.7)$$

ΔH_u eta T_u fusio-beroa eta fusio-tenperatura izanik hurrenez hurren.

Era orokor batean, edozein fase-aldaketarako entropi aldaketa oreka-tenperaturan hauxe izango da:

$$\Delta S = \Delta H/T_e \quad (7.8)$$

7.6.- TROUTON-EN ERREGELA.

Likido askorentzat, lurrintze-entropiak irakite-tenperaturan gutxi gora behera balio berdina du.

$$\Delta S_{lu} \approx 21 \text{ eu/mol} \quad (7.9)$$

(eu = entropi unitatea)

(7.9) ekuazioari Trouton-en erregela deritzen. Honen ondorioz, erregela hau betetzen duten likidoek zera betetzen dute.

$$\Delta H_{lu}(\text{cal/mol}) = 21 T_i \quad (7.10)$$

Ekuazio hau, likidoen lurrintze-beroa kalkulatzeko, oso baliagarria da irakite-tenperatura ezagutzen bada, noski.

Trouton-en erregela ez da ez asoziatutako likidoen kasuan (ura, alkoholak eta aminak) ezta ere 150 K baino tenperatura baxuagotan irakiten duten likidoen kasuan betetzen.

7.7.- ENTROPI ALDAKETAK ETA SISTEMAREN BESTE EZAUGARRIAK.

Entropia definitzen duen ekuazioak

$$dS = \delta Q_{\text{itzul}} / T \quad (7.11)$$

entropia eta ingurunean sortzen den beroa erlazionatzen ditu. Entropia sistemaren beste zenbait ezaugarriekin erlazionatzea komenigarria izan daiteke.

Presio/bolumen lana besterik egiten ez bada, lehenengo legeak beheko itxura hartzen du:

$$\delta Q_{\text{itzul}} = dE + p dV \quad (7.12)$$

(7.12) ekuazioa T-z zatituz eta dS-ren definizioa erabiliz

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \quad (7.13)$$

zeinek entropi aldaketa energi aldaketa eta bolumen-aldaketarekin erlazionatzen bait du. (7.13) ekuazioa lehenengo eta bigarren legeen konbinazioa da eta termodinamikaren funtsezko ekuazioa da.

(7.13) ekuazioaren arabera, entropia bi era desberdinez alda daiteke: energia aldatuz edo bolumena aldatuz. Ohar bedi irakurlea bolumena konstantea mantentzen bada, energi handiketak entropi handiketa erakartzen duela. Era berean, energia konstantea denean, bolumen-handiketak entropi handiketa erakartzen du.

7.8.- TENPERATURA ETA PRESIO-ERLAZIOAK.

7.8.1.- ENTROPIAREN ALDAKUNTZA TENPERATURAZ.

Ondoko ekuazioa aplikazio generalekoa da, baldin eta beronen lana,expantsio lana bada.

$$dS = \frac{dE + PdV}{T} \quad (7.14)$$

Bolumena konstantea delarik, aldaketa infinitesimal bate-rako, hau da, dV zero denean, (7.14) ekuazioa $dS_v = dE_v/T$ bihurtzen da edo beste era honetan:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_v = \frac{1}{T} \quad (7.15)$$

Deribazio partzialaren arau generalen arabera, bai S eta bai E , T eta V -ren funtzioak direnez:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \bigg/ \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

eta $(\partial E/\partial T)_v$, C_v -ren berdina denez gero, (7.15) ekuaziotik zera ateratzen da:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{C_v}{T} \quad (7.16)$$

Bolumen konstantepeko baldintzak suposatzen badira, emaitza era honetan azal daiteke:

$$dS_v = \frac{C_v}{T} dT = C_v d \ln T$$

integratuz, honela geratzen delarik:

$$(S - S_0)_v = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT = \int_0^T C_v d \ln T \quad (7.17)$$

S , sistemaren entropia da T temperaturan, eta S_0 balio hipotetikoa zero absolutuan, bietako bolumena berdina delarik.

Bolumen konstantean T_1 -etik T_2 -ra dagoen temperatura-aldaketari laguntzen dion entropi gehikuntzarentzako, ondoko hau lortzen da:

$$(S_2 - S_1)_v = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} C_v d \ln T \quad (7.18)$$

Nola H entalpia $E + pV$ -ren berdina den, definizioz zera deduzitzen da:

$$\text{Presio konstantepean } dH_p = dE_p + p dV$$

eta hemendik (7.14) ekuazioaren arabera, zera gertatzen da:

$$dH_p = T dS_p, \text{ edo}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_p = \frac{1}{T} \quad (7.19)$$

Beraz, (7.16) ekuazioa ateratzeko eritziak erabiliz eta $(\partial H / \partial T)_p = C_p$ propietatea haztu gabe, ondoko ekuazioa lortzen da:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad (7.20)$$

Temperatur aldaketentzako presio konstantepean

$$(S - S_0)_p = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = \int_0^T C_p d \ln T \quad (7.21)$$

eta,

$$(S_2 - S_1)_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T \quad (7.22)$$

(7.22) ekuaziotik aplikazio garrantzitsu bat lortzen da: presio konstantepean, temperatur aldaketa jakin batentzako, sistema baten entropi gehikuntza jakiteko; bi prozedura erabil daitezke batak grafikoa eta bestea analitikoa. Lehenengoan, C_p/T -ren balioak ardatz batzutara eramaten dira temperaturakiko edo C_p -ren balioak $\ln T$ -rekiko, eta kurbaren azpian T_1 eta T_2 ordenatu ordezkarien artean dagoen azalera neurtzen da.

Azalera honen neurriak (7.22) ekuazioko integralaren balioa ematen du, eta beraz, T_1 -etik T_2 -ra dagoen temperatur aldake-

tarentzako entropi gehikuntza. Bestalde, C_p tenperaturaren funtzio bat bezala adieraz daiteke.

Adibidea: Magnesio solidoaren bero-ahalmena 1 atm-ko presiopean 0°C-tik 560°C-tarainoko tenperatur tartean ondoko ekspresioaz dator emana

$$C_p = 6,20 + 1,33(10^{-3}) T + 6,78(10^{-4}) T^2 \text{ cal atomog}^{-1} \text{ grad}^{-1}$$

Kalkula itzazu entropi gehikuntza, atomo-gramoko, 1 atm-ko presiopean, 300 K-etik 800 K-etarainoko tenperatur gehikuntza batentzako.

$$\frac{C_p}{T} = \frac{6,20}{T} + 1,33(10^{-3}) + 6,78(10^{-4}) T^{-3}, \text{ eta hemendik,}$$

(7.22) ekuazioz

$$(S_{800} - S_{300})_p = \int \left[\frac{6,20}{T} + 1,33(10^{-3}) + 6,78(10^{-4}) T^{-3} \right] dT =$$

$$= 6,20 \ln \frac{800}{300} + 1,33(10^{-3})(800-300) - \frac{1}{2} 6,78(10^{-4})$$

$$\left[(800)^{-2} - (300)^{-2} \right] =$$

$$= 6,083 + 0,665 + 0,324 = 7,07 \text{ cal atomog}^{-1} \text{ grad}^{-1}$$

Entropi gehikuntza beraz, 7,07 cal atomog⁻¹ grad⁻¹ da.

Atal honetan azaldu ditugun ekuazioak erabat generalak direla esan beharra dago, hau da, ez daudela mugatuta sistema gase osotara. Gasei bezala aplikagarriak dira solido eta likidoei. Halere fase-aldaketarik gertatzen bada, (7.17) eta (7.18) ekuazioek, bolumen konstantepean eta orobat (7.21)(7.22) ekuazioek presio konstantepean bereiziki aldaketatxo bat eskatzen dutela behatu beharko da. Adibidez, kontsideratu den tenperatur tartean barnean, urtea, baporizazioa edo era kristalinoaren aldakuntza. Mota hauetako kasuetan, fase-aldaketari laguntzen dion entropi gehikuntza batu egin behar

zaie lehengo ekuazioek emandako balioei.

7.9.- ENTROPIAREN ALDAKUNTZA PRESIO ETA BOLUMENAREKIN.

Zatitzaileak kenduz (7.14) ekuaziotik, zera ikusten da:

$$pdV = TdS - dE$$

temperatura konstantearen baldintza aplikatuz gero, ekuazio hau beste era honetan azal daiteke

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (7.23)$$

Bolumen konstantean temperaturarekiko deribatuz

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \quad (7.24)$$

Gogoratzen badugu $C_V = (\partial E / \partial T)_V$ dela, errazki lortzen da (7.16) ekuazioa bolumenarekiko deribatuz.

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V}$$

dS eta dE diferentzial osoentzako, ez du garrantzirik deribatze ordenak, beraz, $\partial^2 S / \partial T \partial V$ eta $\partial^2 S / \partial V \partial T$ berdin berdinak dira, hala nola $\partial^2 E / \partial V \partial T$ eta $\partial^2 E / \partial T \partial V$.

Lortu dugun emaitza hau eta (7.24) ekuazioa konbinatuz beste honetara iristen gara:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (7.25)$$

Beraz temperatura konstantean $(\partial P / \partial T)_V$ magnitude lortezazatik atera ahal izango da.

Adibidez, gas ideal batentzako, magnitude hau R/V da; hau da:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{R}{V}$$

Entalpia definitzen duen $H=E+PV$ erlazioaren diferentziazio generalak ondoko hau ematen du.

$$dH = dE + PdV + VdP$$

eta hau (7.14) ekuazioarekin konbinatzen bada, hauxe lortzen da:

$$dH = TdS + VdP \quad (7.26)$$

Temperatura konstantean honek (7.23) ekuazioaren antzeko forma hartzen du:

$$V = -T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \quad (7.27)$$

eta presio konstantepean, temperaturarekiko deribatuz

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -T \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T}$$

(7.20) ekuaziotik eta $C_p = (\partial H / \partial T)_P$ dela gogoratuz, presioarekiko deribatuz zera lortzen da:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P}$$

eta aurreko ekuazioarekin gonbaratuz, ondoko hau izango dugu:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (7.28)$$

nola $(\partial V / \partial T)_p$ lor daitekeen, bai p - V - T datuetatik edo baita ere egoera-ekuazio egoki batez, tenperatura konstantepean, entropiaren aldakuntza presioarekiko aurki dateke. (7.28) ekuazioa ordenatuz gero, p_1 eta p_2 presio-mugen artean integratuz, tenperatura konstantepean, emaitza hau lortzen da:

$$S_2 - S_1 = - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (7.29)$$

eta beraz, entropiaren aldakuntza $(S_2 - S_1)$ lor daiteke $(\partial V / \partial T)_p$ baliok presio desberdinetan ardatz batzutura eramanez presioarekiko, integrala grafikoki kalkulatzeko. Bestalde, $(\partial V / \partial T)_p$ -rentzako ekspresio bat presioaren funtzio bezala lor daiteke egoera-ekuazio egoki baten bidez, eta orduan (7.29) ekuazioa analitikoki askatu.

7.10.- ENTROPIA ETA TENPERATURA: ERA OROKORRA.

Sistemaren egoera tenperatura eta beste edozein, x konstantepeko transformazio itzulgarri batentzako bero-ahalmena honela definitzen da, $C_x (dQ_{itzul})_x / dT$. Definizio hau entropiarenarekin konparatuz, x konstantepean:

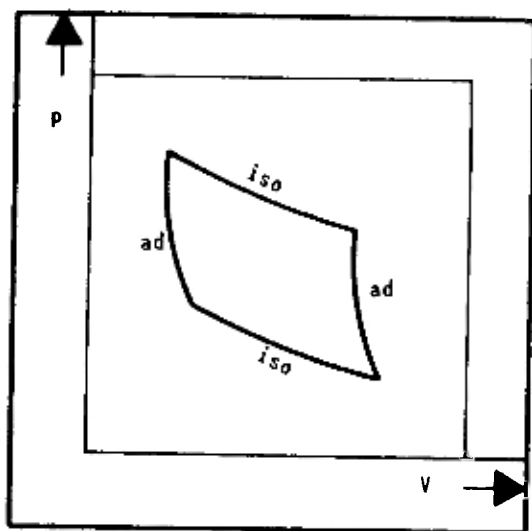
$$dS = \left(\frac{C_x}{T} \right) dT \quad \text{edo} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = \frac{C_x}{T} \quad (7.30)$$

honen ondorioz, edozein egoeratan entropiak tenperaturarekin duen dependentzia erraza da; koefiziente diferentziala bero-ahalmena zati tenperatura da. Aplikabide praktiko gehienetan x, v edo p da. Beheko berdintzak bero-ahalmenaren definiziotzat jo daitezke, ordua:

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad \text{edo} \quad C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (7.31)$$

ARIKETAK.

- 7.1.- Q_1 eta W positiboak badira, frogatu Q_2 ere positiboa dela edozein ziklotarako.
- 7.2.- Frogatu edozein ziklotarako Q_1 eta Q_2 positiboak direla $T_1 > T_2$ eta W positiboa denean.
- 7.3.- Carnot-en zikloa bi transformakuntza adiabatiko itzulgarritz eta bi transformazio isotermiko itzulgarritz osatzen da. p - V diagramak irudiko itxura du.



7.2. Irudia.

- a) Marraztu Carnot-en zikloaren T - S diagrama.
- b) Grafikoki adierazi zikloan zehar egindako lan osoa
- c) Frogatu diagrama erabiliz Carnot-en makinaren etekina txikiagoa dela iturri beroaren tenperatura behar izan den edo iturri hotzaren tenperatura goratzen bada.

- 7.4.- Demagun ondorengo zikloa: hasiera batean 25°C -tan eta 1 atm -tan dagoen gas ideala; lehenengo etapan, zero balioko kanporesioaren aurkako hedapen isotermikoak bolumena bikoiztu egiten du. Bigarren etapan; $\frac{1}{2}\text{ atm}$ -tik 1 atm -raino konpresio isotermiko itzulgarria.

- a) Kalkulatu $\oint \frac{dQ}{T}$ -ren balioa.
- b) Kalkulatu bigarren urratsaren ΔS .

c) Kalkulatu lehenengo etaparen ΔS .

d) Frogatu lehenengo etaparen ΔS ez dela Q_1/T .

7.5.- Bi tenperatur iturriren artean dabilen hozkailu itzulgarri baten etekina

$$\epsilon = \frac{Q}{-W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad \text{da.}$$

a) Kalkulatu tenperatur iturriak 25°C eta -5°C badira etekina.

b) Kalkulatu 25°C -tan dagoen gelari 1 cal emateko -5°C -ko hozkailuak egiten duen lana.

7.6.- Gas idealaren n molek Carnot-en zikloa jarraitzen dute. Iturri beroaren eta hotzaren tenperaturak T_1 eta T_2 badira hurrenez hurren eta V_1 hasierako bolumena, V_2 , hedapen isotermikoa egin ondoren, bolumena, V_3 , hedapen adiabatikoa egin ondorengo eta V_4 konpresio isotermoa egin ondorengo; zikloan zehar egindako lana eta makinaren etekina T_1, T_2, V_1 eta V_2 -ren funtzio bezala eman.

7.7.- Helioaren irakite-puntua 4 K da eta hidrogenoarena 20 K.

a) Bi tenperatura hauen artean lan egingo lukeen makina termikoaren etekina zein litzateke?.

b) Zein izan beharko litzateke makina termiko itzulgarri batean iturri beroaren tenperatura a) atalean lortutako etekina jadesteko, iturri hotza 300 K-etan dagoela jakinik?.

7.8.- Demagun $\frac{1}{2}$ Hp-tako ($1 \text{ Hp} = 10,688 \text{ kcal/min}$) motore batez dabilen hozkailua. Beronen etekina makina itzulgarriaren 75% da. Iturrien tenperaturak -20°C eta 35°C badira zein da iturri hotzari darian beroa?.

8.- TERMODINAMIKAREN HIRUGARREN PRINTZIPIOA.

- 8.1.- ENTROPI ALDAKETAK GAS IDEALETAN.
- 8.2.- GAS IDEALAREN ENTROPIA ESTANDARDADA.
- 8.3.- TERMODINAMIKAREN HIRUGARREN LEGEA.
- 8.4.- ZENBAIT KONTSIDERAZIO ENTROPIARI BURUZ.
- 8.5.- ERREAKZIO KIMIKOEN ENTROPI ALDAKETAK.

8.1.- **ENTROPI ALDAKETAK GAS IDEALETAN.**

Aurreko kapituluaren lortutako ekuazioek aplikabide orokorra daukate, baina itxura guztiz sinplea hartzen dute gas idealei aplikatzen zaienean. Gas idealetan $dE = C_v dT$. Beraz,

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{p}{T} dV \quad (8.1)$$

Era berean, gas idealetan, $p = RT/\bar{V}$, eta:

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}_v}{T} dT + \frac{R}{\bar{V}} d\bar{V} \quad (8.2)$$

edo

$$\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{V}} \right)_T = \frac{R}{\bar{V}} \quad (8.3)$$

Aurreko ikasgaian ikusi dugun bezala, deribatu hau beti positiboa denez, transformazio isotermiko batean gas idealaren entropia bolumenarekin handitu egingo da.

Aldaketa finito batean zehar, (8.2) ekuazioa integratu egiten da:

$$\Delta \bar{S} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}_v}{T} dT + R \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}}$$

$\bar{C}_v$ konstantea bada:

$$\Delta \bar{S} = \bar{C}_v \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \right] + R \ln \left[\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \right] \quad (8.4)$$

Gas idealaren entropia T eta p -ren funtzio bezala adieraz daiteke, $dH = C_p dT$ dela kontutan hartzen bada,

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{V}{T} dp$$

Baina

$$\bar{V} = \frac{RT}{p}$$

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}_p}{T} dT - \frac{R}{p} dp \quad (8.5)$$

edo

$$\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial p} \right)_T = - \frac{R}{p} \quad (8.6)$$

zeinek, egcera isotermikoan, entropia presioa handitzearekin jaisten dela frogatzen bait du.

(8.5) ekuazioa integratuz, aldaketa finito baterako entropi aldaketa jakin daiteke:

$$\Delta \bar{S} = \bar{C}_p \ln \left[\frac{T_2}{T_1} \right] - R \ln \left[\frac{p_2}{p_1} \right] \quad (8.7)$$

$\bar{C}_p$ konstantetzat hartu izan da integratzeko unean.

8.2.- GAS IDEALAREN ENTROPIA ESTANDARDA.

Tenperatura konstantepeko egoera-aldaketa batean (8.6) ekuazioak beheko ixura hartzen du:

$$d\bar{S} = - \frac{R}{p} dp$$

Ekuazio hau 1 atm-tatik edozein p presioraino integratzen dugula suposa dezagun. Orduan:

$$\bar{S} - \bar{S}^\circ = - R \ln \left[\frac{p}{1 \text{ atm}} \right] \quad (8.8)$$

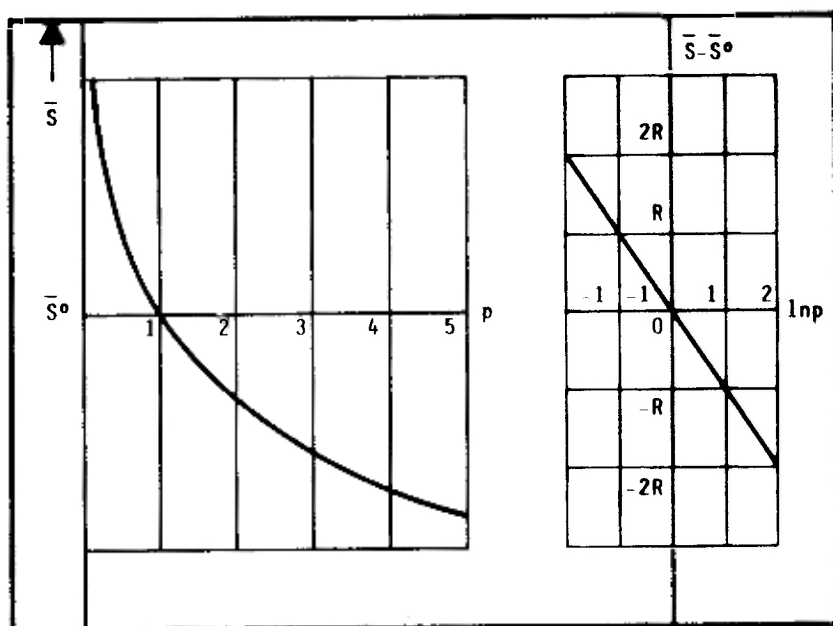
S° entropia molarraren balioa 1 atm-etan izanik. Hau da, hain zuzen, entropia estandarda.

(Kontuz!, presioa atmosferatan adierazi behar da eskuinaldeko osagaia koherentea izan dadin). (8.8) ekuazioa, generalean,

beste itxura sinpleago batean adierazten da:

$$\bar{S} - \bar{S}^\circ = R \ln p \quad (8.9)$$

8.1.a.irudian gas idealarentzako $\bar{S} - \bar{S}^\circ$ vs. p irudikapena dago. Presioarekiko entropiaren beherapena handia da presio baxuetara eta txikia presio altuetako. Irudikapena lineala izan daiteke $\bar{S} - \bar{S}^\circ$ vs $\ln p$ irudikatzen bada; 8.1.b.irudia.



8.1. Irudia: a) $\bar{S}$ vs p ; b) $\bar{S} - \bar{S}^\circ$ vs $\ln p$.

8.3.- TERMODINAMIKAREN HIRUGARREN LEGEA.

Kontsidera dezagun solido baten transformazioa zero absolututik T temperatura batetaraino (T temperatura fusio-temperatura baino baxuagoa izanik).

$$\text{Solido } (0 \text{ K}, p) \longrightarrow \text{Solido } (T, p)$$

(7.18) ekuazioaren arabera, entropi aldaketa zera da:

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (8.10)$$

Entropia tenperaturarekin batera handitzen denez, (8.10) ekuazioaren integrala positiboa izango da. Honen ondorioz, S_0 entropiaren balio txikiena, 0 K-tan ematen da. Entropia temperatura altuagotan S_0 baino handiagoa da. 1913.urtean, M.Planck-ek edozein substantzia huts kristalinorentzat 0 K-tan entropiak zero balio zuela proposatu zuen. Hauxe da, hain zuzen, termodinamikaren hirugarren legea.

"Substantzia huts kristalino baten entropia, tenperaturaren zero absolutuan zero da".

Hirugarren legearen arabera, (8.10) ekuazioak beheko itxura hartzen du:

PLANCK, Max

Alemaniko Kiel-en jaio zen, 1858.urtean, eta 1947.urtean hil. München eta Berlin-en ikasi ondoren, 1879.urtean bere doktoratutza burutu zuen. Bere tesia Termodinamikaren bigarren legeari buruzkoa izan zen. Kiel-go Unibertsitatean irakasle izan ondoren, 1899.urtean Berlin-go Unibertsitatean Fisika Teorikozko irakasle izendatu zuten. Teoria kuantikoaren asmatzailea, nolabait, bera dela esan dezakegu. Berak aiderazi zuen lehenik energia kuantizaturik dagoela. Hortik dator akzio-kuantua (Planck-en konstantea).

Egindako lan guztiak gogoan izanik, 1918.urtean Fisikako Nobel Saria eman zioten.

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (8.11)$$

S_T -ri hirugarren legearen entropia deritzo. Presioa 1 atm-koa bada. S_T^0 entropia estandarra izango da. 8-1.taulan entropia estandar batzuren balioak ematen dira.

Egoera fisikoaren aldaketak (substantzia urtzerakoan, edo lurrintzerakoan) entropi handiketa erakartzen duenez, entropia hau kontutan hartu behar da likidoen edo gasen entropia kalkulatzeko orduan. Likidoen entropia estandarra fusio-

-tenperaturatik gora honela adierazten da.

$$S_T^0 = \int_0^{T_u} \frac{C_p^0(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_u^0}{T_u} + \int_{T_u}^T \frac{C_p^0(l)}{T} dT \quad (8.12)$$

Era berean, irakite-tenperaturatik gora, gasen entropia estandarda, zera da:

$$S_T^\circ = \int_0^{T_u} \frac{C_p^\circ(s)}{T} dT + \frac{\Delta H_u^\circ}{T_u} + \int_{T_u}^{T_i} \frac{C_p^\circ(l)}{T} dT + \frac{\Delta H_{lu}^\circ}{T_i} + \int_{T_i}^T \frac{C_p^\circ(g)}{T} dT \quad (8.13)$$

Hildo beretik, solido batek era kristalino biren artean trantsiziorik jasaten badu, bere trantsizio-tenperaturaren aldaketari dagokion entropi aldaketa ere kontutan hartu behar da. Entropia kalkulatzeko unean, substantziaren bero-ahalmena kontu handiz neurtu beharra dago egoera fisiko desberdinetan. Neurketa zero absolututik interesatzen zaigun tenperaturaraino egin behar da. Trantsizio-bero eta -tenperaturak ere neurtu egin behar dira. Neurketa hauek kalorimetriaz egin daitezke.

Zenbait solidoren bero-ahalmena oso tenperatura baxutan neurtu ahal izan da; zero absolutuaren gradu-ehunenetan. Hala ere, ez da hau gauza arrunta. Bero-ahalmenen neurketak 10 K eta 15 K artean egiten dira. Tenperatura baxu hauetan solidoen bero-ahalmek Debye-ren tenperatura absolutuarekiko kuboaren legea betetzen du; hots,

$$C_v = a T^3 \quad (8.14)$$

DEBYE, Peter J.W.

Fisikari ospatsu hau 1884. urtean jaio zen Holandan. Holandako, Alemaniako eta Suizako zenbait Unibertsitatetan irakasle izan zen, eta 1935. urtean Berlin-goan. Bide batez, Fisika Institutuko zuzendari izendatu zuten. Gaur egun, New York estatuko Ithaca-ko Cornell Unibertsitateko irakasle da. Molekulen egituraz arduratu da bereziki. Lan hauek zirela eta, 1936. urtean Kimikako Nobel Saria eman zioten.

a substantzia desberdin bakoitzerako konstantea izanik. Tenperatura hauetan C_p eta C_v ezin dira bereizi eta honela 0 K eta T' tenperatura baxuenaren arteko C_p/T -ren integrala kalkulatzeko erabiltzen da Debye-ren legea. Debye-ren legearen arabera:

$$a = (C_p) T' / T^3$$

Bukatzeko, eman dezagun Nernst-i (1906) sor zaion Termodinamikaren hirugarren legearen definizioa. "Solido kristalino hutsen

artean gertatzen den edozein erreakzio kimikoaren entropi aldaketa zero da".

NERNST, Hermann Walter

Kimikari-fisikari aleman ospetsu hau 1864.urtean jaio zen. Historian izan dakoetan handienetakoa bat. Leipzig-en Göttingen-en irakasle. Handik, 1905.urtean, Berlingo Unibertsitatara joana. Kimika-Fisika Institutuko zuzendari bezala joan zen. 1925.urtean Planck Institutu Fisikoko zuzendari izendatu zuten. Voltaren pilaren teoria ipini zuen eta bere ikerketan fenomeno elektrokimikoez, erreakzio-abiaduraz e.a. ihardun zuen. 1906.urtean bere Beroaren Teorema eman zuen. Lege hau Termodinamikaren III. Printzipioaren oinarri izan da. 1920.ean Kimikako Nobel Saria eman zioten, eta 1941.ean hil zen.

8.4.- ZENBAIT KONTSIDERAZIO ENTROPIARI BURUZ.

8-1. taulan zenbait substantziren entropia estandardak ematen dira. Eta balio hauei, kontsiderazio batzuk egitea interesgarri dirudi:

- 1.- Gasen entropia likidoena baino handiago da eta, era berean, likidoena solidoena baino handiagoa.
- 2.- Gasen entropia masarekiko logaritmikoki handitzen da.
- 3.- Biratzezko bero-ahalmenaren eragina masa berdina duten gasen konparaketaz ikusten da. Honela, Ne -tik HF -ra pasatzerakoan, bi biratze askatasun-mailek 6,52 e.u. eransten zaizkio entropiari; H_2O -k duen bira gehigarriak 3,4 e.u.-tan handitzen du entropia.
- 4.- Solido monounitario sinpleen kasuan, bero-ahalmena, bibrazionala da soilik. Kohesio-energia altua duten solidoek (diamanteak adibidez) entropia baxua dute eta, aldiz, kohesio-energia baxua duten solidoek (silizioak, adibidez) entropia altuagoa dute.
- 5.- Bi, hiru, lau... unitate sinplez osatuta dagoen solidoaren entropia, unitate bakarrez osatutako solidoen entropia baino bi, hiru, lau... aldiz handiagoa da.

8.1.TAULA: Entropia estandardak 25°C-tan ($\text{cal grad}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

Solidoak		FeS(α)	16,1	Likidoak		Triatomikoa	
<i>Monounitario sinplea</i>		MnO	14,4	Hg	18,5	H ₂ O	45,106
C (diamantea)	0,5829	MgO	6,4	Br ₂	36,4	O ₃	56,8
Si	4,47	CaO	9,5	H ₂ O	16,716	H ₂ S	49,15
Sn (zuria)	12,3	SrO	13,0	HNO ₃	37,19	SO ₂	59,40
Pb	15,51	BaO	16,8	TiCl ₄	60,4	NO ₂	57,47
Zn	9,95	NaF	14,0	CH ₃ OH	30,3	N ₂ O	52,58
Cu	7,96	NaCl	17,30	C ₂ H ₅ OH	38,4	NOCl	63,0
Ag	10,206	KF	15,91			CO ₂	51,061
Ni	7,20	KCl	19,76			<i>Tetraatomikoa</i>	
Co	6,8	KBr	23,05			SO ₃	61,24
Fe	6,49	KI	24,94			NH ₃	46,01
Mn(x)	7,59	<i>Biunitario konplexua</i>		Gasak		P ₄	66,90
Ti	7,24	FeS ₂	12,7	<i>Monoatomikoa</i>		PF ₃	64,12
Al	6,769	CaC ₂	16,8	He	30,126	PCl ₃	74,79
Mg	7,77	NH ₄ Cl	22,6	Ne	34,948	HCHO	52,26
Ca	9,95	MgCO ₃	15,7	Ar	36,983	C ₂ H ₂	47,997
Sr	13,0	CaCO ₃ (kaltzita)	22,2	Kr	39,19	<i>Pentaatomikoa</i>	
Ba	16,0	SrCO ₃	23,2	Xe	40,53	CH ₄	44,50
Na	12,2	BaCO ₃	26,8	<i>Diatomikoa</i>		SiH ₄	48,7
K	15,2	NaNO ₃	27,8	H ₂	31,211	SiF ₄	68,0
<i>Monounitario konplexua</i>		KClO ₃	34,17	HF	41,47	<i>Hexaatomikoa</i>	
I ₂	27,9	KClO ₄	36,1	HCl	44,617	N ₂ O ₄	72,73
P ₄	42,4	<i>Triunitario sinplea</i>		HBr	47,437	PCl ₅	84,3
S ₈ (erronbikoa)	60,96	SiO ₂ (kuartzo, II)	10,0	HI	49,314	C ₂ H ₄	52,45
C (grafitoa)	1,3609	Cu ₂ O	24,1	F ₂	48,6	<i>Oktaatomikoa</i>	
<i>Biunitario sinplea</i>		Cu ₂ S	28,9	Cl ₂	53,286	C ₂ H ₆	54,85
SnO	13,5	Ag ₂ O	29,09	Br ₂	58,639		
PbO (gorria)	16,2	Ag ₂ S (erronbikoa)	34,8	I ₂	62,280		
PbS	21,8	MnO ₂	12,7	O ₂	49,003		
ZnO	10,5	TiO ₂ (errutiloa)	12,01	N ₂	45,767		
HgO (gorria)	17,2	Na ₂ O	17,4	NO	50,339		
CuO	10,4	<i>Triunitario konplexua</i>		CO	47,301		
CuS	15,9	Na ₂ SO ₄	35,73				
AgCl	22,97	<i>Pentaunitarioa</i>					
NiO	9,22	Al ₂ O ₃ (x)	12,186				
CoO	10,5	Fe ₂ O ₃	21,5				
FeO (wustita)	12,9	<i>Heptaunitarioa</i>					
		Fe ₃ O ₄	35,0				

6.- Unitate konplexu bakar baten kasuan, Van der Waals-en indarrek batzen dute solidoa. Entropia, beraz, handia da.

7.- Kristalak unitate konplexuak dituenean ere, entropia altua da.

8.5.- ERREAKZIO KIMIKOEN ENTROPI ALDAKETAK.

Erreakzio kimikoen entropia estandarda kalkulatzeko momentuan, taulatutako datuak erabiltzen dira, entalpia estandarda kalkulatzekoan egiten zen antzera. Badago, hala ere, funtsezko desberdintasun bat, elementuen entropia estandardari ez zaio zero balioa ematen.

Dakusagun adibide bat. Bedi beheko erreakzioa:



Entropia estandardaren aldaketa hauxe da:

$$S^\circ = S^\circ_{(\text{amaieran})} - S^\circ_{(\text{hasieran})} \quad (8.15)$$

baina

$$S^\circ_{(\text{amaieran})} = 2 \bar{S}^\circ_{\text{Fe}(s)} + 3 \bar{S}^\circ_{\text{H}_2\text{O}(l)}$$

$$S^\circ_{(\text{hasieran})} = \bar{S}^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3(s)} + 3 \bar{S}^\circ_{\text{H}_2(g)}$$

eta orduan:

$$\Delta S^\circ = 2 \bar{S}^\circ_{\text{Fe}(s)} + 3 \bar{S}^\circ_{\text{H}_2\text{O}(l)} - \bar{S}^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3(s)} - 3 \bar{S}^\circ_{\text{H}_2(g)} \quad (8.16)$$

8-1.taulako balioen arabera:

$$\Delta S^\circ = -52,0 \text{ e.u.}$$

Edozein T_0 temperaturarentzako erreakzioaren ΔS° -a ezagutzen bada berehalakoa da ΔS° -ren lorketa beste edozein temperaturatan, (7.18) ekuazio erabiliaz.

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{(\text{emaitzak})} - S^\circ_{(\text{erreakzionatzaileak})}$$

Presio konstantepean, temperaturarekiko diferentziatuz.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta \partial S^\circ}{\partial T^\circ} \right)_p &= \left(\frac{\partial S^\circ_{(\text{emaitzak})}}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S^\circ_{(\text{erreakzionatzaileak})}}{\partial T} \right)_p \\ &= \frac{C_p(\text{emaitzak})}{T} - \frac{C_p(\text{erreakzionatzaileak})}{T} = \\ &= \frac{\Delta C_p}{T} \end{aligned} \quad (8.17)$$

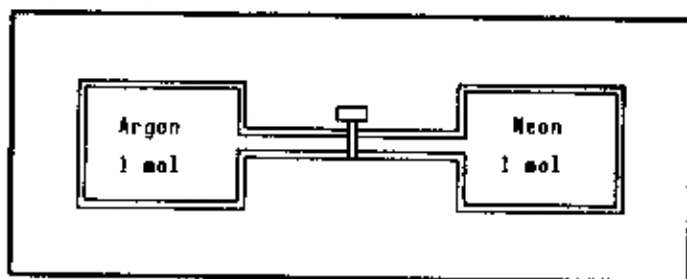
Ekuazio hau era diferentzialean idatzirik T_0 eta T artean integratuz:

$$\begin{aligned} \int_{T_0}^T d(\Delta S^\circ) &= \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \\ \Delta S^\circ_T &= \Delta S^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \end{aligned} \quad (8.18)$$

lortzen da ekuazio hau $T \rightarrow T_0$ temperatur tartean erabilgarria da, bai na emaitzek eta erreakzionatzaileek egoera fisikoen aldaketarik ez dutenean.

ARIKETAK.

8.1.- Demagun irudiko sistema; kalkulatu balbula irikitzean eta gasak nahastean sortzen den entropi gehikuntza. Gasak baldintza normaletan daude, idealak dira eta bolumen berdina betetzen dute.



8. Irudia.

8.2.- Gas ideal monoatomikoaren bi molekulak, hasiera batean 1 atm eta 300 K-tan daude eta ondorengo zikloa osatzen dute (etapak itzulgarriak dira)

- 1.- 2 atm-raino konpresio isotermikoa.
- 2.- Tenperaturaren gorapena isobarikoa 400 K lortu arte.
- 3.- Hasierako egoerara itzulketa $P=a+bT$ ibilbidea eginez (a eta b konstanteak dira).

Kalkulatu ΔE eta ΔS etapa bakoitzean.

8.3.- Termodinamikoki isolatuta dagoen zilindro batek bi zatitan zatitzen duen pistoi bat du. Hasiera batean pistoia erdian dago, alde batean, 1 l aire 300 K eta 2 atm-tan egonik eta beste aldean, beste 1 l aire 300 K eta 1 atm-tan. Pistoia berean uzten da oreka lortu arte. Kalkulatu bukaerako presioa eta ΔS . Aireak idealtzat jo eta marruskadurarik ez dagoela kontsideratu.

8.4.- Grafitoarentzat $\bar{S}_{298}^{\circ} = 1,3609 \text{ ue/mol}$ eta $C_p^{\circ}(\text{cal mol}^{-1} \text{ gradu}^{-1}) = -1,265 + 14,008 \cdot 10^{-3} T - 103,31 \cdot 10^{-7} T^2 + 2,751 \cdot 10^{-9} T^3$ direla, kalkulatu grafitoaren entropia molarra 1500 K-tan.

8.5.- Argonaren, B, bigarren birial-koefizienteak 0°C -tan $-21,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ eta 50°C $-11,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ balio du. Tenperaturarekin linealki aldatzen da. Demagun argonaren hedapen isotermiko itzulgarria 25°C -tan 10 atm-tik 1 atm-ra. Kalkulatu $Q, W, \Delta E, \Delta H$ eta ΔS beheko kasutarako.

a) gasa ideala bada

b) $P(V-b)=RT$ erabiliz $b=kT_e = -21,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ izanik

c) $P(V-B)=RT$ ekuazioa erabiliz.

8.6.- $\bar{C}_p = \frac{5}{2} R$ duen gas batentzat, gas(50 atm 400 K) gas(0,1 atm, 400 K) egoera aldaketarako. $\Delta S = 9,5 \text{ cal/K mol}$ da. Gasa 400 K eta 50 atm-tik 0,1 atm-ra adiabatikoki hedatzean lortzen duen bukaera-tenperatura eman.

8.7.- $\bar{C}_v = \frac{3}{2} R$ duen gas baten mol bat 0°C eta 2 atm egoeratik -40°C 0,40 atm egoerara eramaten da. Kalkulatu ΔS .

8.8.- Urarentzat $\alpha = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ grad}^{-1}$ 20°C -etan. Mol bat ur isotermikoki konprimitzen da 1 atm-tik 1000 atm-raino 25°C -tan. Kalkulatu ΔS , uraren dentsitatea 1 g/cm^3 dela suposatuz, hurrengo bi kasuetan.

a) Ura konprimiezinezkoa dela suposatuz

b) $\beta = 4,53 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$ dela suposatuz.

8.9.- Gas idealaren mol bat 300 K eta 1 atm egoeratik 0,5 atm egoerara adiabatiko eta itzulgarriki hedatzen da. Kalkulatu $Q, W, \Delta E$ eta ΔS ($\bar{C}_v = \frac{3}{2} R$).

8.10.- 9. ariketaren gasa baldintza berdinetan hedatzen da adiabatiko_{ki}, baina kasu honen azken presioaren berdina izango den presio baten aurka. Kalkulatu $Q, W, \Delta E$ eta ΔS .

9.- ESPONTANEITATEA ETA OREKA.

- 9.1.- ESPONTANEITATE ETA OREKARAKO OINARRIZKO BALDINTZAK.
- 9.2.- ESPONTANEITATE- ETA OREKA-BALDINTZAK ZENBAIT ERAGOZPEN KONTUTAN HARTURIK.
- 9.3.- ESPONTANEITATE ETA ITZULGARRITASUNAREN A-DIERAZPEN TERMODINAMIKOA.
- 9.4.- ALDAKETA ESPONTANEOEN INDAR BULTZATZAILEAK.
- 9.5.- TERMODINAMIKAREN OINARRIZKO EKUAZIOAK.
- 9.6.- EGOERA-EKUAZIO "TERMODINAMIKOA".
- 9.7.- A FUNTZIOAREN PROPIETATEAK.
- 9.8.- G FUNTZIOAREN PROPIETATEAK.
- 9.9.- GAS ERREALEN ENERGIA ASKEA.
- 9.10.- ENERGIA ASKEAREN DEPENDENTZIA TENPERATURAREKIKO.

9.1.- ESPONTANEITATE ETA OREKARAKO OINARRIZKO BALDINTZAK.

Oraingo honetan transformazio itzulezinen (benetakoak) eta itzulgarrien (idealak) arteko bereiztasun nabariak zeintzu diren aztertzen saiatuko gara. Honela, lehenik ondoko galdera hau planteatu dezakegu: zer nolako erlazioa existitzen da transformazio batean gertatzen den entropi aldaketaren eta honi dagokion bero-fluxu itzulezinaren artean?. Transformazio itzulgarri baten etapa guztietan, sistemak orekarekiko jasaten duen aldaketa oso txikia da, infinitesimala. Nahiz eta sistemak transformazio bat jasan, orekan mantentzen da egoera-aldaketa itzulgarria gertatzen den bitartean. Itzulgarritasun-baldintzak, beraz, oreka-baldintzak direla argi dago; honela, eta dS -ren definizioa kontutan izanik, itzulgarritasun-baldintza zerau da:

$$TdS = \delta Q_{itzul} \quad (9.1)$$

Ondorioz, (9.1) ekuazioa oreka-baldintza dela esan dezakegu.

Egoera-aldaketa itzulezina denean, baldintza, Clausius-en desberdintasunaren bidez adierazten da, hots:

$$TdS > \delta Q \quad (9.2)$$

Transformazio itzulezinak, benetako aldaketak, berezkoak edo espontaneoak dira. Honela, (9.2) desberdintasuna, espontaneitate-baldintza dela ondoriozta dezakegu. (9.1) eta (9.2) erlazioak batean elkar daitezke

$$TdS \geq \delta Q \quad (9.3)$$

non berdintasunak δQ -ren balio itzulgarria adierazten bait du.

Lehenengo legea aplikatuz gero, hots $\delta Q = dE + \delta W$, (9.3) erlazioa honela ipin daiteke:

$$TdS \geq dE + \delta W$$

edota

$$-dE - \delta W + TdS \geq 0 \quad (9.4)$$

δW gaiak lan-mota guztiak hartzen ditu kontutan, $\delta W = P_{op} dV + \delta U$. Beraz, (9.4) ekuaziora joanik:

$$-dE - P_{op} dV - \delta U + TdS \geq 0 \quad (9.5)$$

Bai (9.4) bai (9.5) ekuazioak transformazio baten oreka-baldintza (=) eta espontaneitate-baldintza (>) adierazten dituzte, sistemaren propietateen (dE, dV, dS) aldaketen eta transformazioari da gokion lan-kopuruaren (δW edo δU) funtzio bezala.

9.2.- ESPONTANEITATE- ETA OREKA-BALDINTZAK ZENBAIT ERAGOZPEN KONTUTAN HARTURIK.

(9.4) eta (9.5) ekuazioak era errazago batean ager daitezke laborategiak jartzen dituen eragozpenak kontutan hartzen baditugu. Azter ditzagun banaka agertzen diren eragozpen garrantzitsuenak

9.2.1.- TRANSFORMAZIOA SISTEMA ISOLATU BATEAN.

Sistema isolatu batean, $dE=0$, $\delta W=0$, $\delta Q=0$; ondorioz, (9.4) ekuazioa honela gelditzen da:

$$dS \geq 0 \quad (9.6)$$

Hau da, honelako sistema batean, entropiak handitzen joan behar du orekan maximo bat lortu arte.

9.2.2.- TRANSFORMAZIOAK TEMPERATURA KONSTANTEPEAN. HELMHOLTZ-EN ENERGIA ASKEA.

Sistema batek jasaten duen egoera-aldaketa isotermikoa bada, $TdS = d(TS)$ eta (9.4) erlazioa honela adieraz daiteke:

$$-dE + d(TS) \geq dW$$

$$-d(E-TS) \geq dW \quad (9.7)$$

HELMHOLTZ, Hermann Ludwig
Ferdinand von

Fisikari alemana (Postdam, 1821-Berlin 1894). Bonn eta Heidelberg-en irakatsi zuen, eta Berlingo Unibertsitatean ere bai. Erresonantzia egin zituen lanengatik da ezaguna batez ere. Termodinamika eta metrologi arloetan ere saiatu zen. "Elektrikaren teoria kapsularra" delakoa sar erazi zuen Fisikan.

(E-TS) aldagaien konbinazio hau oso maiz agertzen da, eta A ikurraraz adierazten da definizioz

$$A \equiv E - TS \quad (9.8)$$

A funtzioa beste egoera-funtzioen konbinaketa bat denez, bera ere, sistemaren egoera-funtzio bat izan

go da; eta sistemaren lan funtzioa edota Helmholtz-en energia aske funtzioa deitzen zaio (beste zenbait izen ere hartzen ditu). Funtzio hau kontutan harturik, (9.7) erlazioa honela adieraz daiteke:

$$-dA \geq dW \quad (9.9)$$

edota integratu ondoren

$$-\Delta A \geq W \quad (9.10)$$

Ekuazio honek A-ren esanahia ematen digu, hau da, transformazio isotermiko batean ekoiztutako lana, gertatzen den lan-funtzioaren beherapenaren berdina (transformazio itzulgarriak) edota txikiagoa (itzulezinak) da. Transformazio isotermiko batean lor daitekeen lan maximoa, lan-funtzioaren beherapenaren berdina da. Lan maximo honek, transformazioan ematen diren lan-mota desberdin guztiak hartzen ditu kontutan.

9.2.3.- TRANSFORMAZIOAK TENPERATURA ETA PRESIO KONSTANTEPEAN. GIBBS-EN ENERGIA ASKEA.

Suposa dezagun sistema presio konstante batean dagoela $P_{op} = p$, hots, sistemaren oreka-presioan p konstantea denez, $pdV = d(pV)$, betetzen da. Tenperatura ere konstantea denez, $TdS = d(TS)$

Honela, (9.5) erlazioa, beste honetan bihurtzen da:

$$\begin{aligned} -\{dE + d(pV) - d(TS)\} &\geq dU, \\ -d(E + pV - TS) &\geq dU \end{aligned} \quad (9.11)$$

$(E + pV - TS)$ aldagaien konbinaketa hau sarritan agertzen da, eta G ikurraz izendatzen da. Definizioz:

$$G \equiv E + pV - TS = H - TS = A + pV \quad (9.12)$$

G egoera-propietate bat da, sistemaren egoera-propietatez osaturik bait dago; G -ri sistemaren **energia askea** deritzo. Beste zenbait izen ere eman izan zaio, hala nola, **Gibbs-en energia** edota **Gibbs-en funtzioa**.

(9.12) erlazioa dela eta, (9.11) ekuazioa honela idatz daiteke:

$$-dG \geq dU \quad (9.13)$$

edota integratu ondoren:

$$-\Delta G \geq U \quad (9.14)$$

GIBBS, Josiah Willard

(New Hawen, U.S.A. 1839-1903) Yale-ko Unibertsitatean irakasle izan zen. Transformazio kimiko batean energia desberdinen artean dauden erlazioak aztertu zituen (Gibbs-Helmholtzen ekuazioa); faseen araua postulatu zuen, eta termodinamikaren sortzaileetariko bat dela esan daiteke.

Berdintasuna, transformazio itzulgarri bati dagokionez:

$$-\Delta G = U_{\text{itzul}} \quad (9.15)$$

Ekuazio honek energia askearen propietate garrantzitsu bat adierazten digu; temperatura eta pre-

sio konstantepean emandako egoera-aldaketa bati dagokion energia askearen beherapena $(-\Delta G)$, transformazioan lortutako lan maximoaren (U_{itzul}) berdina da, expantsio-lanetik aparte. Edozein benetako transformazio batean lortutako lana, expantsio-lanetik aparte, T eta p konstantean gertatutako egoera-aldaketari dagokion energia askearen

beherapena baino txikiagoa da.

U lana laborategian aztertu ahal izateko, transformazioa lana ekoiztuko digun tresna batean egin beharko da; adibide kimiko arruntena, gela elektrokimikoa da. Zink bikor batzuk kobre sulfatozko disoluzio batera eransten badira, kobre metalikoa hauspeatuko da eta zinka disolbatu egingo da, ondoko erreakzio honen arabera

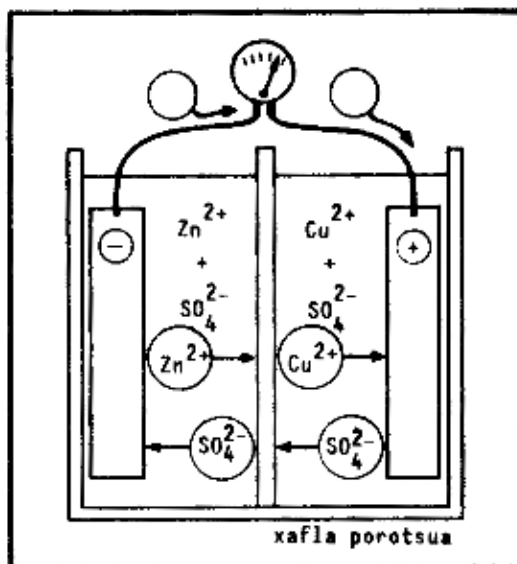


Era honetako erreakzioan, egiten den lan bakarra expansio-lana da, eta hau oso txikia.

Erreakzio kimiko berau beste era batera eman daiteke, U lan elektriko bat ekoiz dezan. 9.1.irudian agertzen den Daniell-en gela horretan, zinkeko elektrodo bat sartzen da zink sulfatozko disoluzio batean eta kobrezko elektrodo bat kobre sulfatozko disoluzio batean. Bi disoluzioen artean, xafla porotsu bat ipintzen da, bi disoluzioak harreman elektrikoa izan dezaten baina elkarren artean nahastu gabe. Daniell-en gela honek U lan elektrikoa ekoiz dezake, zeren erreakzio kimikoaren energia askearen beherapenarekin ($-\Delta G$) erlazionaturik bait dago (9.14) ekuazioaren bidez. Pilak era itzulgarri batean funtzionatzen badu, ekoiztutako lan elektrikoa energia askearen beherapenaren berdina da.

DANIELL, John Fred

Kimikari ingeles hau 1790. urtean jaio zen. King's College-ren eraikuntz urtetik beretik (1831. urtean) Kimika irakasle nagusia izan zen. Faraday-ren eroale elektrolitikoak buruzko ideak zabaldu eta sendotu zituen, eta gaur egun ezagutzen ditugun bezalako hipotesi asko jarri zuen. Dena dela, gauza hauek bere garaian oso ausartak ziren, eta ez ziren onartuak izan. 1845. urtean hil zen.



9.1. Irudia: Daniell-en pila.

Edozein transformazio espontaneo molda daiteke expantsio-
lanetik aparte beste edozein lan-mota bat eman dezan. Baina honek
ez du nahitaez horrelako moldaketaren beharrik. Oraingo honetan, mol
daketarik jasan ez duten transformazioak aztertuko ditugu; kasu haue
tan, $dU=0$. Beraz, p eta T konstantepean egindako transformazioaren
espontaneitate eta oreka-baldintza honetan bihurtzen da:

$$-dG \geq 0 \quad (9.16)$$

edota, aldaketa finitoa denean:

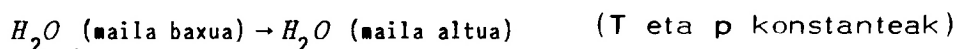
$$-\Delta G \geq 0 \quad (9.17)$$

(9.16) eta (9.17) ekuazioek gauza bera adierazten dute,
hau da, energia askeak txikitu egin behar duela temperatura eta pre
sio konstantepean transformazio erreal bat gerta dadin, hots, G -k
negatiboa izan behar duela. Hau da, sistema erreal batean energia
askea txikitu daitekeen bitartean, hots, sistemaren energia askeak
balio minimo bat ez lortu arte, transformazio espontaneoak ematen
joan daitezke. Orekan dagoen sistema batentzat balio minimo hori $dG=0$
da.

Oreka- eta espontaneitate-erizpide desberdinetatik gehien-
bat erabiltzen dena ΔG edo dG -rekin zerikusirik duena da, erreakzio
kimiko eta fase-transformazio gehienak presio eta temperatura konstan
tean gertatzen bait dira. Transformazio bati dagokion energia askea
kalkulatzerik badugu, horren zeinuak transformazioa pentsatutako no
rabide batean gerta daitekeen ala ez esango digu. 3 probabilitate
daude:

- 1.- ΔG negatiboa: transformazioa espontaneoki eman daiteke.
- 2.- $\Delta G = 0$ sistema orekan aurkitzen da transformazio honekiko
- 3.- ΔG positiboa: norabide naturala suposaturikoaren aurkakoa da
(transformazioa ez da espontaneo).

Hirugarren kasu hau adibide batekin argiago ikus daiteke. Demagun urak gorantz jario dezakeen ala ez aztertzen ari garela. Transformazioa honela adierazterik izango dugu:



Transformazio honen ΔG kalkulatu egin zen eta positiboa zela aurkitu zen, espero zitekeen bezala. Transformazio hau ez da berezkoa, espontaneoki gertatuko litzatekeena alderantzizkoa izango bait litzateke. Inongo oztoporik ez badago, ura goitik behera ixuriko da, eta honen ΔG , behetik gora jario dezakeela suposatuz kalkulatu-tako magnitudearen berdina baino aurkako zeinukoa izango da. ΔG positiboa duten transformazioei ez-espontaneoak deritze eta nolabait egoera fantastikoa adierazten dute, adibidez, urak gorantz jario ahal izatea, esfera metaliko batek uraren azalerak errebotatzea, ura eta karbono(IV) oxidoz gasolina erdiesten duen automobila kale behe-rantz bultzatzerakoan, eta abar.

9.3.- **ESPONTANEITATE ETA ITZULGARRITASUNAREN ADIERAZPEN TERMO-DINAMIKOA.**

Benetako transformazioak itzulgarriekin aldaratu ondoren, Clausius-en desberdintasuna ondorioztatzen dugu, hots, $dS > dQ/T$ zein benetako transformazio baten erizpide bat bezala erabil bait daiteke. Zenbait eragiketa matematiko egin ondoren, erizpide hori beste era errazago batean ager daiteke, entropia-aldaketaren funtzio bezala edota A eta G bi funtzio berrien aldaketaren funtzio bezala. Hone-la, delako transformazioaren ΔG , ΔA edota ΔS -ren zeinu algebraikoak aztertu ondoren, erreakzioa espontaneoki gertatu den ala ez jakin ahal izango da. Era berean, transformazioaren oreka-baldintza lor daiteke 9-1.taulan espontaneitate- eta oreka-baldintza hauek laburturik agertzen dira. Gure helburuak betetzeko gehien bat erabiliko ditugun baldintzak $U=0$ eta T eta p konstanteak diren kasurako izango dira, laborategiko lanetan arruntenak bait dira.

9.5.- **TERMODINAMIKAREN OINARRIZKO EKUAZIOAK.**

p eta V propietate mekanikoez gainera, sistema batek hiru garrantzizko propietate ditu, T , E eta S , termodinamikaren legeen bidez definiturik daudenak; bestalde, baditu beste hiru propietate konposatu garrantzitsu ere bai: H , A eta G . Oraingo honetan propietate hauek elkarren artean erlazionatzen dituzten ekuazio diferentzialak lortzen saiatuko gara.

Hasiera batean, gure analisiak hedapen-lana besterik egiten ez duen sistema bati mugatiko zaizkio. Baldintza hauetan oreka-baldintza zerau izango da:

$$dE = TdS - pdV \quad (9.19)$$

Ekuazio hau termodinamikaren lehenengo eta bigarren legearen konbinaketa bat besterik ez denez, termodinamikaren oinarritzko ekuazioa da. Funtzio konposatuen definizioak erabiliz:

$$H = E + pV \quad A = E - TS \quad G = E + pV - TS$$

eta diferentziatu gero, zera lortzen dugu:

$$dH = dE + pdV + Vdp$$

$$dA = dE - TdS - SdT$$

$$dG = dE + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

Ekuazio hauetan dE , (9.19) ekuazioak ematen duen balioaz ordezkatzan badugu, goiko ekuazioak honako hauetan bihurtzen dira ((9.19) ekuazioa errepikatu egiten dugu hasieran).

$$dE = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (9.20)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad (9.21)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (9.22)$$

Lau ekuazio hauek sarritan termodinamikaren oinarrizko lau ekuazioak bezala izendatzen dira.

(9.19) ekuazioak energia-aldaketak, entropia- eta bolumen-aldaketekin erlazionatzen ditu. (9.20) ekuazioak entalpia-aldaketak entropia- eta presio-aldaketekin erlazionatzen ditu. (9.21) ekuazioak berriz, lan funtzioa den dA -ren aldaketak bolumen eta temperatura-aldaketekin erlazionatzen ditu. Bestalde, S eta V energiaren "berezko aldagaiak" deitzen dira; S eta p entalpiaren berezko aldagai dira; T eta V lan funtzioaren berezko aldagaiak, eta T eta p energia askearen berezko aldagai.

Ekuazio hauen eskuinean dauden espresioak, diferentzial zehatzak direnez gero, hauen deribatu gurutzatuek berdinak izan beharko dute. Hau dela eta, Maxwell-en ondoko lau erlazio hauek lortzen dira:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (9.23)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (9.24)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (9.25)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (9.26)$$

Bi lehenengo ekuazioak entropia konstantepean gertatzen diren egoera-aldaketekin erlazionatzen dira, hau da egoera-aldaketa adiabatikoekin, itzulgarriekin. $(\partial T / \partial V)_S$ deribatuak zera adierazten du tenperatur aldaketaren bolumenarekiko transformazio adiabatiko itzulgarri batean. (9.23) eta (9.24) ekuazioak ezer gutxi erabiliko ditugu.

(9.25) eta (9.26) ekuazioak aldiz oso garrantzitsuak dira, entropia eta bolumenaren arteko menpekotasuna alde batetik eta entropia eta presioaren arteko menpekotasuna bestaldek erlazionatzen

bait dituzte prozesu isotermikoetan, eta gainera oso erraz neur daitezkeen kantitateak dira.

9.6.- EGOERA-EKUAZIO "TERMODINAMIKOA".

Orain arte aztertutako egoera-ekuazioek, hala nola Van der Waals-en ekuazioak eta abarrek T, p eta V -ren arteko erlazioak adierazten dituzte. Datu hauek gasen portaerari dagozkion datu enpirikoeetatik edota tamainu molekularrak eta erakartze-indarrek gasen portarantzen duten eragina aztertzen duten espekulazioetatik lortuak izan dira.

Likido edo gas baten egoera-ekuazioa, experimentalki determinatutako koefiziente batzuen bidez adierazi genuen, hala nola, ekspansio termikoa eta konprimagarritasuna. Erlazio hauek orekan aurkitzen diren sistemei aplikatzen zaizkie; halaz ere, oreka-baldintza orokorrago bat existitzen da, hau da termodinamikaren bigarren legea:

$$dE = TdS - pdV$$

Honen bidez edozein sistemarentzat baliagarria izan daitekeen egoera-ekuazio bat ondoriozta dezakegu. (9.19) ekuazioaren E, S eta V aldaketak temperatura konstantean ematen badira

$$(\partial E)_T = T(\partial S)_T - p(\partial V)_T$$

$(\partial V)_T$ gaiaz zatitzen badugu:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (9.27)$$

non E eta S , T eta V -ren funtzio bezala kontsideratu bait dira. (9.27) ekuazioaren deribatu partzialak beraz, T eta V -ren funtzioak dira. Ekuazio hau, presioa T eta V funtzioekin erlazionatzen duen egoera-ekuazio bat da. $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ -ren balioa (9.25) ekuazioaren balioaz ordezkatzen bada, ordenatu ondoren, zera lortzen da:

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \quad (9.28)$$

zein goiko ekuazioa adierazteko era argiago bat bait da.

(9.20) ekuazioa, temperatura konstantea den kasurako kontsideratzen bada eta $(\partial p)_T$ gaiaz zatitu ondoren, lortzen dena zera da:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \quad (9.29)$$

(9.26) ekuazioa erabiliz eta birrordenatu ondoren, ekuazio hori beste honetan bihurtzen da:

$$V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \quad (9.30)$$

zein egoera-ekuazio orokor bat bait da, bolumena, temperatura eta presioaren funtzio bezala adierazia egonik. Ekuazio hauek edozein substantziari aplikatu diezazkiekegu.

Substantzia baten $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ edota $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$ balioak ezagutuko bagenitu, (9.28) eta (9.30) ekuazioen bidez bere egoera-ekuazioa lortzerik izango genuke. Baina sarritan ez dira deribatu hauen balioak ezagutzen, eta kasu hauetan, (9.28) ekuazioa honela adierazten da:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (9.31)$$

Egoera-ekuazio enpirikoaren bidez, (9.31) ekuazioaren esku biko atala balora daiteke eta honela, $(\partial E/\partial V)_T$ deribatuaren balio bat lortu. Adibidez, gas idealaren kasuan, $p=RT/\bar{V}$ betetzen da eta hortik $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = R/\bar{V}$. Emaitza hau (9.31) ekuaziora eramanez, lortzen dena zera da, $(\partial E/\partial V)_T = RT/\bar{V} - p = p - p = 0$. Baina, lehenago ikusi dugunez $(\partial p/\partial T)_V = \alpha/\beta$; beraz, (9.31) ekuazioa honako era honetan ere adieraz daiteke:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \frac{\alpha}{\beta} - p = \frac{\alpha T - \beta p}{\beta} \quad (9.32)$$

Era berean, (9.30) ekuazioa

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V(1 - \alpha T) \quad (9.33)$$

Orain bai posible gertatzen zaigula, (9.32) eta (9.33) ekuazioen bidez, erraz neur daitezkeen magnitudeak besterik ez dituzten E eta H-ren deribatu totalak lortzea:

$$dE = C_v dT + \frac{(\alpha T - \beta p)}{\beta} dV \quad (9.34)$$

$$dH = C_p dT + V(1 - \alpha T) dp \quad (9.35)$$

(9.32) ekuazioa erabiliz, $C_p - C_v$ gaiarentzat espresio erraz bat lor dezakegu. Dakigunez,

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] V \alpha$$

Honela (9.32) ekuazioaren bidez, $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ balioa kontutan hartuz:

$$C_p - C_v = \frac{TV \alpha^2}{\beta} \quad (9.36)$$

Ekuazio honen bidez, erraz neur daitezkeen magnitudeen bidez, edozein sistemaren $C_p - C_v$ jakin dezakegu. T, V, β eta α^2 beti positiboak izan behar dutenez, C_p beti C_v baino handiagoa izango da.

Joule-Thomson-en koefizientearen bidez zera lortzen dugu:

$$C_p \mu_{JT} = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

eta (9.33) ekuazioa erabili ondoren, ondoko hau dugu:

$$C_p \mu_{JT} = V(\alpha T - 1) \quad (9.37)$$

Beraz, gas baten C_v , V eta α ezagutu ondoren, μ_{JT} kalkula dezakegu zeren kantitate horiek μ_{JT} baino errazago neur bait daitezke. Bestalde, Joule-Thomson-en alderanzketa-tenperaturan μ_{JT} terminoak zehiz nuz aldatzen du, hau da $\mu_{JT}=0$ beraz, (9.37) ekuazioan baldintza hau erabili ondoren alderanzketa-tenperatura lor dezakegu, $T_\alpha - 1 = 0$.

9.7.- A FUNTZIOAREN PROPIETATEAK.

A lan funtzioaren propietateak (9.21) oinarritzko ekuazioaren bidez emanik datoz:

$$dA = -SdT - pdV$$

A, T eta V-ren funtzio bezala agertzen da ekuazio honetan. Ekuazio bera, honela ere adieraz daiteke.

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

Bi ekuazio hauek alderatu ondoren, zera frogatzen da:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S \quad (9.38)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p \quad (9.39)$$

Edozein substantziaren entropia positiboa denez, (9.38) ekuazioak haxe adierazten du: edozein substantziaren lan funtzioa txikitzen egiten dela tenperatura handitzen denean. Txikitze hau hainbat eta azkarrago gertatuko da substantziaren entropia handiagoa den heinean. Gasek entropia altuak dituztenean, A-ren txikitze-abiadura tenperaturarekin handiagoa izango da solido eta likidoen kasuan baino, zeren hauek entropia txikiagoak bait dituzte.

Era berean, (9.39) ekuazioan agertzen den minus zeinuak zera adierazten du: bolumena handitzerakoan lan funtzioa txikitu egiten dela; txikitze-abiadura handiagoa izango da presioa hainbat eta altuagoa den neurrian.

9.8.- G FUNTZIOAREN PROPIETATEA

(9.22) oinarritzko ekuazioak

$$dG = -SdT + Vdp,$$

energia askea, tenperatura eta presioaren funtzio bezala kontsideratzen du; beraz, horren expresio baliokidea honako hau litzateke:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (9.40)$$

Bi ekuazioak alderatu ondoren, ondoko hau lortzen da

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (9.41)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (9.42)$$

Energia askearen ezagumendua hain garrantzizkoa denez, (9.41) eta (9.42) ekuazioak informazio-iturri hobezinak gertatzen dira termodinamikaren alorrean. Orain baino lehen aipatu den bezala, edozein substantziaren entropia positiboa denez, (9.41) ekuazioak adierazten duena zera da: tenperatura handitzerakoan energia askea txikitzen egiten dela presio konstantean. Txikitze hau gasetan, solido eta likidoetan baino askoz ere azkarrago gertatuko da, gasen entropia askoz ere handiagoa delako. Bestalde, V beti positiboa denez gero, (9.42) ekuazioak zera dio: tenperatura konstantean presioa handitzera kan energia askea ere handitu egingo dela. Sistemaren bolumena hainbat eta handiagoa izan, energia askearen handitzea handiagoa izango da presioa handitzerakoan. Gasek, solido eta likidoak baino bolumen handiagoa dutenez, presioarekin izango duen bolumen-aldaketa nabariagoa izango da gasetan, likido eta solidoetan baino.

(9.22) ekuazioa tenperatura konstantean atmosfera bat eta beste edozein p presioaren artean integratzen bada material puru ba-

ten energia askerako ondoko expresioa lortzen da:

$$\int_1^p dG = \int_1^p V dp, \quad G - G^\circ = \int_1^p V dp$$

$$G = G^\circ(T) + \int_1^p V dp \quad (9.43)$$

non $G^\circ(T)$ substantziaren energia askea atmosfera baten presioan edo energia aske standarda bait da; eta gainera tenperaturaren funtzioa da.

Substantzia, likido edo solido bat bada honen bolumena presioarekiko independentea dela kontsidera daiteke eta integraletik kanpo jar daiteke; beraz,

$$G(T, p) = G^\circ(T) + V(p-1) \text{ (likido eta solidoentzat)} \quad (9.44)$$

Fase kondentsatuetan likido eta solidoen bolumena txikia da, eta presioa oso altua ez bada eskubiko ataleko bigarren terminoa arbuigarritzat har dezakegu, eta (9.44) ekuazioa honela geldituko litzateke:

$$G = G^\circ(T) \quad (9.45)$$

G -k presioarekiko izan dezakeen dependentzia arbuigarria dela kontsideratzen dugularik.

Gasen bolumena likido eta solidoena baino askoz ere handiagoa da eta presioaren menpekoea da nagusiki. Honela, (9.43) ekuazioa gas ideal baten kasurako kontsideratzen bada:

$$G = G^\circ(T) + \int_1^p \frac{nRT}{p} dp, \quad \frac{G}{n} = \frac{G^\circ(T)}{n} + RT \ln \left(\frac{p(\text{atm})}{1 \text{ atm}} \right)$$

$\frac{G}{n}$ molekiko energia askea da eta μ ikurrak adierazten da.

$$\mu = \frac{G}{n} \quad (9.46)$$

Beraz, gas ideal baten energia aske molarra zera izango da:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln p \quad (9.47)$$

eta argi dago, beraz, temperaturekin batera presioa izango dela gas ideal baten energia askea mugatuko duena; hau da, presioa hainbat eta handiagoa den neurrian energia askea handituz doa.

Azpimarratu beharra dago, bestalde, $G(T,p)$ funtzioa ezagutuz gero, beste funtzio termodinamiko guztiak ezagutu ditzakegula (9.41) eta (9.42) ekuazioak diferentziatuz eta hauen definizioak kontutan izanik.

9.9.- GAS ERREALEN ENERGIA ASKEA.

(9.47) ekuazioa oso era erraz eta egoki batean emanik datorrenez, gas errealeen energia aske molarra ere era matematiko berdintsu batean ematea egokia litzatekeela ikusten da. Horretarako beraz, egoera-funtzio bat "asmatzen" dugu, gas errealeen energia aske molarra hurrengo ekuazioaren bidez adieraziko duena.

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln f \quad (9.48)$$

f funtzioari gasaren iheskortasuna deritzo. Presioak gas idealaren energia askea neurtzen duen bezala, era berean iheskortasunak gas erreal baten energia askea neurtzen du.

Baina asmatutako funtzio honek ez du inongo baliorik ezin baldin badugu neur daitezkeen gasaren propietateekin erlazionatu. Honela, (9.22) oinarritzko ekuazioa gasaren mol kopuruaz, hau da n -z, zatitzen badugu, eta prozesua temperatura konstanterako bakarrik kontsideratzen badugu, hau da $dT=0$, gas errealentzat lortzen duguna $d\mu = \bar{V}dp$ da; gas idealentzat berriz, $d\mu_{id} = \bar{V}_{id}dp$, non $\bar{V}$ eta $\bar{V}_{id}$ gas

errealen eta idealen bolumen molarrek bait dira. Bi ekuazio horien arteko kenketa eginez, $d(\mu - \mu_{id}) = (\bar{V} - \bar{V}_{id})dp$ ekuazioa lortzen dugu.

Ondoren p^* eta $-p$ mugen artean integratuz gero zera dugu:

$$(\mu - \mu_{id}) - (\mu^* - \mu_{id}^*) = \int_{p^*}^p (\bar{V} - \bar{V}_{id}) dp$$

Baina badakigu edozein gas errealen propietateak gas idealenetara hurbiltzen direla presioak zerorantz jotzen duenean. Beraz, $p^* \rightarrow 0$ denean $\mu^* \rightarrow \mu_{id}^*$ da, eta ekuazioa honela gelditzen da

$$\mu - \mu_{id} = \int_0^p (\bar{V} - \bar{V}_{id}) dp \quad (9.49)$$

μ eta μ_{id} bere balioengatik ordezkatzek baditugu, hau da, (9.47) eta (9.48) ekuazioek ematen dizkiguten espresioengatik, (9.49) ekuazioa honela geldituko da:

$$\begin{aligned} RT(\ln f - \ln p) &= \int_0^p (\bar{V} - \bar{V}_{id}) dp, \\ \ln f &= \ln p + \frac{1}{RT} \int_0^p (\bar{V} - \bar{V}_{id}) dp \end{aligned} \quad (9.50)$$

Integral hau grafikoki ebalua daiteke. $\bar{V}$ presioaren funtzio bezala ezagutuz gero, $(\bar{V} - \bar{V}_{id})/RT$ vs. p grafikoki errepresenta daiteke. Lortzen den kurbaren azpiko azalera, $p=0$ -tik p -raino, (9.50) ekuazioaren eskuineko ataleko bigarren gaia da. $\bar{V}$ presioaren funtzio bezala adierazterik baldin badago egoera-ekuazio baten bidez integrala analitikoki ebalua daiteke, $\bar{V}_{id} = RT/p$ delako. Bestalde, integrala konprimagarritasun-faktorearen funtzio bezala adieraz daiteke, hots, Z -ren funtzio bezala. Honela, definizioz $\bar{V} = Z\bar{V}_{id}$ denez, eta bestalde $\bar{V}_{id} = RT/p$ dela dakigunez, (9.50) ekuazioaren integrala ondoko era honetara laburtzen da:

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{(Z-1)}{p} dp \quad (9.51)$$

(9.51) ekuazioko integrala grafikoki ere ebalua daiteke $(Z-1)/p$ vs. p errepresentatzerakoan, kurbaren azpiko azalera neurtuz

gero. Boyle-ren temperatura baino temperatura baxuagotara aurkitzen diren gasentzat, $(Z-1)$ negatiboa da presio-tarte normal batean eta iheskortasuna presioa baino txikiagoa izaten da, (9.51) ekuazioak adierazten duenez. Boyle-ren temperaturatik gora dauden gasentzat, al_diz, iheskortasuna presioa baino handiagoa da.

Normalki, gasen energia askea aztertzerakoan, gasa ideala balitz bezala ikasten da, (9.47) ekuazioa erabiliz. Itxura matematikoa berdina da eta egin beharko litzatekeen gauza bakarra presioa iheskortasunaz ordezkatzeari litzateke, azken hau bai temperatura eta bai presioaren funtzioa dela kontutan izanik.

9.10.- **ENERGIA ASKEAREN DEPENDENTZIA TEMPERATURAREKIKO.**

Energia askeak temperaturarekiko duen dependentzia era askotara azal daiteke eta une bakoitzean gehien komeni zaigunaren arabera.

(9.41) ekuazioaren arabera

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (9.52)$$

Baina definizioz $G=H-TS$ denez gero, $-S=(G-H)/T$ izango da, eta (9.52) ekuazioan espresio hau ordezkaturik, zenbait kasutan erabilgarria gerta daitekeen honako ekuazioa lortzen da:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{G-H}{T}$$

Sarritan komenigarria izaten da ere G/T funtzioa temperaturarekin nola aldatzen den aztertzea. Beraz, diferentziazatuz

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{1}{T^2} G$$

eta (9.52) ekuazioa erabiliz gero

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_p = - \frac{TS+G}{T^2}$$

edota

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_p = - \frac{H}{T^2} \quad (9.54)$$

zein Gibbs-Helmholtz-en ekuazioa bait da.

$d(1/T) = - (1/T^2) dT$ denez, (9.54) ekuazioan agertzen den ∂T , $-T^2 \partial(1/T)$ balioarengatik ordezkatu daiteke eta azkenik erlazio era bilgarri hau lortzen da:

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)} \right)_p = H \quad (9.55)$$

(9.52), (9.53), (9.54) eta (9.55) ekuazioak, (9.52) ekuazioaren ikuspegi desberdinak besterik ez dira. Hemendik aurrera, hauetaz hitz egiterakoan, Gibbs-Helmholtz-en ekuazioaren lehenengo, bigarren, hirugarren edo laugarren era desberdinak bezala aipatuko ditugu.

ARIKETAK.

9.1.- Hedapen aske adiabatiko baten bidez gas ideal monoatomikoa V -tik $2V$ -ra pasatzen da. Kalkulatu ΔH , ΔG eta $\Delta \mu$.

9.2.- $PV=n(RT+BP)$ ekuazioa ($B=k$ te izanik) betetzen duen gas baten 1 mol prozesu isotermo itzulgarri bat jarraituz P -tik $2P$ -raino pasatzen da. Kalkulatu ΔG , ΔH , ΔS , d eta ΔE .

9.3.- Frogatu ondoko expresio hau:

$$H = \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right)_p$$

9.4.- Azetonaren lurrinketarako mol baten Q , W , ΔE , ΔH , ΔS , ΔA eta ΔG kalkulatu.

$$T_i = 56,12^\circ\text{C}$$

$$Q_{Ls} = 124,5 \text{ cal/g (lurrinketa-bero sorra)}$$

$$p = 1 \text{ atm}$$

9.5.- Kalkulatu ΔE , ΔH , ΔS , ΔA eta ΔG beheko sistemetakako:

- 1°C -tan ematen den jelaren urtuketarako
- 27°C -tan e aldiz bere V_h bolumena handitu arte gas idealaren mol baten hedapen isotermo itzulgarriarako
- 0°C -tan eta 1 atm-tan dagoen gas ideal baten mol bat, V_h -tik eV_h -rainoko hedapen adibatiko itzulgarriarako
- 100°C -tan dagoen H_2O -zko mol bat, 150°C eta 1 atm-tan dagoen lurrina era itzulgarrian bihurtzen duen sistemarentzat.

Datuak:

$$Q_{Us} = 1,436 \text{ Kcal/mol}$$

$$Q_{Ls} = 9,72 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta \bar{V} = \bar{V}_{\text{ura}} - \bar{V}_{\text{izotza}} = -1,633 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta \bar{V} = \bar{V}_{\text{lurrina}} - \bar{V}_{\text{likidoa}} = 34,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$C_p (\text{lurrina}) = 8,6 \text{ cal/mol K}$$

$$\bar{S}_{\text{H}_2\text{O}} (100^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 2,084 \text{ cal/mol K}$$

9.6.- $S(\text{erronbikoa}) \rightarrow S(\text{monokliniko})$ trantsizioarentzat $\Delta H^\circ = 77 \text{ cal/atomo-gra}$ mo da 0°C -tan. 1 atm -tan trantsizio-puntua $95,5^\circ\text{C}$ -tan dago. 0 eta 100°C artean bero-ahalmen molarrek beheko ekuazioak jarraitzen badituzte, kalkulatu ΔH° trantsizio-puntuan.

$$\bar{C}_p^\circ (S \text{ erronbikoa}) = 4,12 + 0,0047 T \text{ cal/K atomog}$$

$$C_p^\circ (S \text{ monoklinikoa}) = 3,62 + 0,0072 T \text{ cal/K atomog}$$

10.- KONPOSIZIO ALDAKORREKO SISTEMAK-OREKA KIMIKOA.

- 10.1.- OINARRIZKO EKUAZIOA.
- 10.2.- μ_1 -REN PROPIETATEAK.
- 10.3.- NAHASTE BATEN ENERGIA ASKEA.
- 10.4.- GAS IDEAL PURU BATEN POTENTZIAL KIMIKOA.
- 10.5.- GAS IDEALEN NAHASTE BATEAN, GAS IDEAL BATEN POTENTZIAL KIMIKOA.
- 10.6.- ENERGIA ASKEA ETA NAHASTE-ENTROPIA.
- 10.7.- OREKA KIMIKOA NAHASTE BATEAN.
- 10.8.- G-REN JOKAERA OROKORRA ξ -REN FUNTZIO BEZALA.
- 10.9.- OREKA KIMIKOA GAS IDEALEN NAHASTE BATEAN.
- 10.10.- OREKA KIMIKOA GAS ERREALEN NAHASTE BATEAN.
- 10.11.- K_x ETA K_c OREKA-KONSTANTEAK.
- 10.12.- FORMAZIO-ENERGIA ASKE ESTANDARDA.
- 10.13.- TENPERATURAREKIKO OREKA-KONSTANTEAREN MENPETASUNA
- 10.14.- FASE KONDENTSATU PURUEN ETA GAS IDEALEN ARTEKO OREKA.
- 10.15.- LE CHATELIER-EN PRINTZIPIOA.
- 10.16.- OREKA KONSTANTEAK KALORIMETRI NEURKETEN BIDEZ. HIRUGARREN LEGEA.
- 10.17.- ERREAKZIO KIMIKOAK ETA UNIBERTSOAREN ENTROPIA
- 10.18.- BESTE FUNTZIO TERMODINAMIKOEN MENPETASUNA KONPOSAKETAREKIN. KANTITATE MOLAR PARTZIALAK.
- 10.19.- KANTITATE MOLAR PARTZIALAK ETA BATUKORTASUN-ERREGELAK.
- 10.20.- GIBBS-DUHEM-EN EKUAZIOA.

10.1.- OINARRIZKO EKUAZIOA.

Gure azterketetan sistema, substantzia puru batez osatuta dagoela suposatu dugu. Nahastearen kasuan, berriz, konposizioa egokira aldaketarekin ez dela aldatzen suposatu dugu.

Erreakzio kimiko bat egiten ari denean sistemaren konposizioa eta ondorioz propietate termodinamikoak aldatuz doaz. Horrengatik ekuazio termodinamikoetan konposizioaren menpetasuna sartzea beharrezkoa da. Lehenengo G energi askearentzat egingo dugu hau bakarririk, momentu honetan interesgarriena delako.

Substantzia puru batentzat edo konposizio finkoa duen nahastearentzat energia askearen oinarritzko ekuazioa honako hau da:

$$dG = -SdT + Vdp \quad (10.1)$$

Substantzien mol kopuruak $n_1, n_2, \dots$ aldatuz badoaz, orduan $G=G(T, p, n_1, n_2, \dots)$ da eta diferentzial totala honako hau izango litzateke:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_j} dn_2 + \dots \quad (10.2)$$

Ekuazio honetan deribatu partzialaren n_i azpiindizeak, mol-kopuru guztiak konstanteak mantentzen direla diferentziazioan, adierazten digu; n_j -k berriz, azpiindize horrei dagokion deribatu partzialari ezik beste guztien mol kopuruak diferentziazioan konstante mantentzen direla adierazten digu. Adibidez $\left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_j}$, T, p eta mol-kopuru guztiak n_2 ezik diferentziazioan konstanteak mantentzen direla adierazten digu.

Sistemak bere konposizioan aldaketarik jasoko ez balu $dn_1 = 0$ eta $dn_2 = 0$ izango litzateke eta (10.2) ekuazioa beste ekuazio honetan bihurtuko litzazuke:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp \quad (10.3)$$

(10.3) eta (10.1) ekuazioak gonbaratzerakoan honako hau lortzen dugu:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -S \quad (10.4.a)$$

eta

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V \quad (10.4.b)$$

Laburtuz defini dezagun:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \quad (10.5)$$

Eta (10.4) eta (10.5) ekuazioak kontutan hartuz, (10.2) ekuazioa, beste ekuazio honetan bihurtzen zaigu:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (10.6)$$

Ekuazio honek energia askearen aldakuntza, temperatura aldaketarekin, presioarenarekin, eta mol-kopuruarenarekin erlazionatzen ditu.

Generalean (10.6) ekuazioa honela adieraziko dugu:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (10.7)$$

Ekuazio honetan, batukariak nahastearen nahasgai guztiak kontutan hartzen ditu.

10.2.- 10.2.1-REN PROPIETATEAK.

Sistema bati, i substantzia baten kantitate txiki bat (dn_i mol) eransten badiogu, T, p eta beste mol-kopuruak konstante mantenduz, energia askearen gehikuntza (10.7) ekuazioaren bidez kalkulatzen

da. Kasu honetan ekuazio hau beste honetan bihurtzen delarik.

$$dG = \mu_i dn_i$$

Gehitutako substantzia mol bakoitzarentzako, energia askearen gehikuntza zera izango da orduan:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \mu_i$$

Ekuazio honek μ_i -ren definizioa adierazten digu eta (10.5) ekuazioaren berdina da. Nahaste batean, edozein i substantziarentzat gehitutako substantzi mol bakoitzarentzako μ_i -ren balioa energia askearekin asoziatuta doan gehikuntza izango litzateke (nahasteari eranstean zaion substantziaren mol-kopurua infinitesimala denean). Adibidez, gela bat azukrea eta ur disoluzio batekin betetzen badugu eta disoluzioari mol bat ur eranstean badiogu, sistemaren konposaketa berdina dela eta μ_{H_2O} -ak konstante jarraitzen dutela onar dezakegu. Gela ko disoluzioari mol bat ur eranstean diogunean, energia askearen gehikuntza μ_i -ren balioa disoluzioan izango litzateke.

μ_i -k, aldagai extentsibo baten bestearekiko deribatua denez gero eta sistema orekan dagoenean zati guztietan balio berdina izan behar duelako, sistemaren propietate intentsiboa izan behar du.

A eta B alderditan μ_i -ak balio desberdinak μ_i^A eta μ_i^B dituzte. Orduan T, p eta beste mol-kopuruak konstante mantenduz, pasa dezagun i -ren dn_i mol A alderditik B alderdira. (10.7) ekuazioa erabiliz, bi alderdi hauetako energia askearen gehikuntza honako hau izango litzateke: $dG^A = \mu_i^A (-dn_i)$ eta $dG^B = \mu_i^B dn_i$, dn_i mol B-ra iristen direlako eta dn_i A-ra. dG , sistemaren energia askearen aldaketa totala, bi energia aske horien batura izango litzateke:

$$dG = dG^A + dG^B$$

edo

$$dG = (\mu_i^A - \mu_i^B) dn_i$$

$\mu_i^A < \mu_i^B$ bada, dG negatiboa da eta materia-transferentzia honek sistemaren energia askea txikiagoa egiten du, transferentzia berez edo espontaneoki gertatzen delarik. Horrengatik i substantzia μ_i altuko alderditik, μ_i baxuko alderdira berez edo espontaneoki fluituz doa. Fluxu honek sistema guztian μ_i -ren balioa berdina izan arte edo sistema orekara initsi arte jarraituko du. Sistema bat orekara iristen denean, μ_i -ren balioa puntu guztietan berdina da eta baldintza hau sistema orekatuetan asko erabiliko dugu.

μ_i propietateari i substantziaren **potentzial kimikoa** deritzo.

Materiak, potentzial kimiko altuko alderditik potentzial baxuko alderdira berez fluitzen du, korrante elektrikoek potentzial altuko alderditik potentzial baxuko alderdira edo masak potentzial grabitatorio altuko alderditik baxuko alderdira berez fluitzen duten bezala. μ_i , i substantziak ihes egiteko duen joera bezala defini dezakegu.

Sistema batean osagai baten potentzial kimikoa oso altua denean, osagai honek ihes egiteko joera haundia izango du eta baxua denean berriz, txikia.

10.3.- **NAHASTE BATEN ENERGIA ASKEA.**

μ_i propietate intentsiboa denez gero, bakarrik beste propietate intentsiboen menpe egon daiteke (adibidez, temperatura eta presioaren menpean) eta baita ere konposizioaren aldagai intentsiboen menpe (adibidez frakzio edo erlazio molarren menpe).

μ_i mol-kopuruaren menpe, aldagai intentsiboen zehar denez gero, erlazio interesgarri bat oso erraz aurki dezakegu. Kontsidera dezagun honako transformazio hau:

Hasierako egoera		Amaierako egoera	
T,p		T,p	
Substantzia	1,2,3	Substantzia	1,2,3
Mol kopuruak	0,0,0	Mol kopuruak	n_1, n_2, n_3
Energia askea	$G=0$	Energia askea	G

Transformazio hau tenperatura eta presio konstantean eta orekan dagoen konposizio uniformeko nahastearen kantitate handi bat eta kontsideratuz lortzen dugu.

Suposa dezagun gainazal matematiko txiki eta itxi bat, esfera bat adibidez, nahaste horren barruan dagoela eta gainera gure sistema termodinamikoak gordetzen duen ingurunea osatzen duela. Sistema honen energia askea G^* ikurraz adierazten dugu eta substantzia bakoitzaren mol-kopurua n_i^* -z. Orain gainazal matematikoa zabaltzen badugu, barruko nahaste kantitatea haundiagoa izanik, sistemaren energia askea zenbat gehituko den jakin nahi dugu. Suposa dezakegu azken muga zabaltu eta deformatu egiten dela barruko nahaste kantitatea (edozein formako ontzian) nahi duguna izanik. Suposa dezagun zabaldutako sistemaren energia askea G dela eta mol-kopurua n_i . Energia askearen aldaketa (10.7) ekuazioa tenperatura eta presio konstantean integratuz ondoko hau lortzen dugu:

$$\int_{G^*}^G dG = \sum_i \mu_i \int_{n_i^*}^{n_i} dn_i$$

$$G - G^* = \sum_i \mu_i (n_i - n_i^*) \quad (10.8)$$

μ_i -ak integraletan ez ditugu kontsideratu, sistema orekatu tan μ_i -ak zati guztietan balio berdina izan behar dutelako.

Suposa dezagun hasierako muga laburtu egiten dugula bere barruan bolumena 0 izan arte; orduan n_i^* eta G^* zero izango dira. Hau kontutan hartuz (10.8) ekuazioa honako ekuazio honetan laburtzen da:

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (10.9)$$

(10.9) ekuazioan batuketa-erregela, potentzial kimikoen propietate interesgarri bat da. Potentzial kimikoak eta nahaste bat osatzen duten substantzien mol-kopuruak ezagutuz gero, nahastearen energia askea osoa edo totala tenperatura eta presio ezagunetan, (10.9) ekuazioa erabiliz kalkula dezakegu.

Sistema, substantzia bat bakarrez osatuta balego orduan (10.9) ekuazioa honako ekuazio honetan bihurtuko litzaiguke:

$$G = n \cdot \mu \quad \text{edo}$$

$$\mu = \frac{G}{n} \quad (10.10)$$

(10.10) ekuazioa dela eta, μ substantzia baten energia askea dela esan genezake.

10.4.- **GAS IDEAL PURU BATEN POTENTZIAL KIMIKOA.**

Gas ideal puru baten potentzial kimikoa (9.47) ekuazioaren bidez adierazten dugu:

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln p \quad (10.11)$$

Ekuazio honek, presioa, gasaren potentzial kimikoaren neurketa bat dela, tenperatura finko batean adierazten digu. Gasa dagoen ontzian, presioaren desberdintasunak baldin badaude, materia presio altuko alderditik (potentzial kimiko altuko alderditik) presio baxuko alderditara (edo potentzial kimiko baxuko alderditara) fluituz doa, ontzi guztian presioa berdina izan arte. Oreka baldintzak ontziko zati guztietan potentzial kimikoaren balioa edo presioaren balioa berdina izatea exigitzen du. Gas ez-idealentzat, iheskortasunak ontzi osoan konstantea izan behar du, hala eta guztiz ere iheskortasuna tenperatura eta presioaren funtzioa denez gero, tenperatura finko batean, iheskortasun balio berdinak presio balio berdinak izatea behartzen du.

10.5.- GAS IDEALEN NAHASTE BATEAN, GAS IDEAL BATEN POTENTZIAL KIMIKOA.

Kontsidera dezagun 10.1.irudia. Eskuineko gelaunean hidrogeno eta nitrogeno nahaste bat dago hidrogenoaren presio partziala p_{H_2} izanik eta nitrogenoaren p_{N_2} . Presio totala $p = p_{H_2} + p_{N_2}$ da. Nahastea, ezkerreko gelaunetik paladiozko mintz batetik bereiztuta dago. Hidrogenoa mintzaren zehar pasa dezakenez gero, ezkerreko gelaunean hidrogenoa purua bakarrik dago. Orekara iristen denean, hidrogeno puruaren presioak ezkerreko gelaunean eta hidrogenoaren presio partzialak nahastean berdinak izan behar dute; ikus 2.8.sekzioa. Oreka-baldintza kontutan hartuz, bi aldetako hidrogenoek potentzial kimiko berdinak izan behar dute.

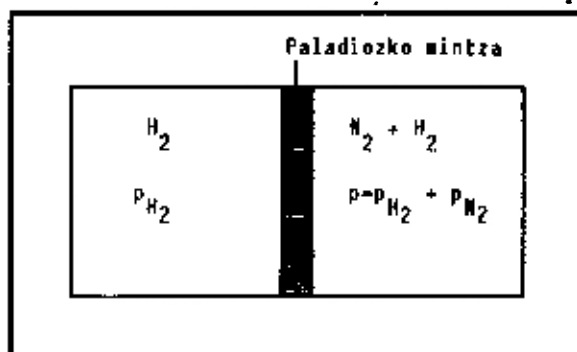
$$\mu_{H_2}(\text{purua}) = \mu_{H_2}(\text{nahastearena})$$

(10.11) ekuazioa kontutan hartuz, hidrogeno puruaren potentzial kimikoa, p_{H_2} presio partzialaren menpe dagoenean, ondokoa izango litzateke:

$$\mu_{H_2}(\text{purua}) = \mu_{H_2}^0(T) + RT \ln p_{H_2}$$

Hidrogenoaren potentzial kimikoa nahastean, honako hau izan behar du:

$$\mu_{H_2}(\text{nahastean}) = \mu_{H_2}^0(T) + RT \ln p_{H_2}$$



10.1.Irudia: Gas baten potentzial kimikoa nahaste batean.

Azken ekuazio honek, hidrogenoaren potentzial kimikoa nahaste batean, hidrogenoaren presio partzialaren funtzio logaritmikoa dela adierazten digu. Nahastea gas idealen edozein kopuruz osatuta dagoenean eta mintza i substantziari bakarrik iragazkorra den kasuan, i substantziaren potentzial kimikoa nahastean honako ekuazio honen bidez kalkula dezakegula frogatu daiteke.

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i \quad (10.12)$$

p_i , i substantziaren presio partziala nahastean izanik. $\mu_i^0(T)$ -ren esanahia, gas puru baten kasuan ikusi genuena berbera da; gas puru baten potentzial kimikoa atmosfera bateko presioan eta T tenperaturaren ondoko hau izango litzateke.

$p_i = x_i p$ erlazioa aplikatuz, x_i , i substantziaren frakzio molarra nahastean izanik eta p presio totala, (10.12) ekuazioak honako itxura hau hartuko luke:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p + RT \ln x_i \quad (10.13)$$

(10.13) ekuazioaren bi lehenengo gaiak i substantzia puruaren μ da, p presioan; hau kontutan hartuz (10.13) ekuazioa, beste ekuazio honetan laburtzen da:

$$\mu_i = \mu_i(\text{puru}) + RT \ln x_i \quad (10.14)$$

x_i frakzio bat denez gero, bere logaritmoa negatiboa da eta ekuazio honek, edozein gas baten potentzial kimikoa nahaste batean, gas puru baten potentzial kimikoa baino txikiagoa dela adierazten digu. Gas puru bat p presioan badago eta nahaste batekin ukitzen jartzen badugu (nahastearen presio totala berdina izanik), gas puruak nahasterantz berez edo espontaneoki fluituko du. Honela ulertuko genuke termodinamikoki zergatik gasak, likido eta solidoak bezalaxe, bata bestetan hedatzen diren.

(10.14) ekuazioaren itxurak orokortasun bat adierazten digu. Suposa dezagun nahaste ideal bat edo disoluzio ideal bat edozein agregazio-egoeran (solido, likido edo gas) adierazpen honen bidez definitzen dugula:

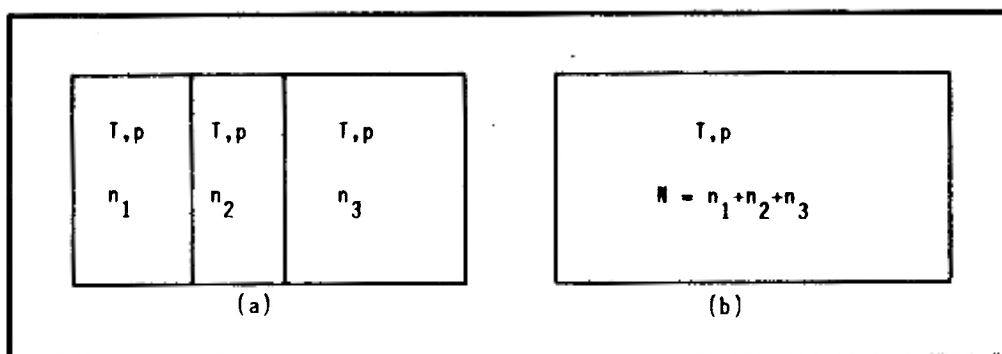
$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i \quad (10.14.a)$$

(10.14.a) ekuazioan $\mu_i^0(T, p)$, i substantzia puruaren potentzial kimikoa bezala definitzen da, nahasteak duen agregazio-egoera berdinean; adibidez nahaste likido batean $\mu_i^0(T, p)$, i likido puruaren potentzial kimikoa edo energia aske molarra T temperatura eta p presiora izango litzateke, x_i , i -ren frakzio molarra nahaste likidoan izanik.

10.6.- ENERGIA ASKEA ETA NAHASTE-ENTROPIA.

Osagai pururen bidez nahastearen osaketa berez ekoizten denez gero, fenomeno honekin batera energia askearen beherakada batek joan behar du. Gure helburua nahaste-energia askea kalkulatzeko da.

Hasierako egoera 10.2.a.irudian adierazten da.



10.2.Irudia: Nahaste-energia askea. (a) Hasierako egoera. (b) Amaierako egoera.

Gelaune bakoitzak, bere barruan substantzia puru bat dauka p presio batean. Substantziek bereizten dituzten zatiketak kentzen baditugu, amaierako egoera 10.2.b.irudian adierazten dugun bezala, nahastea p presio berdinean menpe izango litzateke. Temperatura konstantea mantentzen da. Substantzia puruen energia askeak honako hauek izango dira:

$$G_1 = n_1 \mu_1^0, \quad G_2 = n_2 \mu_2^0, \quad G_3 = n_3 \mu_3^0$$

Hasierako egoeraren energia askea horien batura izango litzateke:

$$G_{\text{Hasiera}} = G_1 + G_2 + G_3 = n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0 + n_3 \mu_3^0 = \sum_i n_i \mu_i^0$$

Amaierako egoeraren energia askea (10.9) ekuazioa erabiliz honako hau izango litzateke:

$$G_{\text{amaiera}} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + n_3 \mu_3 = \sum_i n_i \mu_i$$

Nahaste energia askea $\Delta G_{\text{nahastea}} = G_{\text{amaiera}} - G_{\text{hasiera}}$ izango litzateke.

$$\begin{aligned} \Delta G^+ &= n_1 (\mu_1^0 - \mu_1^0) + n_2 (\mu_2^0 - \mu_2^0) + n_3 (\mu_3^0 - \mu_3^0) = \\ &= \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^0) \end{aligned}$$

$(\mu_i - \mu_i^0)$ -ren balioa (10.14.a) ekuaziotik atera dezakegu eta balio hori kontutan hartuz honako ekuazio honetara iritsiko ginateke:

$$\Delta G^+ = RT (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + n_3 \ln x_3) = RT \sum_i n_i \ln x_i$$

$n_i = x_i N$ eginez, N nahastean dagoen mol-kopuru osoa izanik eta x_i , i -ren frakzio molarra, ekuazio hori beste modu honetan adieraz dezakegu:

$$\Delta G^+ = NRT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3) \quad (10.15)$$

Adierazpen honetan, nahaste-energia askea, nahastea osatzen duten elementuen frakzio molarren funtzio bezala agertzen da. Eskubiko gai guztiak negatiboak direnez gero batuketa beti negatiboa izango da. Nahaste ideal bat edozein substantzien kopurutik osaturik dagoenean, nahaste-energia askea ekuazio honen bidez kalkula dezakegu:

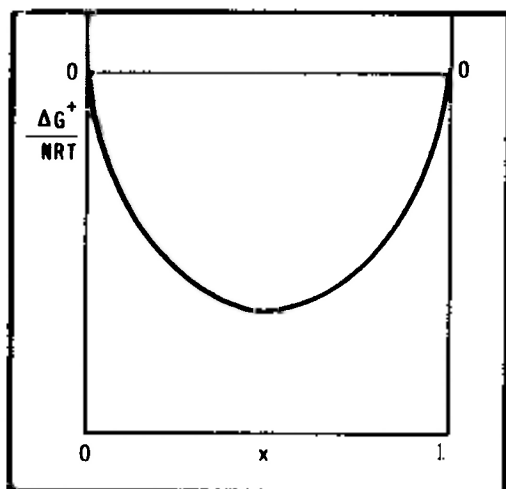
$$\Delta G^+ = NRT \sum_i x_i \ln x_i \quad (10.16)$$

Nahastea bi substantzia osatzen badute bakarrik, orduan $x_1 = x$ eta $x_2 = 1-x$ izango litzateke, eta (10.16) ekuazioa honako honetan bihurtuko litzateke:

$$\Delta G^+ = NRT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] \quad (10.17)$$

10.3.irudia, (10.17) ekuazioaren errepresentazio grafikoa da. Kurba $x=\frac{1}{2}$ zuzenarekiko simetrikoa da.

Nahaste-energia askearen beherakada handiena, bi osagaien mol-kopuruak berdinak direnean gertatzen da.



10.3. Irudia: $\frac{\Delta G^+}{NRT}$ bi osagai duen nahaste ideal baten zat.

Sistemak hiru osagai duenean, nahaste-energia askearen beherakada handiena, substantzia bakoitzaren frakzio molarra $\frac{1}{3}$ denean gertatuko da, etab.

Orain $\Delta G^+ = G_{\text{amaisiera}} - G_{\text{hasiera}}$ tenperaturarekiko diferentziazatuz eta (10.14.a) ekuazioa kontutan hartuz honako ekuazio honetara iritsiko ginateke:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \Delta G^+}{\partial T} \right)_{p, n_i} &= \left(\frac{\partial G_{\text{amaiera}}}{\partial T} \right)_{p, n_i} - \left(\frac{\partial G_{\text{hasiera}}}{\partial T} \right)_{p, n_i} = \\
 &= (S_{\text{amaiera}} - S_{\text{hasiera}}) \left(\frac{\partial \Delta G^+}{\partial T} \right)_{p, n_i} = \\
 &= -\Delta S^+ \quad (10.18)
 \end{aligned}$$

(10.16) ekuazioaren bi aldeak temperaturarekiko diferentzia tuz lortuko duguna honako hau da:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^+}{\partial T} \right)_{p, n_i} = NR \sum_i x_i \ln x_i$$

Ekuazio hau kontutan hartuz (10.18) ekuazioa beste ekuazio honetan bihurtzen zaigu:

$$\Delta S^+ = -NR \sum_i x_i \ln x_i$$

Nahaste-entropiaren forma, eta nahaste-energia askearena berdintxoak dira. Biak gonbaratuz zera ikusten da nahaste entropian zeinu negatibo eta T faktorea falta direla. Zeinu negatiboak nahaste entropia beti positiboa dela adierazten digu, energia askea beti negatiboa izanik. Mota desberdineko molekulak nahasterakoan ekoizten den zorizko gehikuntzari, nahaste-entropia positiboa dagokio.

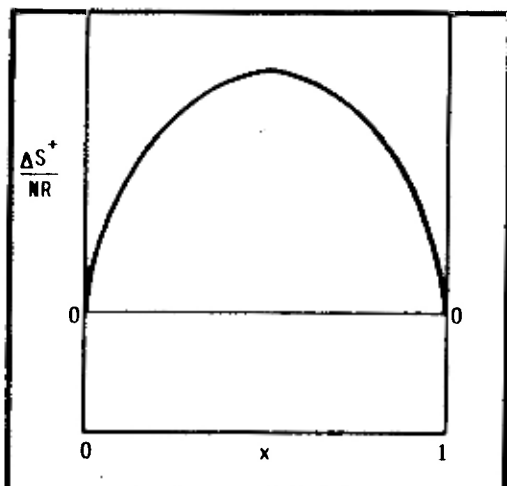
10.4.irudian bi osagaitik osatuta dagoen nahaste baten entropia honako ekuazio honen bidez

$$\Delta S^+ = -NR [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] \quad (10.20)$$

errepresentatzen dugu.

Nahaste-entropiak balio maximoa, $x=\frac{1}{2}$ denean hartzen du. (10.20) ekuazioan balio hau ipiniz, nahaste-entropia lortzen dugu nahaste-moleko:

$$\frac{\Delta S^+}{N} = -1,987 \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) = -1,987 \ln \frac{1}{2} = +1,38 \text{ ue/mol}$$



10.4. Irudia: $\frac{\Delta S^+}{NR}$ bi osagai duen nahaste ideal betentzat.

Bakarrik bi osagai dituen nahastean, amai-nahastearen molekoko nahaste-entropiaren balioa konposizioaren arauera, 0 eta 1,38 ue bitartean alda dezake.

Nahaste-beroa ondoko ekuazio honen bidez kalkula dezakegu:

$$\Delta G^+ = \Delta H^+ - T \cdot \Delta S^+ \quad (10.21)$$

Energia askearen balioak eta nahaste-entropiarenak (10.21) ekuazioan sartuz, lortzen dugun ekuazioa honako hau da:

$$NRT \sum x_i \ln x_i = \Delta H^+ + NRT \sum x_i \ln x_i$$

Dakusagunez $\Delta H^+ = 0$ izango litzateke edo berdin dena nahaste ideal baten osaketa eta bero efektua ez doaz elkarkide.

$\Delta H^+ = 0$ erabiliaz (10.21) ekuazioa beste honetan bihurtzen da:

$$-\Delta G^+ = T \cdot \Delta S^+ \quad (10.23)$$

(10.23) ekuazioak, nahasteak sortzen duen indar bultzakorra ($-\Delta G^+$), entropiaren efektu bat dela adierazten digu. Nahaste egoera aleatoriotasun handiagoko egoera denez gero, probableagoa izango da. Nahaste-entropiarentzat, 1,38 ue-ko balioa hartzen badugu, $T=300$ K denean, $\Delta G^+ = -(300)(1,38) = 414 \text{ kal/mol}$ izango litzateke. Nahastea bi substantzia osatuta dagoenean, nahaste-energia askearen balioa 0 eta -414 kal/mol bitartean alda daiteke. Balio hau oso handia ez denez gero, nahaste ez idealetan nahaste-beroa zero ez denean eta substantziak berez nahasten badira negatiboa edo pixka bat positiboa izan behar du.

Nahaste-moleko nahaste-bero positiboa eta 300 eta 400 kal-
-koa denean, orduan ΔG^+ positiboa izango da eta likidoek bi geruza
desberdinetan, nahastu gabe, jarraitzen dute.

Nahaste-energia askea presioarekiko diferentziatuz tenpera-
tura eta konposizioa konstanteak mantenduz nahaste-bolumena lortzen
da:

$$\Delta V^+ = \left(\frac{\partial \Delta G^+}{\partial p} \right)_{T, n_i}$$

(10.16) ekuazioak, nahaste-energia askea presioaren fun-
tzioa ez dela adierazten digu eta horrengatik deribatua zero izango
da.

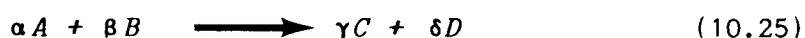
Orduan:

$$\Delta V^+ = 0 \quad (10.24)$$

denez gero, honek nahaste idealak bolumen aldaketarik gabe osatzen
direla adierazten digu.

10.7.- **OREKA KIMIKOA NAHASTE BATEAN.**

Kontsidera dezagun sistema itxi bat tenperatura konstante
batetara eta presio totala konstante baten menpean. Sistema substan-
tzia kimiko desberdinaz osatuta dago, ekuazio honetan agertzen den
bezala erreakzionatzen dutela.



A, B, C eta D-k substantzien formula kimikoak errepresenta-
tzen dute, eta α, β, γ eta δ -k koefiziente estekiometrikoak.

Orain, (10.25) ekuazioan agertzen den norabidean erreak-
zioa egiten denean, nahaste-energia askea handitu ala txikitu egiten
den jakin nahi dugu. Erreakzioa aurrerantz doanean, energia askea
gutxitu egiten bada, orduan geziak adierazten digun erreakzioa berez

egin da. Erreakzioaren aurrerapena eta energia askearen beherakadak, sistemaren energia askea balio minimo bat izan arte jarraituko du; balio honetara iristean erreakzioa orekan dago. Erreakzioa, geziaren norantzan bilakatzen denean, sistemaren energia askea handitu egingo bada, orduan erreakzioa aurkako norabidea izango du espontaneo, norabide horretan energia askea txikituz bait doa; berriro, oreka-posizioan nahaste energia askea minimoa izango da. Erreakzioa aurreratzerakoan, T eta p konstanteak direnez gero, sistemaren energia askearen aldaketa (10.7) ekuaziotik kalkula dezakegu.

Kasu honetan ekuazio hau beste ekuazio honetan bihurtzen zaigu:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D \quad (10.26)$$

$dn_A, dn_B, \dots$ erreakzio kimikoan sortzen diren mol-kopuruzko aldaketak.

Aldaketa hauek ez dira independenteak, substantziak arrazoi estekiometrikoen bidez erlazionatzen direlako.

Erreakzioa egin ondoren, hots, A-ren α -mol eta B-ren β -mol kontsumitzen direnean, C-ren γ -mol eta D-ren δ -mol osatzeko, erreakzio-unitate bat iragan dela esan genezake.

Suposa dezagun ξ unitate iragan direla; momentu honetan dauden substantzien mol-kopuruak honako hauek izango dira:

$$\begin{aligned} n_C &= n_C^0 + \gamma \xi & n_D &= n_D^0 + \delta \xi \\ n_A &= n_A^0 - \alpha \xi & n_B &= n_B^0 - \beta \xi \end{aligned} \quad (10.27)$$

n^0 erreakzioa hasi baino lehen dauden substantzien mol-kopuruak dira. Horiek erreakzioaren hasieran kontsumitu egiten diren substantzien mol-kopuruak dira, eta horiek erreakzioaren hasieran daude.

n^0 -ak konstanteak direnez gero (10.27) ekuazioa diferentziatuz honako hau lortzen dugu:

$$\begin{aligned}
 dn_C &= \gamma d\xi & dn_D &= \delta d\xi \\
 dn_A &= -\alpha d\xi & dn_B &= -\beta d\xi
 \end{aligned}
 \quad (10.28)$$

ξ aldagaia De Donder-ek sortu zuen lehenengo aldiz eta erreakzioaren aurrerapen-maila deritzo. Hemen, ξ -rentzat aurrerapen izena erabiliko dugu; horrengatik $d\xi$ aurrerapen diferentziala izango litzateke.

(10.28) erlazioak, (10.26) ekuazioan erabiliaz honako hau lortzen dugu:

$$dG = [\gamma \mu_C + \delta \mu_D - (\alpha \mu_A + \beta \mu_B)] d\xi$$

beste ekuazio honetan bihurtzen dena:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \gamma \mu_C + \delta \mu_D - (\alpha \mu_A + \beta \mu_B) \quad (10.29)$$

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ deribatua nahaste-energia askearen ξ aurrerapenarekiko igotze-abiadura da. Deribatua negatiboa denean, erreakzioa geziak adierazten duen norabidean aurreratu egiten da. Deribatua positiboa denean, erreakzioaren bilakaera marraztutako norantzan, sistemak energia askearen igoera batera eramango du; hau ezinezkoa denez gero, alderantzizko erreakzioa emango da espontaneoki.

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ zero den kasuan, energia askeak minimo bat izango du eta erreakzioa orekan egongo da. Hau dela eta, erreakzio kimikoaren oreka-baldintza honako hau izango da.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p \text{ orekan}} = 0 \quad (10.30)$$

$$[\gamma \mu_C + \delta \mu_D - (\alpha \mu_A + \beta \mu_B)]_{\text{orekan}} = 0 \quad (10.31)$$

(10.29) ekuazioaren deribatua erreakzio produktuen energia askeen batura ken erreakzionatzaileen energia askeen batura denez gero, energia askearen ΔG igoera baten itxura dauka. Honen ondorioz

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ -ren ordeaz ΔG ipiniko dugu eta ΔG -ri erreakzio-energia askea deritzo. Goian esandakoa kontutan hartuz, edozein erreakzio kimikoan honako ekuazio hau beteko da:

$$\Delta G = \sum_p \mu_p \nu_p - \sum_r \mu_r \nu_r \quad (10.32)$$

ν_p , p produktuaren koefiziente estekiometrikoa izanik eta μ_p bere potentzial kimikoa eta ν_r eta μ_r , R erreakzionatzailearen koefiziente estekiometrikoa eta potentzial kimikoa, hurrenez hurren.

Lehenengo batukariak erreakzio-produktu guztiak kontutan hartzen ditu eta bigarrenak erreakzionatzaile guztiak. Oreka-baldintza edozein erreakzio kimikoan honako hau da:

$$\left[\sum_p \nu_p \mu_p - \sum_r \nu_r \mu_r \right]_{\text{orekan}} = 0 \quad (10.33)$$

10.8.- **G-REN JOKAERA OROKORRA ξ -REN FUNTZIO BEZALA.**

10.5.irudian G -ren jokaera ξ -ren aurrean ikusten da. ξ aurrerapena ξ_1 (balio minimoa) eta ξ_g (balio maximoa) tartean mugatuta dago.

ξ_1 -n produktu bat edo gehiago kontsumituta daude eta ξ_g -n kontsumituta daudenak erreakzionatzaile bat edo gehiago dira. Tarte honetako ξ_0 balio bati G -ren balio minimo bat dagokio. ξ_0 aurrerapena ren oreka-balioa izanik. Minimo honetatik ezkerreko aldera $\frac{\partial G}{\partial \xi}$ negatiboa izango da eta geziaren adierazten duen norabideak espontaneitatea adierazten du. Minimotik eskuineko aldera, $\frac{\partial G}{\partial \xi}$ positiboa izango da, espontaneitatea aurkako norabidean adieraziz. Produktuak nahiz eta erreakzionatzaileak baino energia askea intrintsekoa handiagoa izan, erreakzioak ez du produkturik emango. Hau nahaste-energia askearen kontribuzioaren ondorio da.

Edozein konposizioentzat, nahaste-energia askeak honako itxura hau dauka:

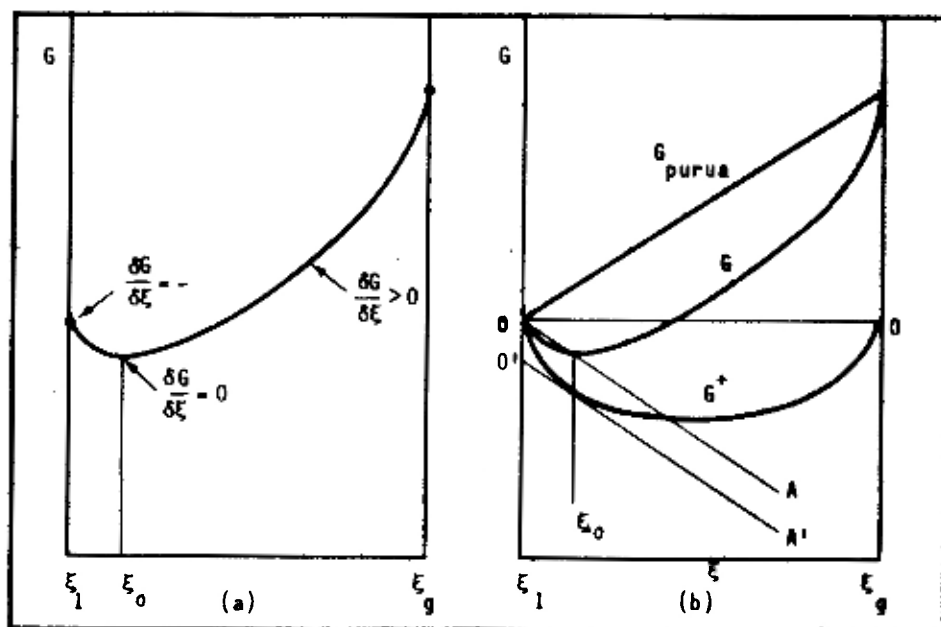
$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Bi aldeei $\mu_i^0(T,p)$ (i substantzia puruen potentzial kimikoa) gehitu eta kendu egiten badiegu lortzen duguna honako hau da:

$$G = \sum_i n_i (\mu_i^0 + \mu_i - \mu_i^0) = \sum_i n_i \mu_i^0(T,p) + \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^0)$$

Lehenengo batukaria gas puru bananduaren energia aske totala da (G_{purua}). Azken batukaria nahaste-energia da (ΔG^+). Sistema-ren energia askea ekuazio honen bidez kalkula dezakegu:

$$G = G_{\text{purua}} + \Delta G^+ \quad (10.34)$$



10.5. Irudia: G , ξ -ren funtzio bezala.

G_{purua} , n_i -ren bidezko, ξ -ren funtzio bakarrik denez gero eta n_i -ak ξ -ren funtzio linealak direnez, G_{purua} ere ξ -ren funtzio lineala izango da. G -ren minimoa, ΔG -ren balioa azkar jaisten den puntuan edo G_{purua} -ren balioa azkar handitzen den puntuan agertzen da.

Diferentziatuz:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial G_{\text{purua}}}{\partial \xi} \right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \Delta G^+}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

Orekan

$$\left(\frac{\partial G_{\text{purua}}}{\partial \xi} \right)_{\text{or.}} = - \left(\frac{\partial \Delta G^+}{\partial \xi} \right)_{\text{or.}}$$

izango litzateke.

(10.34) ekuazioak sistema bat oreka-egoeratik edo energia aske minimoa duen egoeratik hurbil dagoela adierazten du.

10.9.- OREKA KIMIKOA GAS IDEALEN NAHASTE BATEAN.

Gas ideal baten μ -a nahaste batean, (10.12) ekuazioaren bidez kalkula dezakegula ikusi da jadanik.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (10.35)$$

p_i gasaren presio partziala nahastean izanik. (11.25) erreakzioaren ΔG kalkulatzeko erabil dezagun μ_i -ren balore hau (11.29) ekuazioan.

$$\Delta G = \gamma \mu_C^0 + \gamma RT \ln p_C + \delta \mu_D^0 + \delta RT \ln p_D - \alpha \mu_A^0 - \alpha RT \ln p_A - \beta \mu_B^0 - \beta RT \ln p_B,$$

$$\Delta G = \gamma \mu_C^0 + \delta \mu_D^0 - (\alpha \mu_A^0 + \beta \mu_B^0) + RT \left[\gamma \ln p_C + \delta \ln p_D - (\alpha \ln p_A + \beta \ln p_B) \right]$$

Izan bedi

$$\Delta G^0 = \gamma \mu_C^0 + \delta \mu_D^0 - (\alpha \mu_A^0 + \beta \mu_B^0) \quad (10.36)$$

ΔG° erreakzioaren energia aske estandarda izanik gai logaritmikoak konbinatuz, honako hau lortzen da:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta} \quad (10.37)$$

Logaritmoaren argumentuari **presioen koefiziente propioa** deritza: zenbakitzailea produktu kimikoen presio partzialen biderkaketa da, gai bakoitza bere koefiziente estekiometrikora berretuta egonik. Izendatzailea berriz erreakzionatzaileen presio partzialen biderkaketa da, eta gai bakoitza bere koefiziente estekiometrikora berretuta dago. Generalki D_p , ikurraren bidez koefizientea laburtu egiten dugu:

$$D_p = \frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta} \quad (10.38)$$

Honek (11.37) ekuazioa beste ekuazio honetan laburtzen du:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln D_p \quad (10.39)$$

Tenperatura finko batetara ΔG -ren zeinuak, $\ln D_p$ -ren zeinua eta magnitudea determinatzen ditu, ΔG° erreakzioaren konstante bat delako. Adibidez, erreakzionatzaileen presio partzialak nahastean oso handiak direnean eta produktuenak oso txikiak, D_p -k balio funtzional txiki bat izango du eta $\ln D_p$ zenbaki negatibo handi bat izango da. Honexegatik ΔG negatiboagoa izango da eta produktuak eratzeko joera handitu egingo da.

Orekan $\Delta G=0$ denez, eta (10.37) ekuazioa beste ekuazio honetan bihurtzen da:

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(p_C)_0^\gamma \cdot (p_D)_0^\delta}{(p_A)_0^\alpha \cdot (p_B)_0^\beta} \quad (10.40)$$

azpiindizeak oreka-presio partzialak adierazten dituzte. Oreka-presio partzialen koefizientea K_p orekazko presio-konstantea da.

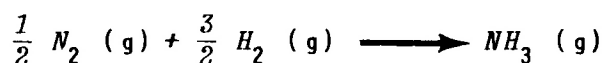
$$K_p = \frac{(p_C)_0^\gamma \cdot (p_D)_0^\delta}{(p_A)_0^\alpha \cdot (p_B)_0^\beta} \quad (10.41)$$

(10.40) ekuazioa beste honetan bihurtzen da.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_p \quad (10.42)$$

ΔG° , μ° desberdinen konbinaketa denez eta berauek tenperaturaren funtzio izanik, ΔG° tenperaturaren funtzio izango da bakanrik; eta honen ondorioz K_p ere bai.

Adibidea:



450°C-tara erreakzioaren oreka-konstantea $6,59 \cdot 10^{-3}$ -koa bada, erreakzioaren energia aske estandarda 450°C-tara kalkulatu.

Ebazpena:

$$\Delta G^\circ = -(1,99)(723) \ln (6,59 \times 10^{-3}) = -1440(-5,02) = 7.320 \text{ cal}$$

10.10.- OREKA KIMIKOA GAS ERREALEN NAHASTE BATEAN.

Gas errealentzat, (10.48) ekuazioa erabiliaz eta kalkulu berdinak egiten baditugu lortzen den ekuazioa honako hau da:

$$K_f = \frac{(f_C)_0^\gamma \cdot (f_D)_0^\delta}{(f_A)_0^\alpha \cdot (f_B)_0^\beta} \quad (10.43)$$

(10.42) ekuazioari dagokiona honako hau izanik

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_f \quad (10.44)$$

Gas errealeentzat K_f temperaturaren funtzioa da eta K_p ez.

10.11.- K_x ETA K_p OREKA-KONSTANTEAK.

Batzutan, gas-sistementzako oreka-konstanteak presio partzialen funtzio gisa eman beharrean, x_i , frakzio molarren edo, c_i , kontzentrazio molarren funtzio bezala ematen dira.

Frakzio molarra eta presio partzialen arteko erlazioa, jada nik ikusi dugunez, honako hau da:

$$p_i = x_i p \quad (10.45)$$

Balio hau (10.41) ekuazioan ordezkatzek badugu:

$$K_p = \frac{(x_C p)_0^\gamma \cdot (x_D p)_0^\delta}{(x_A p)_0^\alpha \cdot (x_B p)_0^\beta} = \frac{(x_C)_0^\gamma \cdot (x_D)_0^\delta}{(x_A)_0^\alpha \cdot (x_B)_0^\beta} \cdot p^{\gamma+\delta-\alpha-\beta} \quad (10.46)$$

Bestalde, oreka-konstantea frakzio molarren funtzio gisa honela definitzen da:

$$K_x = \frac{(x_C)_0^\gamma \cdot (x_D)_0^\delta}{(x_A)_0^\alpha \cdot (x_B)_0^\beta} \quad (10.47)$$

(10.46) eta (10.47) ekuazioak gonbaratuz:

$$K_p = K_x p^{\Delta v} \quad (10.48)$$

Δv koefiziente estekiometrikoen batura algebraikoa izanik. Nahiz eta K_p -k presioaz dependatu ez, K_x -z dependatuko du baldin eta Δv zero ez bada.

Bestalde, gas baten presio partziala gasen ekuazioa erabiliz eman daiteke ere,

$$p_i = n_i (RT/V)$$

baina, definizioz

$$c_i = n_i / V$$

orduan,

$$p_i = c_i RT$$

eta gorago eraman dugun garapen berdina eramanez zera lortzen da:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$

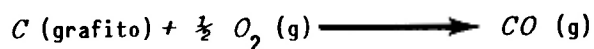
non K_c , oreka-konstante kontzentrazioen funtzio gisa emana bait da. Ikusten denez, K_c temperaturaren funtzio da baldin eta Δv zero ez bada.

10.12.- FORMAZIO-ENERGIA ASKEA ESTANDARDA.

Oreka-konstanteak neurtuz lortutako ΔG° balioetatik konposatu bakoitzaren μ° , energia aske estandard molarra kalkula daiteke. Kasu honetan ere bai, entropiaren kasuan bezala, elementuen energia aske molarrari agregazio-egoera egonkorrenean 25°C-tan zero balioa emango zaio. Hau da,

$$\mu_{H_2(g)}^\circ = 0 ; \quad \mu_{Br_2(l)}^\circ = 0 , \quad \mu_{Na(s)}^\circ = 0$$

Demagun beheko erreakzioa, CO-aren formazio-erreakzioa alegia,



honen formazio-energia askea hau izango da:

$$\Delta G_f^\circ = \mu_{CO}^\circ - \left(\mu_C^\circ + \frac{1}{2} \mu_{O_2}^\circ \right)$$

Hitzarmenez $\mu_C^\circ = \mu_{O_2}^\circ = 0$ direnez gero $\Delta G_f^\circ = \mu_{CO}^\circ$ izango da.

Ondorioz, edozein konposatu baten formazio-energia aske estandarda eta konposatu horren energia aske molarraren balio konbentzionalak berdinak dira.

10-1.TAULA: Zenbait formazio-energia estandard 25°C-tan.

Konposatua	ΔG_f° , kcal/mol	Konposatua	ΔG_f° , kcal/mol
O ₃ (g)	39,06	ZnO(s)	- 76,05
H ₂ O(g)	- 54,6357	HgO(s. gorria)	- 13,990
H ₂ O(l)	- 56,6902	CuO(s)	- 30,4
HF(g)	- 64,7	Cu ₂ O(s)	- 34,98
HCl(g)	- 22,769	Ag ₂ O(s)	- 2,586
Br ₂ (g)	0,751	AgCl(s)	- 26,224
HBr(g)	- 12,72	Ag ₂ S(s. erronbikoa)	- 9,62
HI(g)	0,31	FeO(s. wurtzita)	- 58,4
SO ₂ (g)	- 71,79	Fe ₂ O ₃ (s)	- 177,1
SO ₃ (g)	- 88,52	Fe ₃ O ₄ (s)	- 242,4
H ₂ S(g)	- 7,892	FeS(s. α)	- 23,32
NO(g)	20,719	FeS ₂ (s)	- 39,84
NO ₂ (g)	12,390	TiO ₂ (s. errutiloa)	- 203,8
N ₂ O(g)	24,76	TiCl ₄ (l)	- 161,2
N ₂ O ₄ (g)	23,491	Al ₂ O ₃ (s. α)	- 376,77
NH ₃ (g)	- 3,976	MgO(s)	- 136,13
HNO ₃ (l)	- 19,100	MgCO ₃ (s)	- 246
NOCl(g)	15,86	CaO(s)	- 144,4
NH ₄ Cl(s)	- 48,73	Ca(OH) ₂ (s)	- 214,33
PCl ₃ (g)	- 68,42	CaC ₂ (s)	- 16,2
PCl ₅ (g)	- 77,59	CaCO ₃ (s. kaltzita)	- 269,78
C(s. diamantea)	0,6850	SrO(s)	- 133,8
CO(g)	- 32,8079	SrCO ₃ (s)	- 271,9
CO ₂ (g)	- 94,2598	BaO(s)	- 126,3
CH ₄ (g)	- 12,140	BaCO ₃ (s)	- 272,2
HCHO(g)	- 26,3	Na ₂ O(s)	- 90,0
CH ₃ OH(l)	- 39,73	NaF(s)	- 129,3
C ₂ H ₂ (g)	50,000	NaCl(s)	- 91,785
C ₂ H ₄ (g)	16,282	Na ₂ SO ₄ (s)	- 302,78
C ₂ H ₆ (g)	- 7,860	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	- 870,93
C ₂ H ₅ OH(l)	- 41,77	NaNO ₃ (s)	- 87,45
C ₆ H ₆ (g)	30,989	KF(s)	- 127,42
SiO ₂ (s. kuantzoa II)	- 192,4	KCl(s)	- 97,592
SiH ₄ (g)	- 9,4	KClO ₃ (s)	- 69,29
SiF ₄ (g)	- 360	KClO ₄ (s)	- 72,7
PbO(s. gorria)	- 45,25	KBr(s)	- 90,63
PbS(s)	- 22,15	KI(s)	- 77,03

10.13.- **TENPERATURAREKIKO OREKA-KONSTANTEAREN MENPETASUNA.**

Oreka-konstantea modu honetara adieraz daiteke

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (10.49)$$

(10.49) ekuazio diferentziatuz:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{1}{R} \frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} \quad (10.50)$$

Bestalde, (10.32) ekuazioa T-z zatituz,

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = \sum_p V_p \left(\frac{\mu_p^\circ}{T} \right) - \sum_r V_r \left(\frac{\mu_r^\circ}{T} \right)$$

diferentziatuz,

$$\frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} = \sum_p V_p \left(\frac{d(\mu_p^\circ/T)}{dT} \right) - \sum_r V_r \left(\frac{d(\mu_r^\circ/T)}{dT} \right) \quad (10.51)$$

non μ° substantzia puruen energia aske molar estandabait da. Gibbs/Helmoltz-en ekuazioaren arabera $d(\mu^\circ/T)/dT = -\bar{H}^\circ/T^2$. Eta (10.51) ekuazioak beste itxura hau hartzen du.

$$\frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} = - \frac{1}{T^2} \left(\sum_p V_p \bar{H}_p^\circ - \sum_r V_r \bar{H}_r^\circ \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2} \quad (10.52)$$

edo (10.50) ekuazio kontutan harturik

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (10.53)$$

Erreakzioa endotermikoa bada ΔH° positiboa da eta orduan (10.53) ekuazioaren arabera K_p temperaturarekin handitzen da. Erreakzio exotermikoa bada, aldiz, ΔH° negatiboa da eta oreka-konstantea temperaturarekin txikitzen da.

(10.53) ekuazioaren ondorioz, oreka-konstanteak tenperatur tarte batean neurtuz posible izango da erreakzio-beroak determinatzea. Kalorimetro egoki batez kalkulaturako balioak baino zehaztasuna txikiago dute honela kalkulaturako balioek. Halaz ere, kalorimetriaz neurketa egokia egiterik ez dagoenean oreka-konstanteen metodoa oso erabilgarria gerta daiteke.

Oreka-konstantea tenperaturaren funtzio explizitu denez (10.53) ekuazio tenperaturarekiko integra dezakegu. T_0 tenperaturara, oreka-konstantearen balioa $(K_p)_0$ dela suposatuz, T beste edozein tenperaturara K_p oreka-konstantearen balioa kalkulatzetik izango da. Dakusagun

$$\int_{\ln(K_p)_0}^{\ln K_p} d(\ln K_p) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT,$$

$$\ln K_p - \ln(K_p)_0 = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^\circ}{RT} dT$$

edo

$$\ln K_p = \ln(K_p)_0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \quad (10.54)$$

ΔH° konstantea bada

$$\ln K_p = \ln(K_p)_0 + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (10.55)$$

Bestalde, ΔH° konstante ez bada ere, tenperaturaren funtzio izango da, eta (10.54) ekuazioa integratzerik izango da ere.

10.14.- FASE KONDENTSATU PURUEN ETA GAS IDEALEN ARTEKO OREKA.

Oreka kimikoan parte hartzen duten substantziak fase bat baino gehiagotan daudenean, oreka heterogenoa dela esaten da. Substantziak fase bakarrean daudenean oreka homogenoa da. Erreakzio kimikoetan, maiz askotan, oreka heterogenoa izaten da, gas, solido edo

eta likidoak batera daudelako. Kasu honetan oreka-konstantearen adierazpenak itxura berezia hartzen du.

Demagun,



erreakzioa. Honetan oreka-baldintza honako hau da:

$$\left[\mu_{\text{CaO}} + \mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{CaCO}_3} \right]_{\text{oreka}} = 0$$

Gas bakoitzarentzat, CO_2 -rentzat adibidez beheko erlazio hau betetzen da:

$$\left(\mu_{\text{CO}_2} \right)_{\text{or.}} = \mu_{\text{CO}_2} + RT \ln (p_{\text{CO}_2})_{\text{or.}}$$

Solido eta likido puruentzat, fase kondentsatu baten energia askea presioarekin aldatzeko joera txikia duenez, honako erlazio hauek erabil ditzakegu

$$\mu_{\text{CaCO}_3} = \mu_{\text{CaCO}_3}^0 \quad \text{eta} \quad \mu_{\text{CaO}} = \mu_{\text{CaO}}^0$$

Oreka-baldintza, orduan, honako hau izango da:

$$\mu_{\text{CaO}}^0 + \mu_{\text{CO}_2}^0 - \mu_{\text{CaCO}_3}^0 + RT \ln (p_{\text{CO}_2})_{\text{or.}} = 0$$

edo

$$\Delta G^0 + RT \ln (p_{\text{CO}_2})_{\text{or.}} = 0 \quad (10.56)$$

Kasu honetan, oreka-konstantea, $K_p = (p_{\text{CO}_2})_{\text{or.}}$ izango da. Oreka-konstanteak gasaren presioa bakarrik hartzen du kontutan. ΔG^0 -k, aitzitik, erreakzionatzaile eta produktu guztien energia aske estandardak kontutan hartzen ditu.

Beste adibide interesgarri bat likido puru eta beronen lur-
rinaren arteko oreka da. Bedi



prozesua. Suposa dezagun p dela lurin-presioa orekan. Orduan, $K_p = p$
da eta $\Delta G^\circ = \mu_g^\circ - \mu_l^\circ$, Gibbs-Helmoltz-en ekuazioa (10.53) aplikatuz ho-
nako hau dugu:

CLAPEYRON, Benoit Paul Emile.
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{lu}}{RT^2} \quad (10.57)$$

Fisikari eta ingeniari fran-
tsesa (Paris, 1799-1864). 1830. urte arte
San Petersburgon (Leningrado) egon zen
irakasle. Ondoren Frantzia jarraituz
ekarpen oparoa eman zion Termodinamika-
ri bere lanen artean. 1834. urtean aurkez-
tu zuen memoria aipa dezakegu, non Car-
not-en ideak oinarritzat harturik termo-
dinamika modernoaren oinarriak eraiki
bait zituen. Rudolf Clausius-ekin batera
eta Termodinamikaren bigarren hastapena
ren ondorio bezala, sistema termodinami-
ko baten agregazio-egoera aldatzerakoan
bere presio eta temperatura aldatzen
direla dioen legea agertu zuen.

Ekuazio honi Clausius-Clapeyron-
en ekuazioa deritzo. Ekuazio ho-
nek, likido baten lurin-presioaren
temperaturarekiko menpetasuna lu-
rrintze-beroarekin erlazionatzen du

Solido baten sublimazioarentzat an-
tzeko ekuazio bat erabil daiteke.
Demagun,



erreakzioa. $K_p = p$ da, p solidoaren lurin-presioa orekan izanik. Or-
duan:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_s^\circ}{RT^2} \quad (10.58)$$

izango da, non ΔH_s° solidoaren sublimazio-beroa bait da.

10.15.- LE CHATELIER-EN PRINTZIPIOA.

Tenperatura eta presioaren aldaketa txiki batek erreakzioa
ren ξ_0 balioan duen eragina nahiko erraz demostra daiteke. Asmo ho-

nekin, $(\partial \xi_0 / \partial T)_p$ eta $(\partial \xi_0 / \partial p)_T$ deribatuen zeinua mugatu behar da.

Honako berdintasun hau idazten hasiko gara

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta G \quad (10.59)$$

$(\partial G / \partial \xi)_{T,p}$, T, p eta ξ -ren funtzioa denez gero, diferentzial osoa honela idatz daiteke:

$$d \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) dT + \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) dp + \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) d\xi \quad (10.60)$$

(10.59) ekuazioa aplikatuz eta $(\partial^2 G / \partial \xi^2)$ -ren ordean G'' idatzirik, (10.60) ekuazioak beheko itxura hartzen du:

$$d \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = \frac{\partial \Delta G}{\partial T} dT + \frac{\partial \Delta G}{\partial p} dp + G'' d\xi$$

Baina, bestalde, funtsezko ekuazioa kontutan hartzen bada, $(\partial \Delta G / \partial T) = -\Delta S$ eta $(\partial \Delta G / \partial p) = \Delta V$ dira, non ΔS eta ΔV erreazioaren entropi aldaketa eta bolumen-aldaketa bait dira hurrenez hurren. Beraz,

$$d \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = -\Delta S dT + \Delta V dp + G'' d\xi \quad (10.61)$$

da.

Tenperatur, presio- eta aurrerapen-aldaketak, erreakzioa orekan dagoen bitartean egiten badira, $\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0$ izango da, eta, beraz, $d(\partial G / \partial \xi) = 0$. Bestalde, orekan, $\Delta S = -\frac{\Delta H}{T}$ da eta (10.59) ekuazioa beste honetan bihurtzen da:

$$0 = -\frac{\Delta H}{T} (\partial T)_{or.} + \Delta V (\partial p)_{or.} + G''_{or.} (\partial \xi)_{or.} \quad (10.62)$$

Oreka-egoeran G minimoa denez, $G''_{or.}$ -k positiboa izan behar du.

Presio konstantean $dp=0$ enez (10.62) ekuazioak beste hone tan bilakatuko da:

$$\left(\frac{\partial \xi_{or.}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{T G''_{or.}} \quad (10.63)$$

Bestalde, temperatura konstantea bada $dT=0$ eta (10.62) ekuazioak honako itxura hartzen du:

$$\left(\frac{\partial \xi_0}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V}{G''_{or.}} \quad (10.64)$$

(10.63) eta (10.64) ekuazioak Le Chatelier-en printzipioaren baieztapen kuantitatiboa dira. Erreakzioa orekan dagoenean aurrerapenaren temperaturarekiko eta presioarekiko menpetasuna deskribatzen du. $G''_{or.}$ positiboa denez gero, $(\partial \xi_0 / \partial T)_p$ -ren zeinua ΔH -ren zeinuaren funtzio da. Erreakzioa endotermikoa denean ΔH positiboa da eta $(\partial \xi_0 / \partial T)_p$ positiboa ere bai. Hots, oreka-egoeran, temperaturaren igoera bati aurrerapenaren gehipena dagokio.

Bestalde, $(\partial \xi_0 / \partial p)_T$ -ren zeinua ΔV -ren menpe dago; $\Delta V(-)$ bada, hau da produktuen bolumena erreakzionatzaileena baino txikiagoa bada, $(\partial \xi_0 / \partial p)_T$ positiboa izango da, eta alderantziz.

Erlazio hauen efektua zera da; presioaren gehikuntzak, oreka, bolumen txikiagoko aldera desplazatzea da eta presioaren urripenak berriz, bolumen handiagoko aldera. Berdin, temperatur handiak oreka, entalpia altuko aldera desplazatzea du eta temperaturaren beherapenak berriz entalpia baxuko aldera.

Le Chatelier-en printzipioa beste modu honetan ere adieraz dezakegu:

Oreka finkatzen duten kanpoko faktoreak aldatzen direnean, oreka, aldaketa hau neutralizatzeko moduan desplazatuko da.

Adibidez, sistema ez-erreaktibo baten bolumena kantitate espezifikoko batean txikitu egiten bada, presioa modu berean handitu egingo litzateke. Sistema erreaktibo baten oreka bolumen txikiko aldera desplazatuko litzateke. ($\Delta V \neq 0$ bada), eta kasu honetan presioaren handipena kasu ez-erreaktiboena baino txikiagoa izango litzateke. Sistemaren desplazamentuekiko erantzuna moderatua da oreka posizioan. Honek, sistema erreaktibo baten konprimagarritasuna ez-erreaktibo batena baino handiagoa dela adierazten digu. Sistema ez-erreaktibo bati bero-kantitate finko bat ateratzen badiogu, tenperatura kantitate definitu batean ere gutxitu egingo da. Bero-kantitate berdina sistema erreaktibo batetik ateratzen badugu, lortutako tenperaturaren beherapena kasu honetan ez da hain handia izango, oreka, entalpia txikiko aldera desplazatu delako ($\Delta H \neq 0$ bada). Honek, sistema erreaktibo baten bero-ahalmena ez-erreaktibo batena baino handiagoa dela adierazten digu. Hau, sistema beroa transferitzeko erabiltzen bada interesgarria da.

Kontutan hartu behar da, zenbait sistemak Le Chatelier-en printzipioa kasu guztietan ez dutela betetzen. Adibidez, sistema irekiak. Printzipioari erabilgarritasun orokorra ematea nahi izan zaio. Hala eta guztiz ere, printzipioak aplikazio orokorragoa izango balu, bere formulazioa hemen edo beste analisi elementaletan adierazitakoa baino konplexuagoa izan beharko luke.

10.16.- OREKA-KONSTANTEAK KALORIMETRI NEURKETEN BIDEZ. HIRUGARRAREN LEGEA.

Gibbs-Helmholtz-en ekuazioa aplikatuz, erreakzio baten oreka-konstantea edozein T tenperaturetara kalkula dezakegu, oreka-konstantea T_0 tenperatura batetara eta erreakzioaren ΔH° ezagutuz.

Berridatz dezagun (10.54) ekuazioa.

$$\ln K_p = \ln(K_p)_0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT$$

Erreakzio baten ΔH° eta temperaturaren menpetasuna neurke ta termikoetatik determina ditzakegu.

(10.54) ekuazioak dienez, K_p -ren balioa edozein temperatu ra batetara kalkulatzeko nahikoa da, K_p -ren balioa temperatura bate-na eta ΔH° eta ΔC_p -ren balioak neurketa kalorimetriketatik ezagutzea

Orain oreka-konstantea kalorimetrikoki determinatu diren kantitatetatik kalkula daitekeen ala ez jakin nahi da.

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ erlazioaren bidez, oreka-konstantea kalku la dezakegu ΔG° ezaguna bada. Definizioz edozein temperatura batetara

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (10.65)$$

ΔH° neurketa termikoetatik lor dezakegunez gero, gure kezka askatzeko, ΔS° neurketa termikoetatik lor daitekeen ala ez jakin be-har da.

Edozein substantzia single batentzat

$$S_T^\circ = S_0^\circ + S_{0 \rightarrow T}^\circ \quad (10.66)$$

da.

S_T° substantziaren entropia T temperatura batetara izanik; S_0° entropia 0 K-tara eta $S_{0 \rightarrow T}^\circ$ entropiaren handipena substantzia ren temperatura 0 K-tik T -raino doanean. $S_{0 \rightarrow T}^\circ$ kalorimetrikoki neur daiteke. Erreakzio kimiko batean (10.66) ekuazioa substantzia bakoit- zarentzat aplikatuz:

$$\Delta S_0^\circ = \Delta S_0^\circ + \Delta S_{0 \rightarrow T}^\circ$$

Erresultadu hau (10.65) ekuazioan ipiniz

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S_0^\circ - T\Delta S_{0 \rightarrow T}^\circ$$

lortzen da.

Honengatik:

$$\ln K = \frac{\Delta S_0^\circ}{R} + \frac{\Delta S_0^\circ + T}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10.67)$$

(10.67) ekuazioaren bi azken gaiak, bero-ahalmenaren eta erreakzio beroaren bidez kalkula daitekeenez gero, kantitatea ez eza-
gun bakarria S° da, erreakzioaren entropi aldaketa 0 K-tara. 1906.ean
Nernst-ek solido kristalinoek parte hartzen zuteneko erreakzio kimiko
guztientzat, ΔS_0° -a zero absolutuan zero zela iradoki zuen. Planck-ek
1913.ean ΔS_0° zero izateko, erreakzioan parte hartzen zuten substantzia
bakoitzaren entropia ere zero izan behar zuela adierazi zuen. Planck-
-en baiezpeneak Nernst-ena biltzen duela argi dago. (10.67) ekua-
zioan $\Delta S_0^\circ = 0$ egin daiteke,

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (10.68)$$

lortuz.

ΔS° erreakzioan parte hartzen duten substantzientzat hiru-
garren legeko entropien diferentzia T temperatura batetara izanik. Ho-
rrela bakarrik datu kalorimetrikoak erabiliaz oreka-konstantea kalku-
la daiteke. Hori bai, kontutan izanik erreakzioaren substantzia bako-
itzak hirugarren legea betetzen duela.

10.17.- ERREAKZIO KIMIKOAK ETA UNIBERTSOAREN ENTROPIA.

Erreakzio kimiko bat hasierako egoera batetik oreka-egoera
ra iritsi arte garatzen da. Hasierako egoerak dituen propietateak T,
p, G_1 , H_1 eta S_1 badira eta orekak dituenak T, p, G_0 , H_0 eta S_0 badira,
orduan ΔG energia askearen aldaketa erreakzioan,

$$\Delta G = G_0 - G_1$$

entalpi aldaketa $\Delta H = H_0 - H_1$ eta entropi aldaketa $\Delta S = S_0 - S_1$ izango dira.
Temperatura konstantea denez gero,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

da eta presioa konstantea bada ere $Q_p = \Delta H$ izango da. T tenperatura-ra, ondoko inguruketara Q_s transferitzen dela suposatzen badugu, orduan ingurunekeo entropi gehikuntza

$$\Delta S_s = \frac{Q_s}{T} = - \frac{\Delta H}{T}$$

izango da; edo

$$\Delta H = - T \cdot \Delta S_s$$

Azken erlazio hau kontutan hartuz honako hau dugu:

$$\Delta G = -T(\Delta S_s + \Delta S)$$

Sisteman ematen diren entropi aldaketen eta ingurunetan ematen direnen batura unibertsoke entropi aldaketa izango da eta, honako erlazio hau beteko da:

$$\Delta G = -T \cdot \Delta S_{\text{unibertso}}$$

Erlazio honetan espontaneitasunari buruzko bi erizpideen baliokidetasuna ikus dezakegu: energia askearen urripena sisteman eta entropiaren gehipena unibertsoan. $\Delta S_{\text{unibertso}}$ positiboa bada, orduan ΔG negatiboa izango da.

Espontaneitasunarentzat sistemaren entropi gehipena beharrezkoa ez dela kontutan izan, erreakzio espontaneo askotan entropia gutxitu egiten delako erreakzio honetan bezala:



Unibertsoke entropiak edozein transformazio espontaneo baten handitu egin behar du.

10.18.- **BESTE FUNTZIO TERMODINAMIKOEN MENPETASUNA KONPOSAKETA-
REKIN. KANTITATE MOLAR PARTZIALAK.**

Energia askea eta konposaketa erlazionatzerakoan, beste bi funtzioen erlazioa konposaketarekin oso erraz lor dezakegu.

Kontsidera dezagun (10.7) funtsezko ekuazioa:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Beste funtzioen definizioak G-ren funtzioa adieraz dezakegu:

$$E = G - pV + TS$$

$$H = G + TS$$

$$A = G - pV$$

Definizio bakoitza diferentziatuz honako hauek jaderatzen dira:

$$dE = dG - pdV - Vdp + TdS + SdT$$

$$dH = dG + TdS + SdT$$

$$dA = dG - pdV - Vdp$$

(10.7) ekuazioan dG -ren ordez bere balioa ipiniaz lortzen dena honako hau da:

$$dE = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (10.69)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (10.70)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (10.71)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (10.72)$$

(10.69), (10.70), (10.71) eta (10.72) ekuazioak, konposaketa aldakorreko sistementzat oinarritzkoak dira eta μ lau modu desberdin hauetan interpreta daitekeela adierazten dute:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (10.73)$$

(10.73) ekuazioaren azken berdintasuna,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

alegia, lehen aplikatu duguna da.

10.19.- KANTITATE MOLAR PARTZIALAK ETA BATUKORTASUNA ERREGELAK.

Nahaste batean edozein propietate extentsibo, T, p, n_1, n_2 eta abarren funtzio bezala kontsidera daiteke. Horregatik, E, V, S, H, A, G edozein propietate extentsiboari korrespondentziaz $\bar{E}_i, \bar{V}_i, \bar{S}_i, \bar{H}_i, \bar{A}_i, \bar{G}_i$ propietate molar partziala dagokio hurrenez hurren.

Kantitate molar partzialak honela defini daitezke:

$$\begin{aligned} \bar{E}_i &= \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} ; & \bar{H}_i &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} ; & \bar{S}_i &= \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \\ \bar{V}_i &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} ; & \bar{A}_i &= \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} ; & \bar{G}_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \end{aligned} \quad (10.74)$$

H, A eta G definitzen dituzten ekuazioak n_i -rekiko diferentziatuz, T, p eta n_j konstanteak mantenduz eta (10.74) ekuazioen definizioak aplikatzen badira, lortzen dena honako hau da:

$$\bar{H}_i = \bar{E}_i + p \bar{V}_i ; \quad \bar{A}_i = \bar{E}_i - T \bar{S}_i ; \quad \mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i \quad (10.75)$$

(10.75) ekuazioek, kantitate molar partzialak bata bestekin, totalak elkarren artean erlazionatzen diren bezala erlazionatuta daudela adierazten dute. (Energia aske molar partziala adierazteko μ_i , $\bar{G}_i$ baino gehiago erabiltzen da).

Edozein propietate extentsiboaren diferentzial totalak hartzen duen forma (10.7) ekuazioaren antzekoa da.

S, V eta H adibide bezala aukeratuz:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum \bar{S}_i dn_i \quad (10.76)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum \bar{V}_i dn_i \quad (10.77)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum \bar{H}_i dn_i \quad (10.78)$$

$\bar{S}_i, \bar{V}_i$ eta $\bar{H}_i$ propietate intentsiboak direnez gero, orekan dagoen sistemaren edozein lekutan balio berdina izan behar dute. G-
-rentzat (10.3) atalean erabili genuen argumentu berdina orain ere
batukortasun-erregelak finkatzeko erabili dezakegu; hau da:

$$S = \sum n_i \bar{S}_i ; \quad V = \sum n_i \bar{V}_i ; \quad H = \sum n_i \bar{H}_i \quad (10.79)$$

Erlazio hauek, entropiaren, bolumenaren eta entalpiaren
batukortasun-erregela dira hurrenez hurren.

A eta E-rentzat antzeko espresioak lortzerik badago. Modu
orokor batean, sistemaren edozein X propietate extentsiboak batukortasun-
erregela beteko du, eta

$$X = \sum n_i \bar{X}_i \quad (10.80)$$

non

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

bait da.

10.20.- GIBBS-DUHEM-EN EKUAZIOA.

(10.9) ekuazioa diferentziatuz, μ_i -en arteko beste erlazio

hau lor daiteke

$$dG = \sum_i (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i)$$

Baina, oinarritzko ekuazioaren arabera:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Bi ekuazio horien kendura honako hau izango da:

$$\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + Vdp \quad (10.81)$$

Gibbs-Duhem-en ekuazioa, hain zuzen. Kasu berezi interesgarria, presioa eta tenperatura konstanteak mantenduz eta bakarrik konposaketa aldatuz lortzen da. Kasu honetan (10.82) ekuazioak itxura berri hau hartzen du:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (T, p \text{ konstanteak}) \quad (10.82)$$

Konposaketa aldatzen denean, (10.82) ekuazioak potentzial kimikoak modu erlazionatu batean eta ez independenteki aldatzen direla adierazten du. Bi osagai duen sistema batean, adibidez (10.82) ekuazioa aplikatzean:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (T, p \text{ konstanteak})$$

Birrordenatuz honako hau jadesten da:

$$d\mu_2 = - (n_1/n_2) d\mu_1 \quad (10.83)$$

- d) Fosforo solido, likido eta gaseosoa orekan daudela suposatuz, kalkulatu fosforo zuri solidoaren lurrun-presioa 25°C-tan
- e) Kalkulatu fosforo gaseosoaren energia aske estandarda 27°C-tan.

Datuak:

$$T_u = 44,2^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_u^\circ = 150 \text{ cal/mol}$$

p_{lu} , mm	1	10	100
t , °C	76,6	128,0	197,3

10.4.- Demagun nitrogenu(IV) oxidoaren disoziazioa 25°C-tan.



N_2O_4 -zko mol bat ontzi batean gordarik dago 1 atm presiopean.

- a) Kalkulatu disoziazio-maila
- b) Argon-eko 5 mol sartzen badira ontzian eta nahastea 1 atm-ko presiopean mantentzen bada, zein da disoziazio-maila?
- c) a) baldintzapean hartutako bolumena konstante mantentzen bada Argon-eko 5 mol sartzean, zein da disoziazio-maila?

$$\Delta G_{f(298)}^\circ \{ \text{NO}_2 (\text{g}) \} = 12,39 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_{f(298)}^\circ \{ \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \} = 23,491 \text{ Kcal/mol}$$

10.5.- 1300 K eta 1 atm-tan zink oxidoa eta karbono(II) oxidoa kontaktuan ipintzean, beheko erreakzioa ematen da:



oreka lortzen denean gas-nahastearen dentsitatea 0,344 g/l da. Ondokoa kalkulatu:

- a) Gasaren pisu molekularra
- b) ZnO-rekin CO-ren erreakzionatzen duen frakzioa
- c) K_p

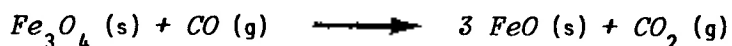
10.6.- Demagun N_2 , H_2 eta NH_3 gasak nahasten direla. Sortzen duten disoluzioa 20% N_2 -z, 50% H_2 -z eta 30% NH_3 -z osatuta dago. Kalkulatu nahastearen ΔS , hasierako eta bukaerako presio eta tenperatura berdinak badira.

10.7.- Beheko erreakzioaren K_p -a 0,174 da 300 K-tan



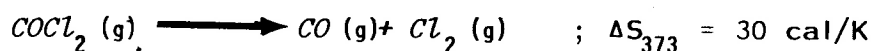
Emandako tenperaturan eta 1 atm-tan, zein izango litzateke N_2O_4 hutsaren disoziazioz sortutako gas-nahastearen pisu molekularra?

10.8.- Beheko erreakzioaren oreka-konstantea 600°C-tan 1,15 da.



Hasiera batean Fe_3O_4 -eko 1 mol, CO-zko 2 mol, FeO-zko 0,5 mol eta CO_2 -zko 0,3 mol zuen nahaste bat 600°C-taraino berotzen bada presioa 5 atm-koa izanik; zein izango da substantzia bakoitzaren kontzentrazioa, orekan?

10.9.- Fosgenoaren disoziaziorako K_p -a $8 \cdot 10^{-9}$ da 100°C-tan.



- a) Presio osoa 2 atm-koa bada kalkulatu fosgenoaren disoziazio-maila 100°C-tan
- b) Kalkulatu ΔH_{373}°
- c) Erreakzioaren $\Delta C_p^\circ = 0$ bada zein tenperaturatan fosgenoaren

disoziazio-maila 0,1% izango da? $p=2 \text{ atm.}$

10.10.- Bromoak $58,2^{\circ}\text{C}$ -tan irakiten du. $9,3^{\circ}\text{C}$ -tan bromoaren lurrin-presioa 100 mm da. Kalkulatu $\Delta G_{298}^{\circ} \{ \text{Br}_2 (\text{g}) \}$

11.- FASE-OREKA SISTEMA ARRUNTETAN.

11.1.- OREKA-BALDINTZA.

11.2.- SUBSTANTZIA HUTS BATEN FASEEN EGONKORATSUNA.

11.3.- μ vs T KURBAK ETA PRESIOA.

11.4.- CLAPEYRON-EN EKUAZIOA.

11.5.- CLAPEYRON-EN EKUAZIOAREN APLIKABIDEAK.

11.6.- FASE-DIAGRAMA.

11.7.- KARBONO (IV) OXIDOAREN ETA URAREN FASE-DIAGRAMA.

11.8.- SUFREAREN FASE-DIAGRAMA.

11.9.- CLAPEYRON-EN EKUAZIOAREN INTEGRAZIOA.

11.10.- PRESIOAREN ERAGINA LURRINTZE-PRESIOARENGAIN.

11.11.- FASEEN ERREGELA.

11.12.- OSAGAIEN ARAZOA.

11.1.- OREKA-BALDINTZA.

Orekan dagoen edozein sistemaren osagaien potentzial kimikoa berdina da sistemaren edozein tokitan. Nahiz eta fase desberdinak egon, substantzia bakoitzaren potentzial kimikoak balio berdina izan behar du fase guztietan.

Osagai bakarreko sistema batean $\mu = G/n$, oinarritzko ekuazioa, n -z zatituz, ondokoan bihurtzen da:

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dp \quad (11.1)$$

$\bar{S}$ eta $\bar{V}$ entropia eta bolumen molarra izanik, orduan:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -\bar{S} \quad (11.2)$$

eta

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \bar{V} \quad (11.3)$$

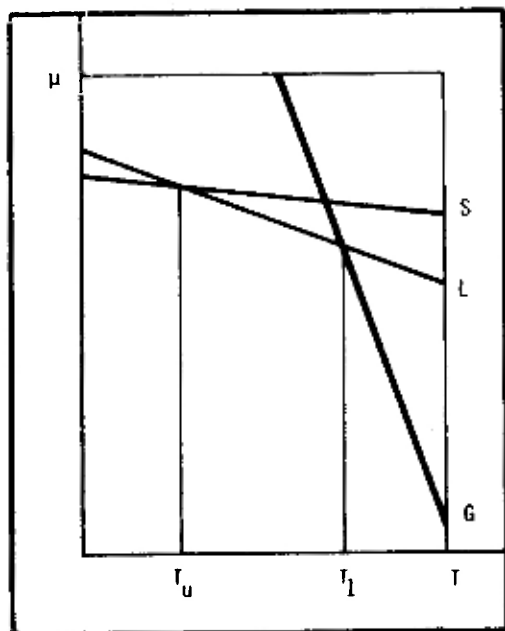
11.2.- SUBSTANTZIA HUTS BATEN FASEEN EGONKORTASUNA.

Termodinamikaren hirugarren hastapenaren arabera, substantzia baten entropia positiboa da beti. Orduan, (11.2) ekuazioa kontutan harturik, $(\partial\mu/\partial T)_p$ deribatua negatiboa da beti. Honen ondorioz, μ vs T adierazpide grafikoa malda negatiboko kurba bat da.

Substantzia simple baten hiru faseentzat zera dago,

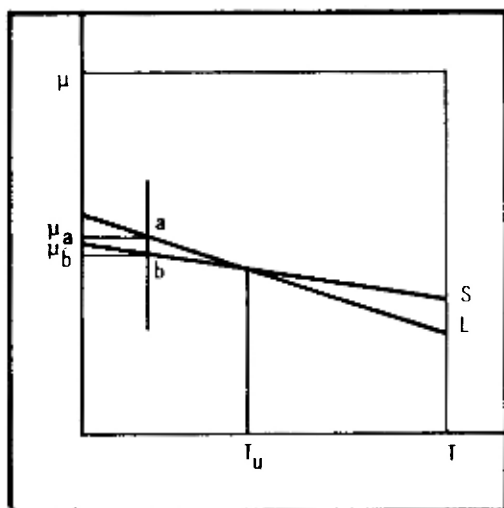
$$\left(\frac{\partial \mu_s}{\partial T} \right)_p = -\bar{S}_s ; \quad \left(\frac{\partial \mu_{lik}}{\partial T} \right)_p = -\bar{S}_{lik} ; \quad \left(\frac{\partial \mu_{gas}}{\partial T} \right)_p = -\bar{S}_{gas} \quad (11.4)$$

Edozein tenperaturatan $\bar{S}_{gas} \gg \bar{S}_{lik} > \bar{S}_s$. Solidoaren entropia txikia denez, 11.1.irudian μ vs T kurbak (S kurbak) malda negatibo baina txikia du. Likidoen kasuan, malda handixeagoa da; (L kurba). Eta gasen kasuan entropia besteetan baino askoz handiago denez malda handiagoa izango da (G kurba).

11.1. Irudia: μ vs T .

Temperaturaren ardatza hiru tarte tan zatituta dago. T_u azpitik, solidoak potentzial kimiko baxuena du. T_u eta T_l artean, likidoak potentzial kimiko baxuena du. T_l gainetik gasak potentzial kimiko baxuena du. Potentzial kimiko baxuena duen fasea egonkorrena da. Esatebaterako, T_u azpitiko temperaturan fase likidoa agertuko balitz (11.2. Irudia) likidoak μ_a potentzial kimikoa izango luke, aldi berean solidoak μ_b izango luke. Honela, likidoa berehala izoztuko litzateke tenperatura horretan energia askearen balioa txikituko litzatekeenez.

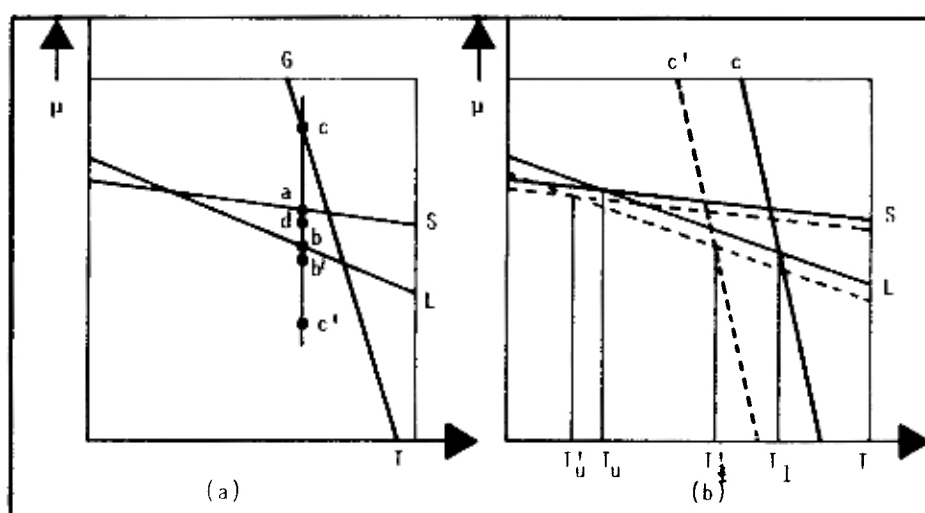
Antzera gertatuko litzateke, T_u gainetik solidorik eta T_l gainetik likidorik balego.

11.2. Irudia: μ vs T .

Presio konstantepeko faseen oreka-
rentzat eman diren baldintza ter-
modinamikoak 11.1. irudiaren ondo-
rio zuzenak dira. Egoera solido
eta likidoa orekan elkarreger dai-
tezen $\mu_s = \mu_{lik}$ izan behar du,
hots, L eta S kurben mozte-puntua.
Puntu honi dagokion tenperatura,
 T_u , urtze-tenperatura da. Era be-
rean, egoera likido eta gaseosoan
 $\mu_{lik} = \mu_{gas}$ denean elkarregeretuko
dira, hau da L eta G kurbak mozt-
en diren puntuan. Tenperatura,
 T_l , lurrintze-tenperatura da.

11.3.- μ vs T KURBAK ETA PRESIOA.

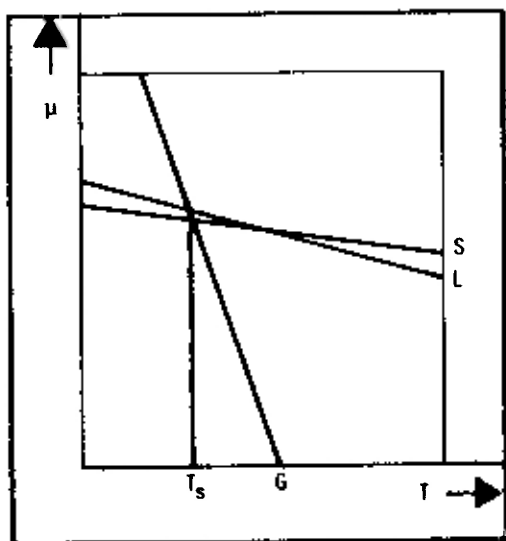
Zer gertatuko da μ vs T kurbekin presioa aldatzen bada? Erantzuna berehalakoa da (11.3) ekuazioa aplikatu ondoren. Presioa txikitzen bada, dp negatiboa da eta $\bar{V}$ positiboaenez $d\mu$ negatiboa da eta potentzial kimikoa fasearen bolumenarekiko proportzionalki jaisten da. Solido eta likidoen bolumen-molarrek oso txikiak direnez μ gutxi jaisten da (a-tik a'-ra eta b-tik b'-ra, 11.3.irudian).



11.3.Irudia.

Gasetan aldiz, bolumena likidoena baino 1000 aldiz handiagoaenez μ ikaragarri jaisten da presioarekin (c-tik c'-ra 11.3. b.irudian). Urtze-tenperaturaren desplazamendua oso txikia da beneran, irudian handitu egin da ikusgarria izan dadin. Likido baten lurrintze-tenperaturaren beherapena oso ikusgarria da. Oso presio baxutan likidoaren egonkortasun-tartea asko laburtzen da. Presioa nahiko jaitsiz gero lurrintze-tenperatura urtze-tenperaturatik behera eror daiteke, 11.4.irudia. Likidoak ez du egonkortasun-tarterik eta solidoak sublimatu egiten du. T_s tenperaturan gasa eta solidoa elkarrengertzen dira.

Substantzia baten sublimazioa presio baxuetan substantziaren izaeraren menpekoa da. Urak, esatebaterako 4,58 mm-tatik behera sublimatzen du. Trouton-en erregela betetzen duten substantzien subli



11.4. Irudia.

mazio-presioa kalkulatzeko beheko formula aplikatzen da:

$$\ln p \text{ (atm)} = - 10,5 \left(\frac{T_1 - T_u}{T_u} \right) \quad (11.5)$$

11.4.- CLAPEYRON-EN EKUAZIOA.

Substantzia puru baten α eta β bi faseren arteko oreka-baldintza zerau da:

$$\mu_\alpha (T,p) = \mu_\beta (T,p) \quad (11.6)$$

μ_α eta μ_β funtzioen era analitikoa ezagutuko bagenu, (11.6) ekuazioa ebaztea posible litzateke. Hala ere, badago bide bat presioarekiko tenperaturaren deribatua kalkulatzeko.

Demagun p presiopeko α eta β faseen arteko oreka; izan bedi T oreka-tenperatura. Orduan:

$$\mu_{\alpha}(T, p) = \mu_{\beta}(T, p) \quad (11.7)$$

Presioa $p+dp$ balioraino aldatzen bada, oreka-tenperatura $T+dT$ izango da eta μ -ren balioa $\mu+d\mu$ -raino aldatuko da. Honela, $T+dT$ eta $p+dp$ baldintzetan oreka-baldintza ondoko hau izango da:

$$\mu_{\alpha}(T, p) + d\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}(T, p) + d\mu_{\beta} \quad (11.8)$$

(11.8) ekuazioari (11.7) ekuazioa kenduz:

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta} \quad (11.9)$$

(11.1) funtsezko ekuazioa aplikaturik $d\mu$, dp eta dT -en funtzio bezala adierazten da.

$$d\mu_{\alpha} = -\bar{S}_{\alpha} dT + \bar{V}_{\alpha} dp ; \quad d\mu_{\beta} = -\bar{S}_{\beta} dT + \bar{V}_{\beta} dp \quad (11.10)$$

(11.9) ekuazioak ondoko itxura berri hau hartzen du:

$$-\bar{S}_{\alpha} dT + \bar{V}_{\alpha} dp = -\bar{S}_{\beta} dT + \bar{V}_{\beta} dp$$

birmoldatuz:

$$(\bar{S}_{\beta} - \bar{S}_{\alpha}) dT = (\bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha}) dp \quad (11.11)$$

Transformazioak α -tik β -raino bidea adierazten bada, $\Delta S = (\bar{S}_{\beta} - \bar{S}_{\alpha})$ eta $\Delta V = (\bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha})$ dira eta orduan (11.11) ekuazioa honela berridatz daiteke:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (11.12)$$

Berdintasun honi Clapeyron-en ekuazioa deritzo. Ekuazio hau erabiliz, oreka-presioa vs tenperatura irudika dezakegu edozein fase-transformaziorako.

11.5.- CLAPEYRON-EN EKUAZIOAREN APLIKABIDEAK.

11.5.1.- SOLIDO/LIKIDO OREKA.

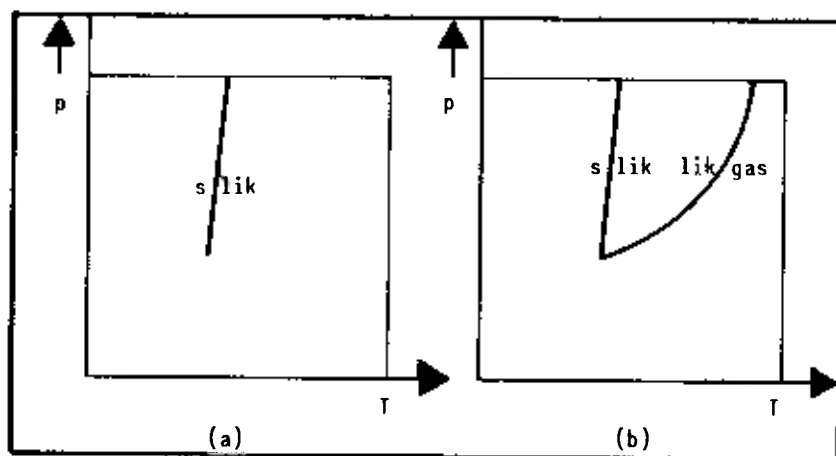
Solido $\longrightarrow$ *likido* transformazioari Clapeyron-en ekuazioa aplikatzen badiogu, honako ekspresio hauek lortzen ditugu.

$$\Delta S = \bar{S}_{\text{lik}} - \bar{S}_s = \Delta S_u ; \quad \Delta V = \bar{V}_{\text{lik}} - \bar{V}_s = \Delta V_u$$

Oreka-tenperaturan, transformazioa itzulgarria da eta $\Delta S_u = \Delta H_u / T$. *Solido* $\longrightarrow$ *likido* transformazioak bero-absortzioa behar du, beraz, ΔH_u positiboa da. Honen ondorioz, ΔS_u positiboa da substantzia guztientzat.

ΔV positiboa ala negatiboa izan daiteke, solidoaren dentsitatea likidoarena baino handiago ala txikiago denaren arabera. Ura eta beste substantzia gutxi batzuren kasuan ΔV negatiboa da, baina substantzia gehienetan positiboa da.

11.5.irudian solido-likido orekarako Clapeyron-en ekuazioaren irudikapen grafikoa dugu. Irudikapen honetan kasurik arruntena hartu da ΔV positiboa denean, alegia. Lerroak, T eta p baldintzetan solido-fasea eta likido-fasea orekan egon daitezkeen puntu guztiak ematen ditu. Lerroaren ezkerretik dauden puntuek fusio-tenperaturaren azpiko temperaturak irudikatzen dituzte, hauetan solidoa, soilik,



11.5.Irudia: Oreka-lerroak.

da egonkor. Eskuineko puntuek fusio-tenperaturaren gainetiko puntua dira; puntu hauetan likidoa da egonkor.

11.5.2.- GAS/LIKIDO OREKA.

Gasetik likidoranzko transformazioari Clapeyron-en ekuazioa aplikatzen bazaio honako hau lortzen da.

$$\Delta S = \bar{S}_{\text{gas}} - \bar{S}_{\text{lik}} = \frac{\Delta H_{\text{lu}}}{T} \quad \text{positiboa beti}$$

$$\Delta V = \bar{V}_{\text{gas}} - \bar{V}_{\text{lik}} \quad \text{positiboa beti}$$

eta

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{positiboa da beti.}$$

11.5.irudian, solido-likido kurbarekin batera gas-likido kurba ematen da. Azken honek, beti, malda positiboa izango du. Lik-gas lerroak T eta p baldintzetan fase likidoa eta fase gaseosoan orekan daudeneko puntuak ematen ditu.

s-tik eta gas-tik kurben elkartzepuntuak, hiru faseok, solidoa, likido eta gasa alegia, egonkor diren puntuak dira. Temperatura eta presioa puntu honetan beheko berdintasunek mugatuko dituzte.

$$\mu_s(T,p) = \mu_{\text{lik}}(T,p) \quad \text{eta} \quad \mu_{\text{lik}}(T,p) = \mu_{\text{gas}}(T,p) \quad (11.13)$$

T eta p-ren balio zehatz baterako ebatz daitezke (11.13) ekuazioak. Balio hauek, ematen duten puntuari **puntu hirukoitza** deritzen. T_h eta p_h -ren balio bakarra dago zeinetan hiru faseak, solidoa, likidoa eta gasa, orekan bait daude.

11.5.3.- SOLIDO/GAS OREKA.

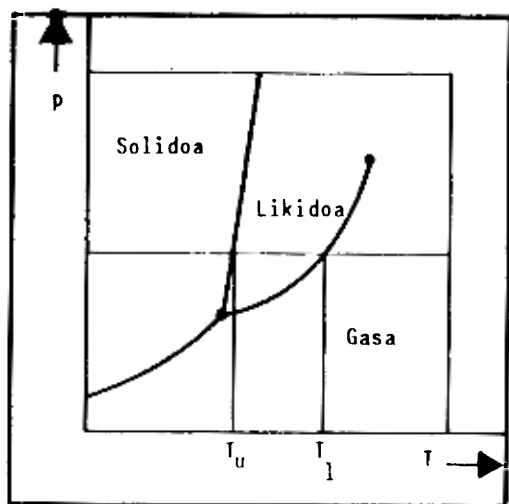
Clapeyron-en ekuazioa solidotik gaseranzko transformazioari aplikatuz beheko ekuazioak lortzen dira.

$$\Delta S = \bar{S}_{\text{gas}} - \bar{S}_s = \frac{\Delta H_s}{T} \quad \text{positiboa beti}$$

$$\Delta V = \bar{V}_{\text{gas}} - \bar{V}_s \quad \text{positiboa beti}$$

eta

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{positiboa da beti.}$$



10.6. Irudia: Substantzia arrunt baten fase-diagrama.

11.6. irudian s-gas kurbaren adierazpidea dago. Kurbaren puntuak solidoa eta gasa orekan daudenean puntuak dira. Kurbaren ezkerretik solidoa da egonkorra eta eskuinetik gasa. s-gas kurba beste bi kurbekin puntu hirukoitzean elkartzen da (11.13) ekuazioak eskatzen duen bezala.

11.6.- FASE-DIAGRAMA.

11.6. irudian p presio jakin baterako tenperatura igo egiten bada, abzisako ardatzarekiko paraleloa den lerro bat lortzen da. Lerro honek s-lik eta lik-gas lerroak mozten dituen puntuetan solidoa eta likidoa, eta likidoa eta gasa elkarregonkor dira hurrenez hurren; hots, T_u urtze-tenperatura eta T_l irakite-tenperatura markatuko dituzte puntuak. 11.6. irudian agertzen den adierazpide grafikoari fase-diagrama edo oreka-diagrama esaten zaio.

Fase-diagramak substantziaren propietateak ematen ditu: urtze-tenperatura, irakite-tenperatura, puntu hirukoitzak etab. Diagramaren puntu bakoitzak sistemaren egoera bat irudikatzen du. T

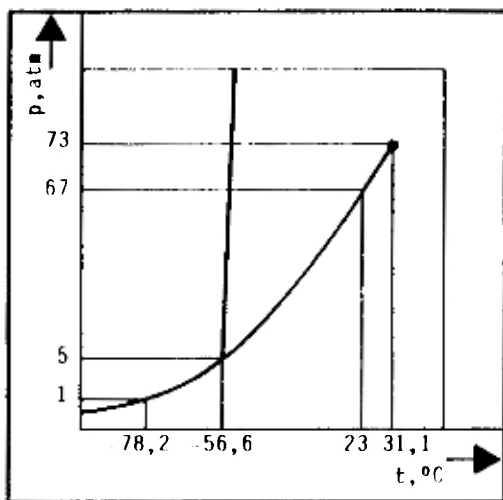
eta p -ren balioak emanaz. Diagramaren lerroak substantzien hiru faseak, solido, likidoa eta gasa alegia adierazten dituzte.

Lik-gas kurbak goimuga bat dauka zeinetatik gora ezinezkoa bait da likidoa eta gasa desberdintzea. Temperatura eta presio kritikoek markatzen dute puntu hau.

11.7.- KARBONO(IV) OXIDOAREN ETA URAREN FASE-DIAGRAMA.

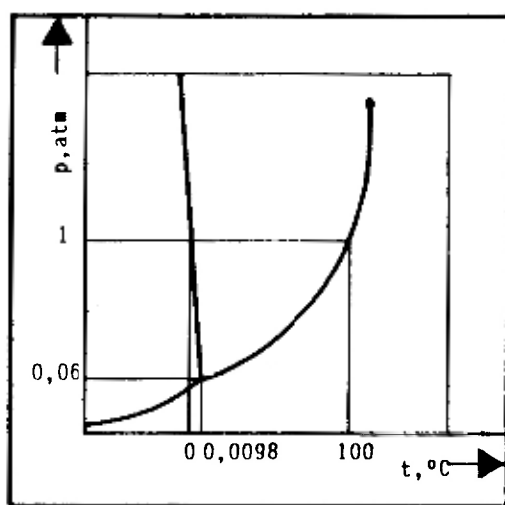
11.7.irudian karbono(IV) oxidoaren fase diagrama erakusten da. $V_{lik} > V_s$ izanik solido-likido lerroa eskuinerantz makurtzen da. Ikusgarria da ere, 5 atm-tik beherako presiotan CO_2 likidoa ez dela likidoa.

Hau dela eta karbono-elurra lehorra da presio arruntetan.



11.7.Irudia: CO_2 -ren fase-diagrama.

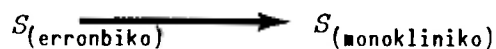
11.8.irudian uraren fase-diagrama agertzen da. $\bar{V}_{lik} < \bar{V}_s$ denez solido-likido kurba ezkererantz makurtuta dago. Honen ondorioz presioa handitzen bada urtze-tenperatura beheratzen da. Uraren urtze-tenperatura presioarekin beheratzen delako posible da izotz gaineko labainketa; presio-gorapena labaindariaren pisuak eragiten du patinaren aiztoaren bidez. Egite honek eta marruskaduraz sortutako beroak patina eta izotzaren artean ur-geruza lagungarri bat sortzen du, labainketa eragiten duena.



11.8. Irudia: Uraren fase-diagrama.

11.8.- SUFREAREN FASE-DIAGRAMA.

11.9. irudian sufrearentzako bi fase-diagrama ematen dira. 1 atm eta tenperatura arruntetan sufrearen era egonkorra, erronbikoa da. Sufre erronbikoa 95,4°C-taraino poliki berotzen bada sufre monoklinikoan eraldatzen da. 95,4°C-tatik gora sufre monoklinikoa egonkorra da urtze-tenperatura hartu arte, 119°C. Era kristalino batetik besterako eraldaketa oso geldia denez, sufre erronbikoa azkar berotzen bada 114°C-tan urtzen da. Egoera honi dagokion fase-diagrama 11.9.b. irudian erakusten da. $S_{(\text{erronbiko})} \rightleftharpoons S_{(\text{likido})}$ oreka, oreka metagonkorren adibide da, egonkortasun-lerroa sufre monoklinikoaren alderdian kokatzen bait da. Alderdi honetan beheko bi erreakzioak eman daitezke

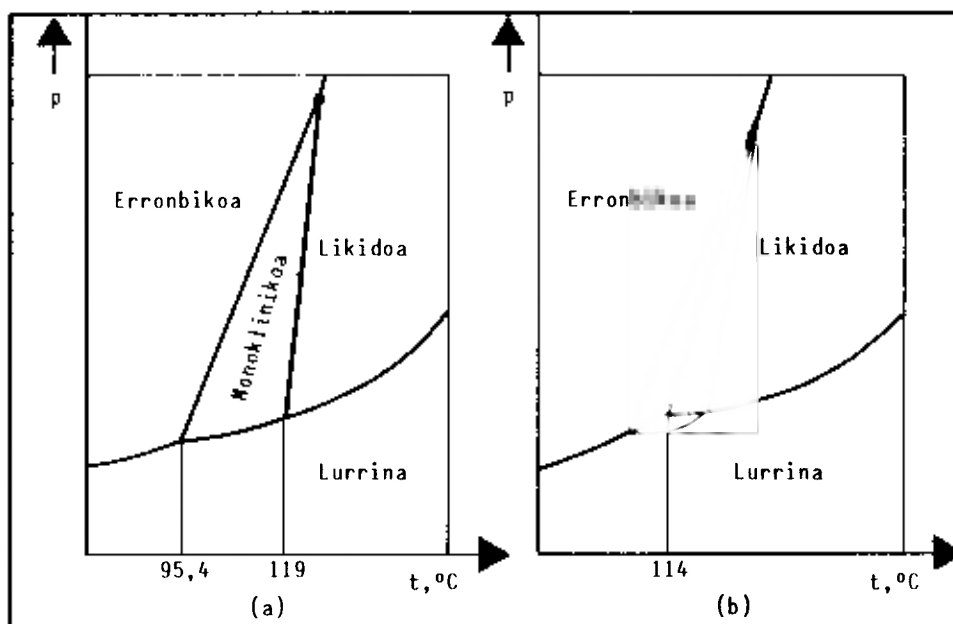


eta



11.9.a. irudian hiru puntu hirukoitz dago. Hauei dagozkien oreka-baldintzak ondoko hauek dira:

95°C	$\mu_{\text{erron}} = \mu_{\text{mon}} = \mu_{\text{gas}}$
119°C	$\mu_{\text{mono}} = \mu_{\text{lik}} = \mu_{\text{gas}}$
151°C	$\mu_{\text{erron}} = \mu_{\text{mono}} = \mu_{\text{lik}}$



11.9. Irudia: Sufrearen fase-diagrama.

11.9.- CLAPEYRON-EN EKUAZIOAREN INTEGRAZIOA.

11.9.1.- SOLIDO/LIKIDO OREKA.

Bedi Clapeyron-en ekuazioa

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_u}{\Delta V_u}$$

Ekuazio hau integratuz:

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \int_{T_u}^{T_u'} \frac{\Delta H_u}{\Delta V_u} \frac{dT}{T}$$

ΔH_u eta ΔV_u tenperatura eta presioarekiko oso menpekoak direnez, integratzerakoan konstantetzat jo daiteke. Orduan,

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_u}{\Delta V_u} - \ln \frac{T'_u}{T_u} \quad (11.14)$$

T'_u , p_2 presiopeko urtze-tenperatura eta T_u , p_1 presiopeko urtze-tenperatura izanik. Maiz, $T'_u - T_u$ oso txikia izaten denez, logaritmoa beste espresio batekin berdinduz, erraztu daiteke.

$$\ln \frac{T'_u}{T_u} = \ln \left(\frac{T_u + T'_u - T_u}{T_u} \right) = \ln \left(1 + \frac{T'_u - T_u}{T_u} \right) \approx \frac{T'_u - T_u}{T_u}$$

(11.14) ekuazioak beheko itxura berria hartuz

$$\Delta p = \frac{\Delta H_u}{\Delta V_u} - \frac{\Delta T}{T_u} \quad (11.15)$$

ΔT , Δp -ri dagokioen tenperatur gorapena izanik.

11.9.2.- FASE KONDENTSATU/GAS OREKA.

Fase kondentsatu (likido nahiz solido)/gas orekari Clapeyron-en ekuazioa aplikatuz,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T(\bar{V}_g - \bar{V}_k)}$$

ΔH , fase-aldaketari dagokion bero molarra eta $\bar{V}_k$ fase kondentsatuaren bolumen molarra izanik. Era orokor batean $\bar{V}_g - \bar{V}_k \approx \bar{V}_g$ izaten da eta $\bar{V}_g = RT/p$, gasa ideala bada. Beraz,

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (11.16)$$

Hau da Clapeyron-en ekuazioak hartzen duen itxura berria. ΔH ez da tenperaturaren menpekota eta integratuz:

$$\int_{p_0}^p d \ln p = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H}{R} \left[-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_0} \right] = \frac{\Delta H}{RT_0} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11.17)$$

p_0, T_0 tenperaturako lurrintze-presioa eta p, T tenperaturako lurrintze-presioa izanik. $p_0 = 1 \text{ atm}$ denean, T_0 likidoaren lurrintze-tenperatura normala edo solidoaren sublimazio-tenperatura normala izango da. Orduan,

$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT_0} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11.18)$$

11.10.- PRESIOAREN ERAGINA LURRINTZE-PRESIOARENGAIN.

Aurreko galderan egin den likido/gas orekaren azterketan likido eta gasa presio berdinean daudela suposatu da inplizitoki. Biderik badago likidoa P presiopean eta lurrina p presiopean mantentzeko; orduan lurrintze-presioak P -z dependatzen du. Demagun, likidoa ontzi itxi batean gordetzen dela likidoaren gaineko espazioa likidoak sortzen duen lurrinez eta likidotan disolbaezin den beste gas batez betetzen da. Lurrinaren p presioa gehi beste gasarena P da. Oreka baldintza zerau da:

$$\mu_{lu}(T, p) = \mu_{lik}(T, P) \quad (11.19)$$

Tenperatura konstantean $p=f(P)$. Aurreko ekuazioa P presioarekiko diferentziatuz

$$\left(\frac{\partial \mu_{lu}}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_{lik}}{\partial P} \right)_T$$

lortzen da.

Clapeyron-en ekuazioa azkeneko ekuazioari aplikatuz:

$$\bar{V}_{lu} \left(\frac{\partial p}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_{lik}$$

edo

$$\left(\frac{\partial P}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_{lik}}{\bar{V}_{lu}} \quad (11.20)$$

Ekuazio honi Gibbs-en ekuazio deritzo eta lurrintze-presioa likidoaren gaineko presioa handitzean handitzen dela adierazten du. Hala ere, handitze-azkartasuna oso txikia da $\bar{V}_{lik} \ll \bar{V}_{lu}$ denez. Lurriak idealki jokutzen badu (11.20) ekuazioak beheko itxura hartzen du.

$$\frac{RT}{p} dp = \bar{V}_{lik} dP$$

Ekuazio hau integratuz:

$$RT \ln(p/p_0) = \bar{V}_{lik} (P - p_0) \quad (11.21)$$

p_0 , likidoa eta lurrina presio berdinean aurkitzen direneko presioa izanik.

11.11.- FASEEN ERREGELA.

Jakina denez orekan dauden edozein bi fasek beheko berdin tasuna bete behar dute.

$$\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p) \quad (11.22)$$

Ekuazio honek egoera adierazteko arruntki behar diren bi aldagaiak elkar menpekoak ez dira eta elkar erlazionatuta daude. Erlazio hau dela eta aldagai bakarra behar da, (presioa ala tenperatura) sistemaren egoera azaltzeko. Sistemak askatasun-maila bakarra dauka, eta orduan sistema **unibariantea** dela esaten da. Fase bakarra dagoenean, aldiz, bi aldagai behar dira, eta sistemak bi askatasun-maila dauzkanez **bibariantea** da. Hiru fase badago, T eta p artean bi erlazio daude.

$$\mu_{\alpha}(T,p) = \mu_{\beta}(T,p) \quad \mu_{\alpha}(T,p) = \mu_{\gamma}(T,p) \quad (11.23)$$

Bi erlazioak T eta p erabat mugatzen dute. Beste informazioirik ez da behar sistemaren egoera azaltzeko. Sistemak askatasun-mailarik ez direnez, inbariantea da. F askatasun-mailak eta P fase-kopurua erlazionatzen dituen araua zera da, osagai bakarreko sistementzat.

$$F = 3 - P \quad (11.24)$$

Ekuazio hau osagai bakarreko faseen erregela da.

Fase asko eta osagai asko duen sistema bat deskribatzeko zenbat aldagai behar diren ezagutzeko J. Williard Gibbs-ek emandako faseen erregela aplikatu behar da, (11.25) ekuazioa hain zuzen.

$$F = 0 - P + 2 \quad (11.25)$$

0 osagai-kopurua izanik.

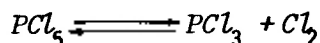
Osagai bakarreko sistema batentzat errazki ateratzen dira faseen erregelaren ondorioak. Oreak, kapitulu honetan erabili diren diagrama bidimentsionaleen lerroen bidez irudikatzen dira. Honelako egoera batean faseen erregela ez da guztiz beharrezkoa, hala ere sistemak bi osagai baditu, hiru aldagai behar dira eta faseen diagrama hiru dimentsionala bihurtzen da. Hiru osagai dagoenean, espazio tetradimentsionala behar da. Hiru dimentsioren zaila bada ikustea, ezinezkoa da lau dimentsioren. Faseen erregelak, ordea, egoera hau errazki azaltzen du. Hau dela eta Gibbs-en faseen erregela Fisikaren aurkikuntza handien arteko bat da.

11.12.- OSAGAIEN ARAZOA.

Osagai-kopurua ematea sistema askotan latza gertatzen da. Sistema baten osagai-kopurua honela definitzen da: "sistemaren fase

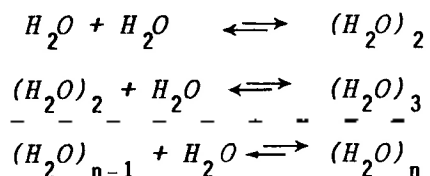
bakoitza zehazki azaltzeko behar den kimikoki desberdinak diren espezieen kopurua". Horren argi agertzen den definizioa nahiko iluna izan daiteke zenbait kasutan. Ikus ditzagun zenbait adibide.

1.Adibidea: Sistemak PCl_5 , PCl_3 eta Cl_2 substantziak ditu. Hiru espezie dago baino bi osagai bakarrik, beheko oreka dela eta



Oreka-konstantearen bidez bi osagaien kontzentrazioa emarik hirugarren espeziearena mugatuta gelditzen da.

2.Adibidea: Urak egoera likidoan espezie-kopuru handia dauka orekan: H_2O , $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3 \dots (\text{H}_2\text{O})_n$. Hala ere osagai bakarra dago, espezieok beheko orekaz erlazionatzen bait dira.



3.Adibidea: Ura/etanol sisteman bi espezie dago. Inongo orekarik erlazionatzen ez dituenek, bi osagai dago orduan.

Nabaria da, sistema bati osagai-kopurua leporatzeko, sistemaren azalezko aurrezagumendu experimental bat behar dela gutxienez. Hau da faseen erregelaren tranpa bat. Zenbait kasutan, ustegabeko oreka sortzen denean ikertzaileak termodinamikaren bigarren printzipioa berraurkitzen du bide zaila erabiliz.

ARIKETAK.

11.1.- Iodoak 183°C -tan irakiten du. Fusio-beroa $3,74 \text{ Kcal/mol}$, solidoaren lurrrin-presioa $38,7^{\circ}\text{C}$ -tan 1 mm , eta likidoarena $116,5^{\circ}\text{C}$ -tan 100 mm badira. Aurkitu tenperatura eta presio hirukoitza.

11.2.- Diamantearen dentsitatea $3,52 \text{ g/cm}^3$ da eta grafitoarena $2,25 \text{ g/cm}^3$. 25°C -tan beheko erreakzioaren formazioarako energia aske estandarda $0,6850 \text{ Kcal/mol}$ da.



25°C -tan zein presio aplikatu behar da diamante eta grafitoaren artean oreka sortzeko?.

11.3.- 11°C -tan dp/dT deribatuaren balioa $36,14 \text{ mm/K}$ da urarentzat, eta lurrrinaren eta likidoaren bolumen molarrak $12,09$ eta $1,05$ dira hurrenez hurren. Kalkulatu uraren lurrintze-beroa 110°C -tan eta beheko datuen arabera lortutako balioarekin gonbaratu.

H_2O likidoaren $\bar{c}_p$ 100 eta 120°C -tan $0,4790$ eta $1,009 \text{ cal/Kg}$ da hurrenez hurren. $\Delta H_{1(373)}^{\circ} = 539,5 \text{ cal/g}$.

11.4.- Aurkitu beheko sistemen osagaia- eta askatasun-mailezko kopurua.

- Tenperatura altuan ($\sim 500^{\circ}\text{C}$) bi fasetako sistema zein C -z eta O_2 -z osatuta bait dago.
- Berdina baina kasu honetan C , O_2 eta CO_2 nahasten dira.
- Giro-tenperatura C -z eta O -z osatutako bi fasetako sistema.
- Berdina baina C , O_2 eta CO_2 nahastuta.
- Giro-tenperatura C -zko α molez eta CO_2 -zko α molez osatutako sistema.

Oharra: Tenperatura altuan $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ erreakzioa ematen da eta orekan dago. Giro-tenperaturan ez da erreakzio-rik ematen.

11.5.- Uraren lurrin-presioa beheko ekuazioaz emana dator.

$$\log p = A - \frac{2121}{T} ; \quad p \text{ presioa mm-tan izanik.}$$

- a) Hutsa egin den 10 l-tako ontzi batean 10 g ur sartzen da. Kalkulatu ur likidoaren masa 50°C-tan. Ur-lurrina idealtzat jo. Uraren lurrin-presioa 760 mm da 100°C-tan.
- b) Tenperatura geldiro igotzen bada, zein tenperaturatan lurrinduko da ur guztia.

11.6.- Ur likidoaren eta izotzaren dentsitateak 0°C eta 1 atm-tan 1,000 g/cm³ eta 0,915 g/cm³ dira hurrenez hurren. Tenperatura eta presioarekin dentsitatea ez dela aldatzen suposatuz, kalkulatu izotzaren fusio-tenperatura 2000 atm-tan. $\Delta H_{u,(273)} = 1436 \text{ cal/mol}$.

11.7.- Puntu hirukoitzaren inguruan lurrintze-kurba $\ln p_1 = 15,16 - 3063/T$ ekuazioaz mugatuta dago, eta sublimazio-kurba $\ln p_s = 18,70 - 3754/T$ ekuazioaz, (p atmosferatan ematen da). Kalkulatu:

- a) Puntu hirukoitzaren T eta p
- b) ΔH_u° , ΔH_s° eta ΔH_{lu}° puntu hirukoitzean.

11.8.- NH_3 -aren sintesian erreakzio-ganbaratik ateratzen den gasak molen 12% NH_3 -a du bestea N_2 eta H_2 izanik. Gas hau, hozte-eta kondentsazio-sistema batetik pasarazten da zeinetik 30°C eta 250 atm-tan ateratzen bait da. Tenperatura honetan $NH_3(l)$ -aren dentsitatea 0,595 g/cm³ da eta beraren lurrin-presioa 11,50 atm. Kalkulatu:

- a) Hoztaileari darion gasen NH_3 -k duen presio partziala.

- b) Ganbaratik ateratzen den mol-kopurua 100 dela suposatuz, zenbat NH_3 kondentsatzen da? Ez nitrogenoa ezta ere hidrogenoa ez dira kondentsatzen hoztailetik pasatzean.

11.9.- Izotz-irristailua ahizto baten gainean euskarritzen da.

- a) Ahiztoaren lodiera $2,538 \cdot 10^{-3}$ cm-koa bada eta izotzarekin kontaktuan dagoen luzera 6,714 cm-koa. Kalkulatu 68 Kg-ta ko gizaseme batek izotzaren gainean egiten duen presioa.
- b) Presio honetan zein da izotzaren urtze-tenperatura?

$$\Delta H_u^\circ = 1,4363 \text{ Kcal/mol}$$

$$\rho_{\text{izotza}} = 0,92 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \text{ g/cm}^3$$

11.10.- 25°C -tan ura likidoaren lurrin-presioa handiagoa da 1 atm-ko airearen presioan dagoenean, airerik gabe izango litzatekeena baino. Kalkulatu aireak eragiten duen lurrin-presioaren handipena. Uraren lurrin-presioa 25°C -tan 23,756 mm-koa da.

12.- DISOLUZIO IDEALAK.

12.1.- SARRERA.

12.2.- KONTZENTRAZIO-UNITATEAK.

12.3.- DISOLUZIO IDEALAK.

12.4.- DISOLUZIO IDEALEN FUNTZIO TERMODINAMIKOAK.

12.5.- LIKIDO/LURRINA OREKA SISTEMA IDEALETAN.

12.6.- DISTILAZIO ZATIKATUA.

12.7.- AZEOTROPOAK.

12.8.- DISOLUZIO DILUITU IDEALA.

12.9.- BANATZE-KOEFIZIENTEA.

12.10.- PROPIETATE KOLIGATIBOAK.

12.1.- **SARRERA.**

Disoluzioa zenbait osagaiez osatutako nahaste homogenoa edo, berdin dena, monofasikoa da. Osagaiak gaseosoak, likidoak edo solidoak izan daitezke. Gasak edozein proportziotan disolbagarriak direnez gero, edozein gas-nahaste disoluzioa dela esan dezakegu. Gasa, likidoa edo solidoa, likido batean disolbatzen denean, **disoluzio likidoak** eratzen dira. **Disoluzio solidoak** ere era daitezke: gasa solidotan, hidrogenoa paladiotan adibidez; likidoa solidotan, merkurioa urretan, edo solidoa beste solido batean, adibidez kobrea nikeletan edo zinka kobretan (latoiak) disolbatzen direnean.

Disoluzioa bi osagai baditu, **bitarra** da, **hirutarra** izango da hiru osagai dituenean, **lautarra** lau baditu, eta abar. Proportziorik handienean dagoen osagaiari **disolbatzailea** esaten zaio, proportzio txikiagoetan dauden beste guztiak **solutuak** izanik. Bereizketa hau, termodinamikoen ikuspuntutik ez bait dago ezer bereizten dituenik, guztiz arbitrarioa da. Disoluzioa eta nahaste hitzak sarritan sinonimotzat hartzen badira ere, guk bigarrenen osagaiak guztiz disolbagarria direnean erabiliko dugu; adibidez: bentzeno/ziklohexano sistema.

12.2.- **KONTZENTRAZIO-UNITATEAK.**

Badaude zenbait modu desberdin sistemaren kontzentrazioa adierazteko, erabilienak hauetxek izanik:

Zatiki molarra: Osagai baten mol-kopurua zati mol-kopuru totala:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (12.1)$$

Kontzentrazio molarra edo molaritatea: Solutuaren mol-kopurua disoluzio litroko:

$$m_i = \frac{n_i}{V} \quad (12.2)$$

V bolumen totala izanik zentimetro kubikotan.

Molalitatea: mol-kopurua disolbatzaile kiloko:

$$e_i = \frac{n_i}{w_i} \quad (12.3)$$

1 azpi indizea disolbatzaileari dagokiona izanik.

12.3.- **DISOLUZIO IDEALAK.**

Edozein sistema kimiko-fisikoren azterketan egoera ideala izatea oso egokitzen jotzen da, berau definitzen duten legeak ere arunt errazak izan daitezten. Honela bada, gasen ikasketan gas perfektua edo ideala definitu zen: presioa zero denean gas guztiek dute gutxi gora behera haren portaera. Solidoen ikasketan solido ideala, perfektuki ordenatua, definitzen da. Solido guztiek beraren portaera izateko joera dute 0 K-tan. Sistema hauen azterketa, hala nola beraien legeak, erraza da. Sistema errealen azterketa, abiapuntutzat sistema ideala hartuz gero, erraz samarra da.

Badirudi, bada, disoluzio idealtzat eman daitekeen zenbait definitzea egokia dela. Disoluzio idealaren legeak aztertzea izango litzateke hurrengo urratsa, ondoren disoluzio errealak, praktikan benetan aurkitzen direnak, aztertzeraz pasatzeko. Disoluzio errealak definitzeko zenbait metodo daude, denak baliokideak.

12.3.1.- **RAOULT-EN LEGEA.**

Disoluzio ideala definitzeko, guk Raoult-en legea erabiliko dugu. Legearen oinarria lurrin-presioen neurri experimentaletan dugu

eta honela adierazten da:

$$p_i = p_i^0 x_i \quad (12.4)$$

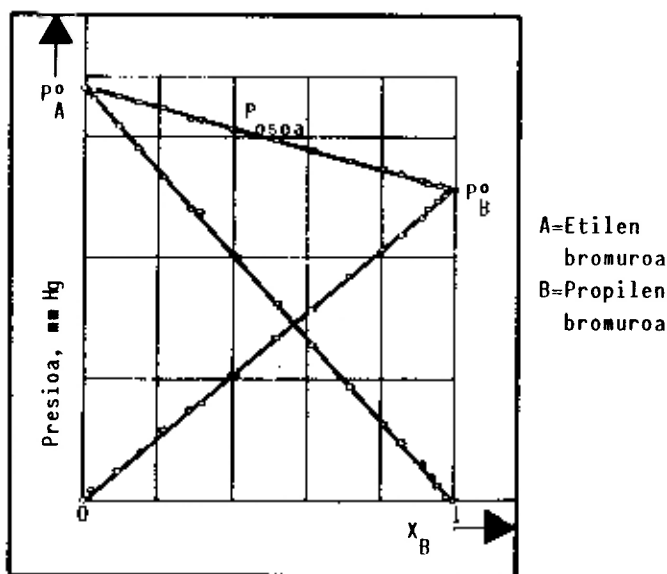
p_i , i osagaiaren presio partziala izanik eta x_i beraren zatiki molarra. Likido puruaren lurrin-presioa p_i^0 da. Nola edozein kasutan $x_i < 1$ den, likido puru bati edozein substantzia erantsiz gero, bere lurrin-presioa txikiagoa egingo da. (12.4) ekuazioa lurrin-presioaren jaitsiera erlatiboaren funtzioan idatz daiteke eta orduan Raoult-en legea honelaxe geratuko litzateke:

$$\frac{p_i^0 - p_i}{p_i^0} = 1 - x_i \quad (12.5)$$

Disoluzio ideala edo perfektua, beraz, honela defini daiteke: disoluzioaren osagaiek denek Raoult-en legea betetzen dute konposizio-tarte osoan. Lehenbiziko irudian etilen bromuro/propilen bromuro sistemaren lurrin-presioak ikusten dira. Sistema hau bakarrenetakoa izango da Raoult-en legea kontzentrazio-tarte osoan betetzen duena.

RAOULT, Françoise Marie

Kimikari frantses hau 1830 urtean jaio zen. Reims-eko Lizeoko irakasle izan ondoren, 1870.urtean Grenoble-ko Unibertsitateko Zientzi Fakultatean irakasle izendatu zuten. Gero, hango Dekano izan zen. Bere ikerketak disoluzioen baporatze-puntuaz, fusio-puntuaz eta bapore-presioaz izan ziren bereziki. Krioskopia deitzen den kimikaren atala erai ki zuen. 1901.urtean hil zen.



12.1. Irudia: Raoult-en legea, etilen bromuro/propilen bromuro sistemarentzat.

12.3.2.- POTENTZIAL KIMIKOA.

Eman dezagun T tenperaturan bere lurrinarekin orekan da-
goen disoluzioa dugula. Oreka-baldintzak osagai bakoitzarentzat hau-
xe eskatzen du:

$$\mu_i \text{ (disoluzioan)} = \mu_i \text{ (lurrinean)} \quad (12.6)$$

hau da, osagai bakoitzaren potentzial kimikoak berdinak izan behar
dute disoluziotan eta lurrinetan. Lurrina ideala bada, osagai bakoit-
zaren potentzial kimikoa lurrin-egoeran honela idatz daiteke:

$$\mu_{id} = \mu_i^0(T) + R T \ln p_i \text{ (lurrinean)} \quad (12.7)$$

eta (12.6) ekuazio kontutan izanik:

$$\mu_{il} = \mu_i^0(T) + R T \ln p_i \quad (12.8)$$

Raoult-en legea (12.8) ekuazioan ordezkatzuz:

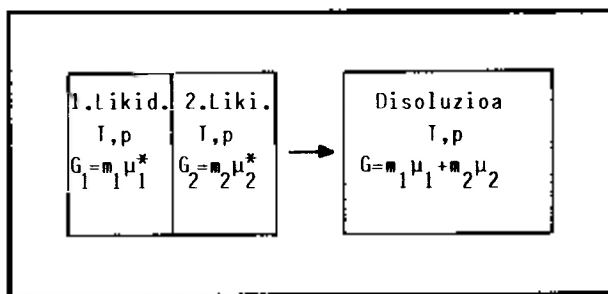
$$\mu_{il} = \mu_i^0(T) + R T \ln p_i^0 + R T \ln x_i \quad (12.9)$$

$$\mu_{il} = \mu_i^*(T, p) + R T \ln x_i \quad (12.10)$$

$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^0(T) + R T \ln p_i^0$ izanik; hau da, i likido
puruaren potentziala T tenperaturan eta p presiopean.

12.4.- DISOLUZIO IDEALEN FUNTZIO TERMODINAMIKOAK.

Bi likidok, elkarrekin daudenean, beren gisara nahastera
jotzen dute; nahaste-prozesuan, beraz, G energia askearen, txikitzea
gertatuko da. Eman dezagun pareta batez banatuta bi likido ditugula
eta bat-batean pareta kendu egiten dugula. 12.2.irudian ikus daiteke
prozesua. Prozesuan zehar T eta p konstante mantenduko dira.



12.2. Irudia.

Likido puruen energia askeak hauetxek dira:

$$G_1 = m_1 \mu_1^*$$

$$G_2 = m_2 \mu_2^*$$

Hasierako egoeraren energia askea hauxe izango da:

$$G_h = G_1 + G_2 = m_1 \mu_1^* + m_2 \mu_2^*$$

Eta, azken-egoeraren energia askea, berriz:

$$G_a = m_1 \mu_1 + m_2 \mu_2$$

Prozesuan gertatzen den energia askearen aldakuntza nahaste-prozesutik sortua da:

$$G^+ = G^+ = G_a - G_h \quad (12.11)$$

+ gainindizea nahaste-funtzioa adierazteko erabiltzen da:

$$G^+ = m_1 (\mu_1 - \mu_1^*) + m_2 (\mu_2 - \mu_2^*) \quad (12.12)$$

$\mu_1 - \mu_1^*$ delakoaren ordez (12.10) ekuazioan emana jartzen bada, hauxe dugu:

$$G^+ = m_1 R T \ln x_1 + m_2 R T \ln x_2 \quad (12.13)$$

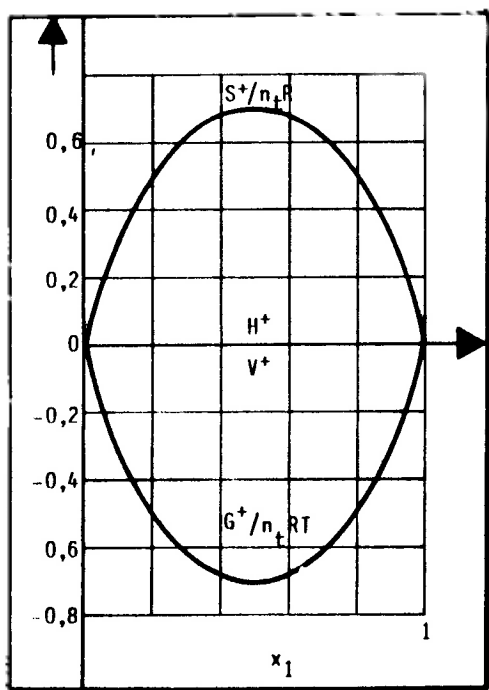
Edozein osagai-kopurua onartuz gero:

$$G^+ = n_t R T \sum_i x_i \ln x_i \quad (12.14)$$

n_t mol-kopuru totala izanik. Beste modu hauetara ere eman daiteke (12.14) ekuazioa.

$$\mu_i^+ = R T \sum_i x_i \ln x_i \quad (12.15)$$

Formula hauek nahaste idealaren energia askea edo potentzial kimikoa adierazten dute.



Nola $x_i < 1$ den, bere logaritmoak negatiboak izango dira eta G^+ ere bai. 12.3.irudian nahaste bitarra-ren kasuan $G^+/n_t RT$ errepresentatu da x_i -aren aurrean. Funtzio simetrikoa da minimoa $x_i = \frac{1}{2}$ balioari dagokiolarik.

Beste nahaste-funtzioak (12.14) edo (12.15)-tik atera daitezke:

$$S^+ = -\left(\frac{\partial G^+}{\partial T}\right) = -n_t R \sum_i x_i \ln x_i \quad (12.16)$$

$$H^+ = G^+ + T S^+ = 0 \quad (12.17)$$

$$V^+ = \frac{\partial G^+}{\partial p} = 0 \quad (12.18)$$

12.3.Irudia: Nahaste bitar idealaren funtzioak.

Azkeneko bi ekuazio hauek, disoluzio idealean nahaste-be-
roa eta nahaste-bolumena zero direla adierazten dute, 10.6.atalean
ikusita genuen legez.

12.5.- LIKIDO-LURRINA OREKA SISTEMA IDEALETAN.

Atal honetan, bi osagaiak hegaskorrek diren sistema bitarrei Raoult-en legea aplikatzean sortzen diren ondorioak aztertuko ditugu.

12.5.1.- PRESIO/KONPOSIZIO DIAGRAMAK.

Eman dezagun T konstante mantendu egiten dela. Kasu honetan:

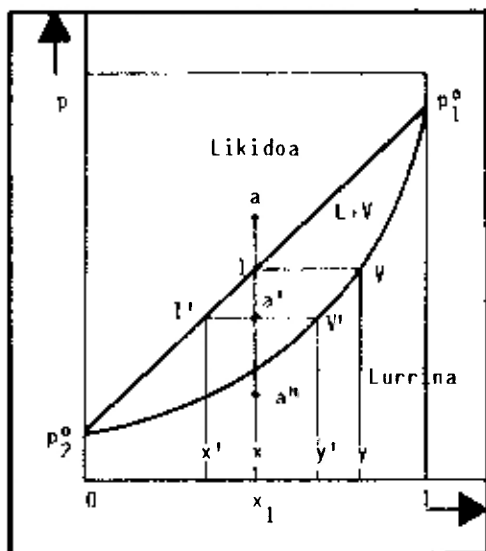
$$p_1 = x_1 p_1^0 \quad (12.19)$$

$$p_2 = x_2 p_2^0 \quad (12.20)$$

eta presio totala hauxe izango da:

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0 = p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0) x_1 \quad (12.21)$$

Presio totala, (12.21) ekuazioan ikus daitekeenez, 1. osagaia ren likido-konposizioaren funtzio lineala da. 12.4. irudian irudikatuta dago (goiko kurba). Presio totala edozein konponenteren y_i lurrinaren frakzio molarraren funtzioan adieraz daiteke. Gasaren presio partziala zer den kontutan izanik (Dalton-en legea) $p_i = y_i p$



12.4. Irudia: Disoluzio bitar idealaren p vs x diagrama.

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{x_1 \overset{0}{p}_1}{\overset{0}{p}_2 + (\overset{0}{p}_1 - \overset{0}{p}_2) x_1} \quad (12.22)$$

Ekuazio honek y_1 , 1.osagaiak lurrinaduen frakzio molarra ematen du, x_1 1.osagaiaren frakzio molarraren funtzio bezala; gainera biak desberdinak direla adierazten digu. x_1 (12.22)-tik despejatzuz eta (12.21)-an ordezkatuz, presio totala eta y_1 elkartzen dituen ekuazioa lortzen da:

$$p = \frac{\overset{0}{p}_1 \overset{0}{p}_2}{\overset{0}{p}_1 + (\overset{0}{p}_2 - \overset{0}{p}_1) y_1} \quad (12.23)$$

Funtzio hau 12.4.irudian (beheko kurba) adierazita dago. Mota hauetako diagramari presio-konposizio diagrama deritzo.

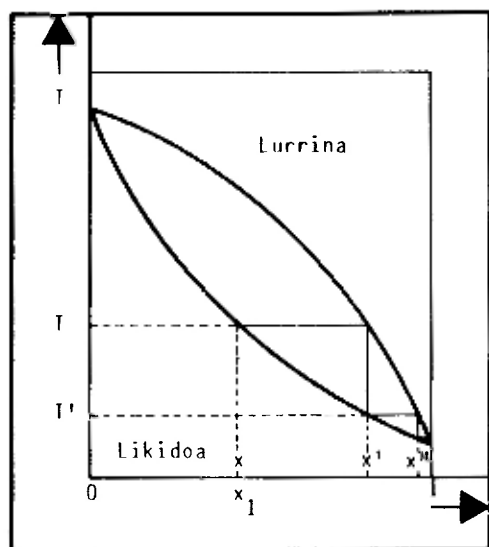
Goiko marraren goiko aldean likidoa dugu bakar bakarrik; beheko marretik behera, lurrina bakarrik. Bi marren arteko alderdian likidoa eta lurrina biak orekan daude. Eman dezagun alderdi hauetan 12.4.irudiko a' puntua adibidez. Sistema orekan badago, likidoaren konposizioa x' eta lurrinarena y' izango dira. Sistema osoan (likidoa eta lurrina) 1.osagaiaren frakzio molarra x da.

Sistemaren presioa txikiagoa eginez gero, ikus dezagun zer gertatzen den x konposizioa duen likidoarekin a -tik abiatuta. Ez zaio ezer gertatzen 1 puntura iritsi arte; puntu hauetan lurrindu egiten da eta lurrinaren konposizioa y izango da. Ikus nola eratzen den lehendabiziko lurrina aberatsagoa den 1.osagaiean hasierako likidoa bera baino; lurrin-presioa handiagoa duelako, 1.osagaia hegaskorragoa da. Presioa jaitxi ala, fase biko alderdian sartzen gara. Likidoaren konposizioa II' marretik abiatuko da eta lurrinarena, berriz, vv' delako tik. Likidoaren konposizioa a' puntuan x' da, eta lurrinarena y' . Presioa a'' -raino jaisten segitzen badugu, puntu honetan lurrina bakarrik izango dugu hasierako likidoaren konposizio berarekin.

12.5.2.- TEMPERATURA/KONPOSIZIO DIAGRAMAK.

Presioa mantenduz, irakite-tenperatura konposizioaren aurrean irudikatuz gero, 12.5.irudiko makurrak lortzen dira. Kasu hone tan marrak, ez bata, ez bestea, ez dira zuzenak. Likidoaren alderdia beheko aldean eta lurrinarena goiko aldean daude, tenperatura altuetan egonkorra lurrina bait da. Bi marren arteko alderdian bertan, likidoa eta lurrina orekan daude: bi fase daude.

p vs x diagramei buruz esandako T vs x diagramei buruz ere esan daiteke.

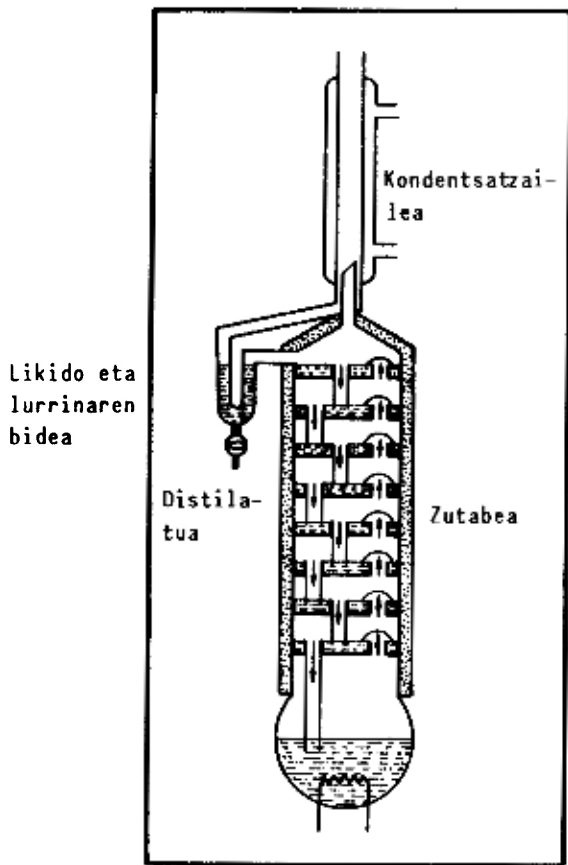


12.5.Irudia: Disoluzio bitar idealaren T vs x diagrama.

12.6.- DISTILAZIO ZATIKATUA.

Distilazioaren oinarria, 12.5.irudiko T vs x diagramaren bidez azal daiteke. Eman dezagun T tenperaturaren irakiten hasiko den x konposizioko disoluzioa: x' lurrinaren konposizioa, aberatsagoa izango da osagai hegaskorragotan hasierako disoluzioa baino. Lurrina kondentsatzen badugu, x' konposizioko likidoa lortuko dugu; hauek, T' tenperaturaren irakingo du eta x'' konposizioko lurrina emango du. Prozesua aurrera eraman daiteke, distilatuak 1.osagaia bakarrik izan arte.

Praktikan, prozesu hau zatikapen-zutabearen bidez eten ga be egiten da. Honelako zutabea 12.6.irudian ikus daiteke.

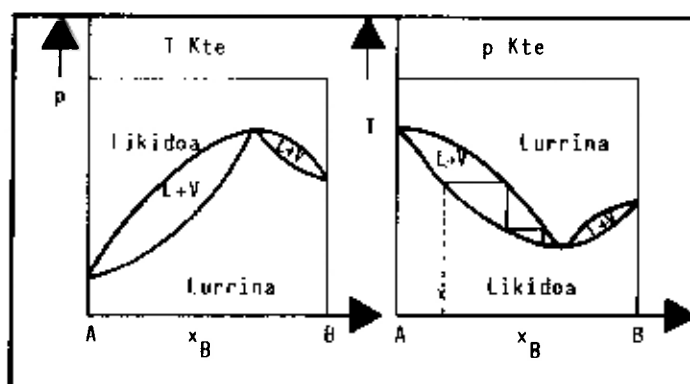


12.6.Irudia: Distilazio zatikatuzko zutabea.

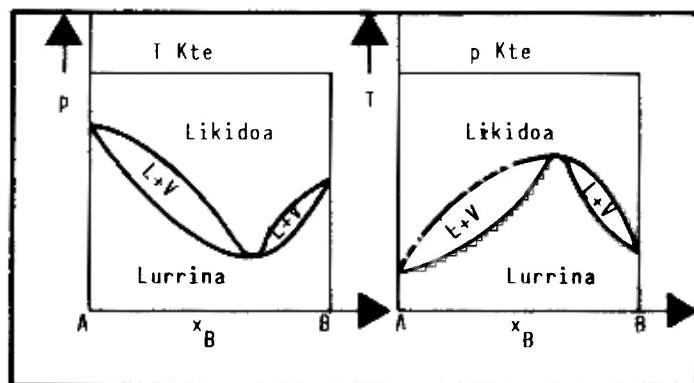
Distilatu egin behar den likidoa beheko aldean berotzen da eta lurrina lehendabiziko platereko likidotik zehar pasarazten da. Zutabearen zehar tenperatur gradientea dagoenez gero, goiko aldea hotzagoa egongo da beheko aldea baino, lehen plateretan sartzen den lurrin parte bat kondentsatu egiten da, horrela bigarren platera pasatzen den lurrina osagai hegaskorrenetan aberatsagoa izanik.

Hurrengo plateretan antzerako aberasketak gertatuko dira; honela, denbora luze/motza baten barru osagairik hegaskorrena zutabearen goiko galderan egongo da, kalderinean bestea geratuz.

Distilazio-zutabearen efikazia, dituen etapa-kopuru edo plater teorikoen arauera neurtzen da. Ondo diseinatuta badago, 12.6.irudian dagoen bezalako zutabeetan pisu bakoitzak plater teoriko batek bezala jokatzen du. Distilatzeko ditugun osagaiek oso irakite-tenperatura desberdinak badituzte, plater teoriko gutxiko zutabea nahikoa izango da; irakite-tenperaturak, ordea, berdintsuak balira, plater teoriko askoko zutabea beharko litzateke.

12.7.- **AZEOTROPOAK.**12.7.Irudia.

Raoult-en legearekiko desbideraketak handiak badira, p vs x edo T vs x diagrametan minimoa edo maximoa ager daiteke. Maximoan edo minimoan, lurrinaren eta likidoaren konposizioak berdinak direla frogatu daiteke. Portaera hau duten nahastei azeotropo deritze, eta maximoko edo minimoko konposizioari konposizio azeotropiko. 12.7. irudian lurrin-presio maximo edo irakin-tenperatura minimodun azeotropo dugu, eta 12.8.irudian beste zenbait mota azeotroporentzat p vs x eta T vs x diagramak ditugu. Maximoan edo minimoan lurrinaren eta likidoaren konposizioak berdinak direnez gero horrelako nahastea ezingo da beti distilazioz bere osagaietan banatu, 12.7.irudian y vs x diagraman ikus daiteken bezala, konposizio azeotropikoa duen distilatua lortzen delarik, x konposizio azeotropikoa duen distilatua lortzen delarik. x konposizioa duen likidotik abiatuz, nahastea gero eta aberatsagoa izango dugu, osagai hegaskorrena kurbaren minimora iritsi arte; bertan, nahasteak likido purua balitz bezala distilatuko du, likidoaren eta lurrinaren konposizioa berbera delako.



12.8. Irudia: Maximodun azeotropoa.

12-1. taulan zenbait nahaste azeotropiko ematen dira berauen ezaugarriekin batera, 1 atm-tan.

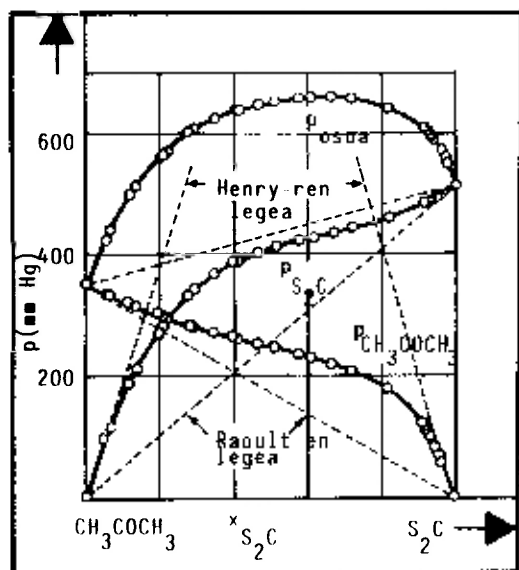
12-1. TAULA: Azeotropoak

A osagaia	$T_i, ^\circ\text{C}$	B osagaia	$T_i, ^\circ\text{C}$	Azeotropoak	
				A%	$T_i, ^\circ\text{C}$
Ura	100	Etanola	78,3	4,0	78,174 *
Ura	100	Butanona	79,6	11,3	73,41 *
Ura	100	Hidrogeno kloruroa	-80	20,222	108,584
Ura	100	azido nitrikoa	86	68	120,5
Karbono(IV) kloruroa	76,75	Metanola	64,7	79,44	55,7 *
Karbono(IV) sulfuroa	46,25	Azetona	56,15	67	39,25 *
Kloroformoa	61,2	Metanola	64,7	87,4	53,43 *
Kloroformoa	61,2	Azetona	56,10	78,5	64,43
Fenola	182,2	Anilina	184,35	42	186,2

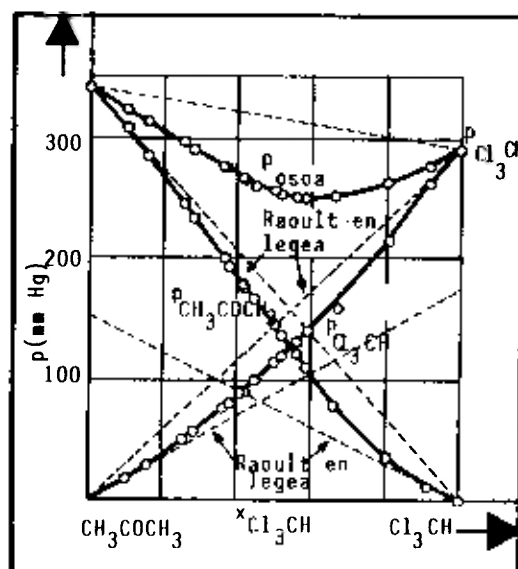
(*) dutenek minimoa eratzten dute.

12.8.- **DISOLUZIO DILUITU IDEALA.**

Lehen ikusia dugun bezala, oso sistema gutxi daude konzentrazio-tarte osoan sistema idealak direnak; etilen bromuro/propilen bromuro sistema, 12.1. Irudia, dugu horretarikoa. Beste zenbait sistema bentzeno/etilen kloruroa eta bentzeno/tolueno sistemak ditugu. Raoult-en legeari konposizio-tarte osoan jarraitzen dioten sistematik gehiago dira exzepzio erregela baino, nahiz eta osagaiek egitura antzerakoa badute, (bentzenoak eta ziklohexanoak adibidez) portaera idealarekiko desbideraketak txiki-txikiak izan. Lurrin-presioen kurba gehienetan 12.9. eta 12.10. irudian azaltzen diren bezalakoak izan ohi dira. Lehenbizikoa azetona/karbono sulfuro sistemari dagokio, Raoult-en legearekiko desbideraketa positiboak ditu: bai presio partzialen kurba bai presio totalen kurba Raoult-en legeak, (zatiz irudikatutako marra) auresango lituzkeenengainetik pasatzen dira. Bigarren adibideak, azetona/kloroformo sistema, Raoult-en legearekiko desbiderazio negatiboak ditu. Sistema bietan azeotropoak daude.



12.9. Irudia: Azetona/Karbono(IV) sulfuro sistemaren lurrin-presioa.



12.10. Irudia: Azetona/kloroformo sistemaren lurrin-presioa.

Sistemok erlazio hau, $p_i = p_i^0 x_i$, betetzen ez badute ere, alabaina $x_i \rightarrow 1$ presio partzialen kurbak, ekuazio horrek ematen dituen zuzenei asintotikoak direla ikusten da. Kurba horietan beste gauza hau ere ikus daiteke, $x_i \rightarrow 0$ denean, presio partzialak honela adieraz daitezke:

$$p_i = k_i x_i \quad (12.24)$$

k_i konstantea konposizioarekiko independentea izanik. Ekuazio hau Henry-ren legearen adierazpen matematikoa da. Presio partzialen kurbek, beraz, kontzentrazioaren bi muturretan bi adierazpen hauek izango dituzte:

$$p_i = p_i^0 x_i \quad x_i \rightarrow 1 \text{ dugunean (Raoult-en legea)} \quad (12.25)$$

$$p_i = k_i x_i \quad x_i \rightarrow 0 \text{ dugunean (Henry-ren legea)} \quad (12.26)$$

Bi expresio hauek, (12.25) eta (12.26) disoluzio diluitu ideala definitzeko balio dute, disoluzio errealek denak ekuazio horien bidez deskriba bait daitezke diluitu samarrak daudenean. Disoluzio perfektuaren kasuan, legea biak berdin-berdinak dira edo beste modu batera: $p_i^0 = k_i$.

HENRY, Joseph

Fisikari Iparramerikarra. (Albany 1797-Washington 1878). Langile-familia batean jaioa, lehen mailako ikasketak bakarrik egin zituen. Bere jolas-orduetan ikasten zuen, eta bere adimen azkarragatik, "Albany Academy" delakoan onartua izan zen. Akademia honetan eta Unibertsitatean irakatsi zuen.

Bere lanik nagusia, autoindukzio kontzeptua argitzea izan zen. Gasak likidotan disolbatzeari buruzko legea (Henry-ren legea) ere aurkitu zuen.*

12.9.- BANATZE-KOEFIZIENTEA.

Ura eta kloroformoa likido nahastezinak baditugu, eta bietan disolbagarri den konposatua eransten badugu, adibidez, iodoa; kantitate txikitik diluitua izan dadin iodoa bi likidoen artean banatu egiten da. Fase biei α eta β esaten badiegu, iodoaren potentzial

kimikoa oreka lortutakoan, berdina izango da bietan:

$$\mu_{\alpha}^* = \mu_{\beta}^* \quad (12.27)$$

Disoluzioak diluituak badira, μ , (12.10) ekuazioen bidez lortuko dugu, eta ondorioz:

$$\mu_{\alpha} + RT \ln x_{\alpha} = \mu_{\beta} + RT \ln x_{\beta} \quad (12.28)$$

x_{α} iodoaren frakzio molarra α fasean, eta x_{β} β fasean, izanik, (12.28) adierazpena honelaxe idatz daiteke:

$$\ln \frac{x_{\alpha}}{x_{\beta}} = \frac{\mu_{\beta}^* - \mu_{\alpha}^*}{RT} \quad (12.29)$$

$$\frac{x_{\alpha}}{x_{\beta}} = \exp \left[\frac{\mu_{\beta}^* - \mu_{\alpha}^*}{RT} \right] \quad (12.30)$$

Bigarren atala T vs z eta p vs z dependatzen duen konstantea da. K_x izendatzen da:

$$K_x = \frac{x_{\alpha}}{x_{\beta}} \quad (12.31)$$

(12.31) ekuazioa Nernst-en banatze-legea da, eta K_x banatze-koefizientea. Disoluzioak oso diluituak badira, frakzio molarrek kontzentrazioen eta molalitateen proportzionalak izango dira; beraz (12.31) modu honetara ere adieraz daiteke:

$$K_m = \frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} \quad (12.32)$$

$$K_e = \frac{e_{\alpha}}{e_{\beta}}$$

12.10.- PROPIETATE KOLIGATIBOAK.

Solutua disolbatzaileari eranstean zaiotenean disoluzioaren lurrrin-presioa Raoult-en legeak ematen du. Zenbait propietatek zerikusi

12.10.1.- IRAKITE-PUNTUAREN GORAKADA.

Solutu ez-hegaskorra, solidoa adibidez, disolbatzaile hegaskorretan disolbatuta dagoela eman dezagun. Disoluzioa aski diluituta izango da idealtzat jotzeko haina. Disolbatzailearentzat 1 azpiindizea eta solutoarentzat 2 hautatzen baditugu, disoluzioa orekan dagoenean haxe beteko da:

$$\mu_1^b = \mu_1^l \quad (12.34)$$

disolbatzailea bait da fase bietan, lurrina eta likidoa dagoen bakarra. Disoluzioa ideala bada, disolbatzailearen potentzial kimikoa likido fasean, μ_1^l izango da, eta (12.10) ekuazioa arauera (12.34) ekuazioa honetara idatz daiteke.

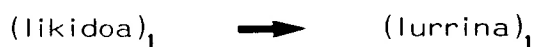
$$\mu_1^b = \mu_1^* + RT \ln x_1 \quad (12.35)$$

eta

$$\ln x_1 = \frac{\mu_1^b - \mu_1^*}{RT}$$

Ez ahaz μ_1^b disolbatzailearen potentzial kimikoa lurrin-fasean dela (solutu ez-hegaskorra da); μ_1^* disolbatzaile formaren potentzial kimikoa da likido-fasean.

Prozesu honen



energia askearen aldakuntza, hau da, disolbatzaile pururaren lurrin-tze-energia askea, haxe izango da:

$$\Delta G_{lu} = \mu_1^b - \mu_1^* \quad (12.37)$$

(12.36) ekuazioak beste forma hau hartuko du:

$$\ln x_1 = \frac{\Delta G_{lu}}{RT} \quad (12.38)$$

Diferentziatuz:

$$d \ln x_1 = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial (\Delta G_{1u}/T)}{\partial T} \right] dT \quad (12.39)$$

Gibbs-Helmholtz-en ekuazioa kontutan hartuz:

$$d \ln x_1 = - \frac{\Delta H_{1u}}{RT^2} dT \quad (12.40)$$

ΔH_{1u} disolbatzaile puruaren lurrintze-entalpia T -ren menpekoez dela suposatuz (12.40) integratu egin dezakegu disolbatzaile puruak ($x_1=1$, $T=T_0$) eta disoluzioak (x_1, T) markatzen diguten mugen artean.

$$- \int_1^{x_1} d \ln x_1 = - \frac{\Delta H_{1u}}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \quad (12.41)$$

$$- \ln x_1 = \frac{\Delta H_{1u}}{R} \left[\frac{T-T_0}{T T_0} \right] \quad (12.42)$$

Irakite-puntuaren gorakada, $\Delta T_i = T - T_0$, txikia bada, $T T_0 \approx T_0^2$.

Solutuaren frakzio molarra, x_2 bada, orduan $x_1 = 1 - x_2$ izango da, eta (12.42) ekuazioa honelaxe geratzen da:

$$- \ln (1 - x_2) = \frac{\Delta H_{1u} T_i}{R T_0^2} \quad (12.43)$$

Seriez garatuz:

$$\frac{\Delta H_{1u} T_i}{R T_0^2} = x_2 + \frac{1}{2} x_2^2 + \frac{1}{3} x_2^3 + \dots \quad (12.44)$$

Disoluzio diluituetan x_2 txikia da, eta lehenengo gaia ez ezik beste guztiak arbuia daitezke:

$$\Delta T_i = \frac{R T_0^2}{\Delta H_{1u}} x_2 \quad (12.45)$$

Disoluzio diluituentzat molalitatearen eta frakzio molarren arteko erlazioa, kontutan izanik:

$$x_2 = \frac{M_1 e_2}{1000}$$

(12.45) ekuazioa honelaxe geratuko da:

$$\Delta T_i = \frac{R T_0^2 M_1}{1000 \Delta H_{1u}} e_2 \quad (12.46)$$

edo

$$\Delta T_i = K_i e_2 \quad (12.47)$$

K_i konstante ebulioskopikoa izanik:

$$K_i = \frac{R T_0^2 M_1}{1000 \Delta H_{1u}} \quad (12.48)$$

Ikus daitekeenez, disolbatzailearen propietateen menpekoa da, soilik. Urarentzat, $M=19,016$, $T_0=373,15$ eta $\Delta H_{1u}=9717,1$ cal/mol. Beraz, urarentzat $K_i=0,513$.

(12.47) formula irakite-puntuaren gorakada ematen digunez solutuen pisu molekularrak determinatzeko erabiltzen da. Argi eta garbi dago, zer e_2 -ren balio jakin batentzat, T_i handiagoa izango baita K_i hainbat eta handiagoa denean; beraz, konstante ebulioskopiko altuko disolbatzaileak aukeratu beharko dira.

12.10.2.- SOLIDOTZE-PUNTUAREN BEHERAKADA.

Beherakada krioskopikoaren ekuazioa, gorakada ebulioskopikoa lortu zen modu antzerako batez lortzen da. Kasu honetan, disolbatzailea da fase bietan (solidoa eta likidoan) aurkituko da; solutua, berriz, disoluziotan bakarrik egongo da. Oreka-baldintza, potentzial kimikoa fase bietan berdina izatea eskatzen du, hau da:

$$\mu_1^s = \mu_1^l \quad (12.49)$$

$$\mu_1^s = \mu_1^* + R T \ln x_1 \quad (12.50)$$

eta hemendik

$$\ln x_1 = - \frac{\mu_1^* - \mu_1^s}{RT} \quad (12.51)$$

$(\text{solido})_1 \rightarrow (\text{likido})_1$ prozesuaren energia askearen aldakuntza, haxe da:

$$\Delta G_u = \mu_1^* - \mu_1^s \quad (12.52)$$

u azpiindizeak fusioa adierazten du. Honen arauera:

$$\ln x_1 = - \Delta G_u / RT \quad (12.53)$$

eta

$$d \ln x_1 = - \frac{1}{R} \left[\frac{\partial (\Delta G_u / T)}{\partial T} \right]_p dT = \frac{\Delta H_u}{RT^2} dT$$

ΔH_u disolbatzailearen fusio-beroa da. Integratuz gero:

$$\int_1^{x_1} d \ln x_1 = \frac{\Delta H_u}{R} \int_{T_0}^T - \frac{dT}{T^2} \quad (12.55)$$

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_u}{R} \left[\frac{T - T_0}{T T_0} \right] \quad (12.56)$$

$\Delta T_u = T_0 - T$ beherakada krioskopikoa izanik, eta $T T_0 \approx T_0^2$

$$- \ln x_1 = \frac{\Delta H_u}{RT_0^2} \Delta T_u \quad (12.57)$$

x_1 -en ordean $1 - x_2$ ipiniz gero, eta log. neperiarraren serie desarroiloa egin, lehen batugaia kontserbatuz, haxe dugu:

$$\Delta T_u = \frac{RT_0^2}{\Delta H_u} x_2 \quad (12.58)$$

edo:

$$\Delta T_u = K_u \cdot e_2 \quad (12.59)$$

K_u konstante krioskopikoa da eta balioa hau du:

$$K_u = \frac{R T_0^2 M_1}{1000 \Delta H_u} \quad (12.60)$$

Uraren kasuan $M=18,016$, $T_0=273,15K$, $\Delta H_u=1436,3$ cal/mol. Beraz, $K_u=1,860$.

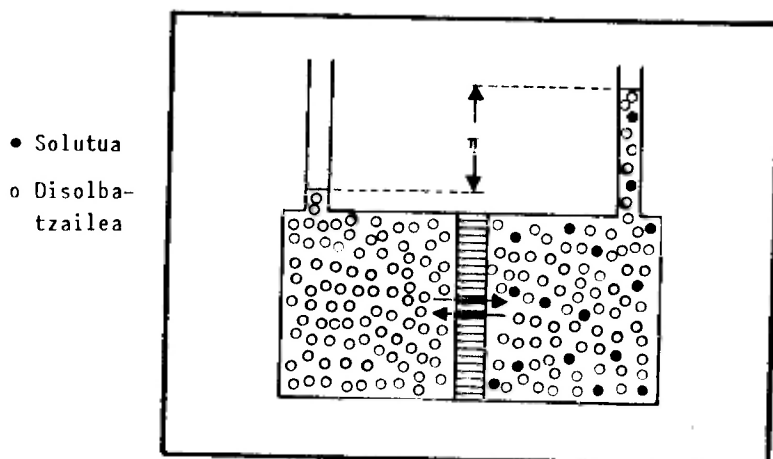
(12.59) ekuazioa solutuen pisu molekularrak determinatzeko erabiltzen da. M_2 pisu molekularreko g_2 gramo solutu, g_1 gramo disolbatzailean disolbatzen badira, $e_2=1000 g_2/M_2 g_1$ izango da. (12.59) ekuazioan ordezkatzuz:

$$M_2 = \frac{1000 K_u}{\Delta T_u} \frac{g_2}{g_1} \quad (12.61)$$

Zenbat eta K_u handiagoa izan handiagoa izango da T_u eta handiagoa, era berean, neurriaren presioa. Beraz, ahal den neurrian, konstante krioskopiko altuko disolbatzaileak aukeratuko dira.

12.10.3.- PRESIO OSMOTIKOA.

Eman dezagun azukrezko ur-disoluzioa diluitua dugula. Berarengandik mintz erdiiragozko batez separatuta disolbatzailea dugularik. Mintzetik zehar disolbatzailearen molekulak pasa daitezke baina ez solutuarenak 12.12.irudian ikus daitekeen bezala.



12.12.Irudia: Presio osmotikoa.

Oreka lortutakoan disoluzioaren eta disolbatzailearen artean presio-aldakuntza, presio osmotikoa deritzona, ikus daiteke.

Osmosiaren kausa difusioa da; disolbatzailea mintzetik zehar difundi daiteke, baina ez solutua; eta bakarrik honelako propietateak dituen mintzekin ikus daiteke osmosia. Disolbatzaile eta disoluzioaren artean dagoen potentzial kimikoaren eraginez, disolbatzaileak joera izango du disolbatzaile $\rightarrow$ disoluzio direkzioan pasatzeko. Presio osmotikoa fluxu hori ekiditen duen presio-sobera da; eta baldin eta presio handiagoa emango bagenio disoluzioari, disolbatzailea alderantziz higituko litzateke.

Nola erlaziona disolbatzaile eta disoluzioaren artean dagoen presio-aldakuntza eta kontzentrazioa izango litzateke problema. Bedi p_α disolbatzailearen presioa eta p_β disoluzioarena; kendura π presio osmotikoa, izango da:

$$\pi = p_\beta - p_\alpha \quad (12.62)$$

Temperatura mantenduz gero, orekan hauxe beteko da:

$$\mu_1^\alpha(T, p_\alpha) = \mu_1^\beta(T, p_\beta) \quad (12.63)$$

hau da, disolbatzailearen (1 azpiindizea) potentzial kimikoak berdina izan behar du fase bietan, bera bait da fase bietan batera izan daitekeen substantzia bakarra. Disolbatzaile puruaren potentzial kimikoa, bere frakzio molarra bat bait da, $\mu_1^*(T, p_\alpha)$ izango da.

Disolbatzailearen potentziala disoluziotan, berriz, (12.10) ekuazioaren bidez atera daiteke, hau da:

$$\mu_1^\alpha(T_1, p_\alpha) = \mu_1^*(T_1, p_\alpha) \quad (12.64)$$

$$\mu_1^\beta(T_1, p_\beta) = \mu_1^*(T_1, p_\beta) + RT \ln x_1 \quad (12.65)$$

Beraz,

$$\mu_1^*(T_1, p_\alpha) = \mu_1^*(T_1, p_\beta) + RT \ln x_1 \quad (12.66)$$

edo

$$RT \ln x_1 = \mu_1^*(T_1, p_\alpha) - \mu_1^*(T_1, p_\beta) \quad (12.67)$$

Ondoko hau kontutan izanik: $(\partial \mu / \partial p) = V$

$$\mu_1^*(T_1, p_\alpha) - \mu_1^*(T_1, p_\beta) = \int_{p_\beta}^{p_\alpha} V_1 dp = V_1 (p_\alpha - p_\beta) \quad (12.68)$$

V_1 disolbatzailearen bolumen molarra izanik. p_α / p_β tartean V_1 ez dela aldatzen suposatu dugu. (12.67) ekuazioa honelaxe geratu ko da:

$$RT \ln x_1 = - V_1 \pi \quad (12.69)$$

eta hortik:

$$\pi = - \frac{RT}{V_1} \ln (1-x_2) \quad (12.70)$$

$-\ln(1-x_2)$ garatuz, eta lehendabiziko batugaiaari eutsiz gero:

$$\pi = \frac{RT}{V_1} x_2 \quad (12.71)$$

Disoluzio diluitua denez gero: $x_2 \approx n_2 / n_1$

Beraz:

$$\pi = \frac{RT}{V_1} \frac{n_2}{n_1} \quad (12.72)$$

Disoluzioaren bolumena V , hauxe da: $V = n_1 V_1 + n_2 V_2$. Disoluzioa diluitua bada, n_2 osoa txikia da, eta $V \approx n_1 V_1$. (12.72) ekuazioa, ondorioz, honelaxe idatz daiteke:

$$\pi = \frac{RT}{V} n_2 \quad (12.73)$$

edo

$$\pi = RT m_2 \quad (12.74)$$

$m_2 = n_2/V$ bait da. m_2 solutuaren kontzentrazio molarra da V litrotan jartzen bada.

(12.74) ekuazioa, disoluzio diluituetan bakarrik da baliagarria eta Van't Hoff-en ekuazioa esaten zaio.

VAN'T HOFF, Jacobus Henricus

Kimikari-fisikari ospetsu hau 1852.urtean jaio zen Holandan. Utrecht-eko eta Amsterdam-eko Unibertsitateetan irakasle izan ondoren, Berlingora joan zen. Dinamika kimikoari eta disoluzioen teoriari buruz egindako lanengatik, 1901.urtea Kimiko Nobel Saria eman zioten. 1911. ean hil zen.*

(12.73) ekuazioa eta gas idealarena ikusiz, elkarren antzerakoak direla ikusten da. Disolbatzailean dispersestatutako solutuaren molekulek eta hutsean dispersestatutako gasaren molekulek portaera antzekoa dute.

Hala ere, presio osmotikoa ez da inondik inora solutuak egindako presioa, bi faseen artean dagoen potentzial kimikoen aldatzeak sortua baizik.

Presio osmotikoa makromolekulen pisu molekularrak determinatzeko erabiltzen da. Litro bat disoluziotan disolbatutako solutu-gramoak g_2 badira, $\pi = (g_2/M_2)RT$ eta

$$M_2 = \frac{g_2 RT}{\pi} \quad (12.75)$$

12.10.4.- SOLIDOEN DISOLBAGARRITASUNA LIKIDOTAN.

Beherakada krioskopikoaren kasu antzekoa dugu hau. Han, bi fasetan (solido eta likidoa) zegoen substantzia disolbatzailea zen, beronen potentzial kimikoak, beraz, berdina izan behar zuen orekan. Solidoen kasuan bi fasetan dagoen substantzia solutua da. Beraz,

$$\mu_2^s = \mu_2^l \quad (12.76)$$

$$\mu_2^s = \mu_2^* + RT \ln x_2 \quad (12.77)$$

x_2 solutuaren frakzio molarra disoluzio asetan da edo, berdina dena, disolbagarritasuna. Dedukzioa beherakada krioskopikoa ren antzerakoa da, lortzen den ekuazioa hauxe izanik:

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_u}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (12.78)$$

ΔH_u solutuaren fusio-beroa da eta T_0 bere urtze-tenperatura. (12.78) ekuazioak likidoekiko solidoen disolbagarritasun ideala adierazten du eta hauxe dio:

- Likido batekiko solidoaren disolbagarritasuna solidoaren propietateen menpekoa da soil-soilik.
- Disolbagarritasuna handiagoa egiten da temperaturekin.
- Disolbagarritasuna handiagoa da zenbat eta txikiagoa den urtze-puntua, eta handiagoa fusio-beroa.

Naftalenoa har daiteke adibidetzat. Bere $T_0 = 80.05^\circ\text{C}$ da, eta $\Delta H_u = 4560 \text{ cal/mol}$. Disolbagarritasun ideala 20°C -tan, (12.78) ekuazioaren arabera, $x_2 = 0.264$ da.

ARIKETAK.

12.1.- Bentzenotako naftaleno-disoluzio diluitu baten molalitatea jakin nahi da. Zein zehaztasunez neurtu behar da izozte-puntuaren beherapena, molalitatea $\pm 0'005$ molal zehaztasunarekin ezagutze ko?. $k_u = 4'9$ eta beronen errorea arbuia garria da.

12.2.- Para-dibromobentzenoaren gramotako fusio-beroa $20'5$ cal da. Fusio-tenperatura 86°C -koa bada, kalkulatu 25°C -tan disolbagarritasun ideala.

12.3.- 100 g CCl_4 -ri substantzia ezezagun baten 3 g eranstea, irakite-tenperatura $0'60^\circ\text{C}$ -tan handitzen da, $K_i = 5'03$. Kalkulatu izozte-puntuaren beherapena ($K_u = 31'8$), lurrrin-presioaren beherapen erlatiboa, presio osmotikoa 25°C -tan eta substantziaren pisu molekularra. $\rho_{\text{CCl}_4} = 1'59\text{ g/cm}^3$. Disoluzioa idealtzat jo.

12.4.- 25°C -tan 100 g urari 20 g solutu eransten zaizkio. Tenperatura hontan uraren lurrrin-presioa $23'76\text{ mm}$ -koa eta disoluzioarena $22'41\text{ mm}$ -koa badira, ondokoak, kalkulatu:

a) Solutuaren pisu molekularra

b) Urari erantsi beharko litzaiokeen solutu-kantitatea lurrrin-presioa urarenaren erdira jaisteko.

Disoluzioa idealtzat jo.

12.5.- Disoluzio litro batean 6 g urea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ disolbatzen badira, kalkulatu 27°C -tan disoluzioaren presio osmotikoa.

12.6.- Uraren lurrintze- eta fusio-beroak 540 eta 80 cal/g dira hurrenez hurren. 100 g urari $1'2\text{ g}$ urea eransten bazaizkio, ondokoak kalkulatu:

a) Irakite-puntuaren gorapena

- b) izozte-puntuaren beherapena
- c) 100°C-tan lurrin-presioaren beherapena
- d) 27°C-tan presio osmotikoa

12.7.- Azido bentzoiko 2 g disolbaturik duen 25 g bentzeno disoluzioaren izozte-puntuaren beherapena 1'62°C-takoa da ($K_u = 4'90$). Kalkulatu azido bentzoikoaren pisu molekularra eta bere formularen oinarriturik, lortzen denarekin gonbaratu.

12.8.- Kalkulatu beheko substantzientzat tenperatur gorapenerako konstantea

Substantzia	$t_{lu}, ^\circ\text{C}$	$Q_{lu}, \text{cal/g}$	$M, \text{g/mol}$
Azetona	56'1	124'5	58'1
Bentzenoa	80'2	94'3	78'1
Ura	100	97171'1	18'0
Metanola	-64'7	—	32'0
Etil bromuroa	38'3	—	109'0
Ziklohexanoa	81'4	—	84'2

Oharra: Likidook Trouton-en erregela betetzen dutela suposatu.

12.9.- 8. ariketako datuekin K_i vs MT_{lu} irudikapen grafikoa egin eta hau erabiliz, kalkulu metanol, etil bromuro eta ziklohexanoaren ΔH_{lu} .

12.10.- Fusio-beroa tenperaturaren, beheko ekuazioaren arabera, menpekkoa bada

$$\Delta H_u = \Delta H_0 + \Delta C_p (T - T_0)$$

ΔC_p konstante izanik $T_u = am + bm^2 + \dots$ bezala adieraz daiteke. a eta b -ren balioak jadesi.

13.- OREKA FASE KONDENTSATUETAN.

- 13.1.- SISTEMA BITARRAK.
- 13.2.- LIKIDO/LIKIDO OREKA.
- 13.3.- PARTZIALKI NAHASKORRAK DIREN LIKIDOEEN
DISTILAZIOA.
- 13.4.- LIKIDO NAHASTEZINEN DISTILAZIOA.
- 13.5.- SOLIDO/LIKIDO OREKA.
- 13.6.- ANALISI TERMIKOA.
- 13.7.- SOLIDO/GAS OREKA.
- 13.8.- SISTEMA HIRUTARRAK.
- 13.9.- LIKIDO/LIKIDO OREKA.
- 13.10.- SOLIDO/LIKIDO OREKA.
- 13.11.- BI GATZEK ETA URAK SORTUTAKO SISTEMAK.

13.1.- SISTEMA BITARRAK.

Ikusia dugu jadanik osagai bakarreko sistemen konportamoldea: beraietan fase denek konposizio berdina zuten. Kapitulu honetan sistema bitarren azterketa osoa egingo dugu, likido/lurrina kasua ezik, jadanik ikusita dugunez.

Bi osagaidun eta fase bakarreko sisteman askatasun-mailen kopurua hiru da: presioa, temperatura eta kontzentrazioa. Berairen irudikapenak, beraz, p - T - c_i hirudimentsioko diagrama eskatzen du. Irudiok errazki marrazten ez direnez, diagramen projekzioak plano batean erabili ohi dira. Modu hauetara p - T , p - c_i eta T - c_i lor daitezke. Beraietan falta den aldagaia konstantea kontsideratzen da.

13.2.- LIKIDO/LIKIDO OREKA.

Zenbait likido, alkohola eta ura adibidez, proportzio guztietan nahas daitezke; likidoak, orduan, guztiz nahaskorrak direla esaten da. Beste zenbait, ostera, merkurioa eta ura adibidez, ez dira batere nahasten, hau da guztiz nahastezinak dira. Hala ere, zenbait kasutan likidoak partzialki nahaskorrak dira, fenola eta ura bezala, esate baterako.

Urari fenola botatzen diogun neurrian hasierako kantitateak disolbatu egiten dira ura fenolez asetu arte. Hortik aurrera fenol gehiago botaz gero bi geruza likido azaltzen dira, bata urez aberatsagoa eta bestea fenol gehiagorekin. Honelako sistemak izango dira hemen ikusiko ditugunak.

Likidoen disolbagarritasunaren azterketak egurats-presioan, egin ohi dira, likidoen lurrinak kontutan hartu gabe.

Faseen araua sistemarentzat hau da:

$$F = 0 - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

hau da, bi aldagai besterik ez dira behar sistema guztiz zehaztuta gera dadin. Presioa mantentzen bada, tenperaturak bakarrik bi geruza likidoen konposizioa zehatz dezake eta sistemaren konportamoldea $T-c_1$ diagrametan ikus daiteke. Hiru sistema arruntenak, partzialki nahasgarriak, 13.1.irudian ageri direnak dira.

13.2.1.- KOSOLUZIO-TENPERATURA MAXIMOA DUTEN SISTEMAK.

13.1a.irudiko fenol/ura sistema da adibidea. Kurbaren barruan dagoen alderdia bi faseetako tartea da eta kanpokoa fase homogenea. Tenperatura igotzen den neurrian, bi likidoen disolbagarritasuna handiagoa egiten da, kurbaren maximoari dagokion tenperaturara iritsi arte; tenperatura honi **disoluzio-tenperatura maximo** kritikoa deritzo, eta beronetik gora bi likidoak nahaskorrak dira edozein konposiziotan.

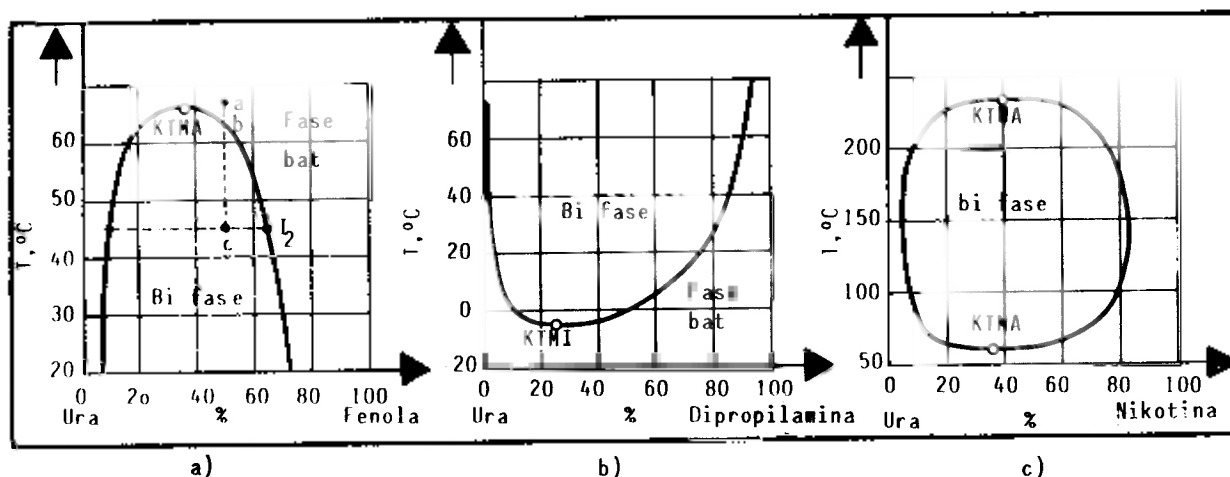
Ur/fenola disoluzio bat, a puntuaz adieraziko duguna, hozten bada, b puntura iritsi arte homogenea izango da eta orduan bi fase azalduko dira. c tenperaturan, bi geruza likidoen disoluzioek I_1 eta I_2 konposizioak dituzte. Disoluzio horiei disoluzio konjokatu deritze eta beraiek elkartzen dituen zuzenari konjuntzio-marra. Marra hauek kontzentrazio ardatzarekiko paraleloak dira. Bi geruza likidoen masa erlatiboa **zatagaren araua** erabiliz kalkula daiteke.

$$\frac{I_1\text{-en masa}}{I_2\text{-ren masa}} = \frac{cl_2 \text{ luzera}}{cl_1 \text{ luzera}}$$

Adibidez, 13.1a.irudian ikusten den kasuan, c puntuan hasierako konposizioa 50 g ur eta 50 g fenolekoa da. Oreka lortzen denean, 45°C -tan, disoluzio bi fasetan zatitzen da, I_1 (10% fenola eta 90% ura) eta I_2 (65% fenola eta 35% ura) konposiziokoak. Bi geruzen kantitate erlatiboa hauxe da: $cl_2/cl_1 = 15/40$.

13.2.2.- KOSOLUZIO-TENPERATURA MINIMOA DUTEN SISTEMAK.

Lehen ikuspegi batez harrigarria dela badirudi bi likido tenperatura batean bi fasetan banatzea eta guztiz nahaskorrak izatea tenperatura baxuago batean. Hala ere, badaude honelako konportamoldea duten sistemak; honetariko bat 13.1b.irudian ikus daiteke, ura/dipropilamina sistema. Likidook guztiz nahaskorrak dira -5°C -tik beherako tenperaturetan. Minimoaren tenperaturari, kasu honetan, kosoluzio-tenperatura minimoa deritzo.



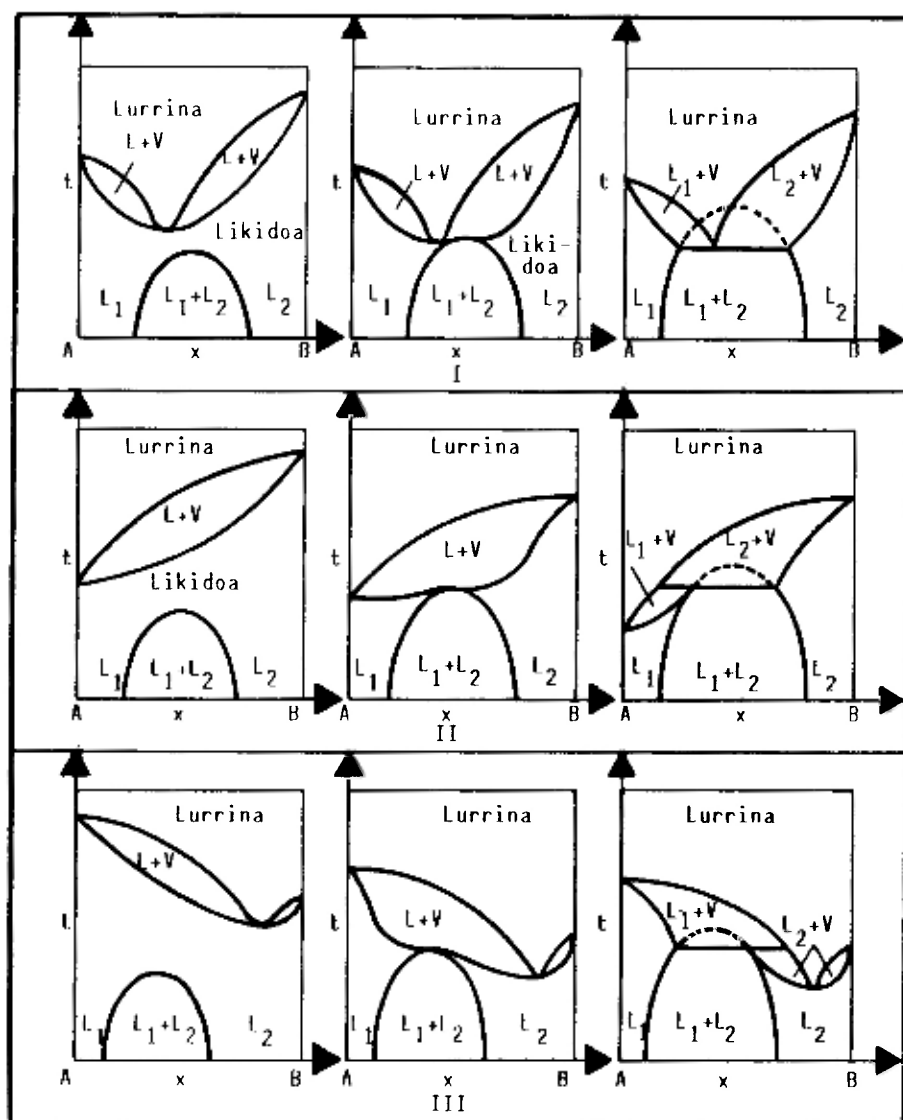
13.1.Irudia: Bi likidoren disolbagarritasun partziala a) ura/ /fenol sistema, b) ura/dipropilamina sistema eta c) ura/nikotina sistema. KTMI = kosoluzio-tenperatura minimoa; KTMA = kosoluzio-tenperatura maximoa.

13.2.3.- KOSOLUZIO-TENPERATURA MINIMOA ETA MAXIMOA DITUZTEN SISTEMAK.

Zenbait sistemek kosoluzio-tenperatura biak izaten dituzte 13.1c.irudian ikusten den ura/nikotina sistema honetarikoa bat da. Kurba itxiaren barruan bi fase likido agertzen dira. Hortik at, edozein tenperaturatan guztiz disolbagarriak dira bi likidoak.

13.3.- PARTZIALKI NAHASKORRAK DIREN LIKIDOEN DISTILAZIOA.

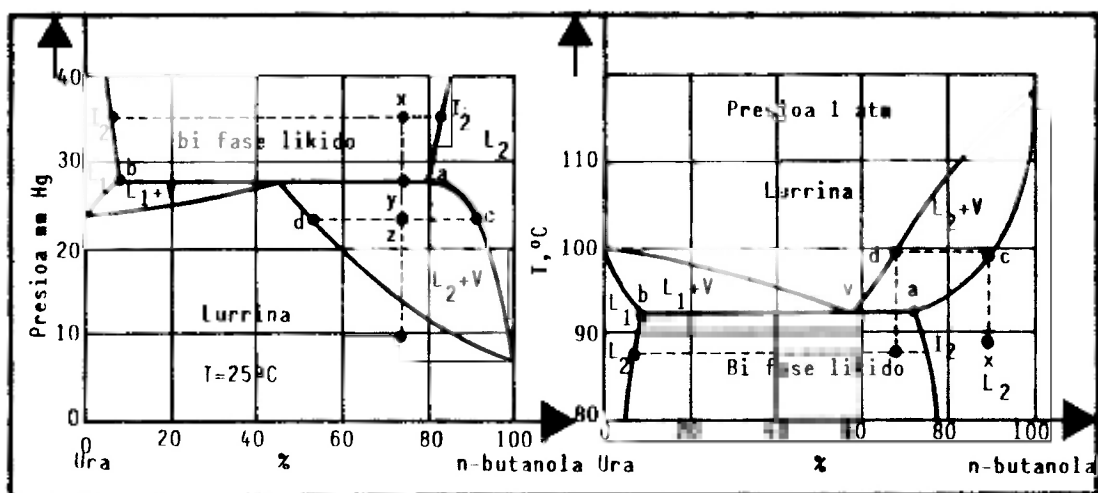
Orain arte, aurrera eramandako eztabaidan bi likidoen lurrin-presioak aski baxuak zirela suposatu da, likido/lurrin orekaren kurba eta nahastezintasun-alderdia elkarrengandik aski urruti zeudela suposatzeko adina; eta horregatik azkenengo hau bakarrik marraztu dugu diagrametan. Hala ere, presioa txikiagoa eginez gero, bi oreka-alderdiak, likido/lurrina eta likido/likidoa, gerturatu egiten dira, zenbait kasutan gainjartzea iritsi arte. Bi kurben hiru gainjardura posible arruntenak 13.2.irudian ikus daitezke; sistemok Raoult-en legearekiko desbidazio positiboak dituzte. Baliokide diren p-x diagramak, T-x diagramen itxurakoak dira, baina ahozpeztik biratuta. Lehen kasua irakin-puntu maximoko azetropo-sistema bat da eta ebaki minimotik gertu gertatzen da. Termodinamikaz ebakia ez dela inoiz minimoan gertatzen dela eta ikuspen-puntua $dT/dx=0$ dela demonstratu daiteke, beraz likido/lurrin orekaren kurba likido/likidoa delako ikutzen duena, berdinduz doa guztiz horizontala geratu arte. Honelako adibideak butanol/ura, isobutanol/ura eta anilina/ura sistemak ditugu. II motakoak nikotina/ura, isopentano/nitrobentzeno eta isopentano/azido dikloroazetiko sistemak dira. III motako sistemetan ebakia azeotropoaren minimotik urruti ageri da. Mota hauetakoak fenol/ura eta metilazetona/ura sistemak dira. Diagrama hauetan L_1 delakoak ez du likido purorik esan nahi, B substantziaren A substantziatara disoluzio likidoa baizik; eta L_2 A delakoaren disoluzioa B-tan; konposizioa aldakorra izanik.



13.2. Irudia: Likido/lurrina eta likido/likido kurben ebakidura-mota posibleak

Diagramok hobeto ulertzeko, *n*-butanol/ura sistema 13.3. irudian ageri dena ikus dezagun. Ikus dezagun *p*-*x* diagraman zer gertatzen den konposizio konstanteko presioa txikiagoa egiterakoan *xx'* marrian zehar. *x* puntua bi fase likidoko alderdian dago, bata I_1 konposiziokoa, uretan aberatsa, eta beste I_2 konposiziokoa, butanoletan aberatsa. Bi disoluzioen kantitate erlatiboak xI_2/xI_1 erlazioaren bidez eman daitezke. Alderdi honetan lurrin-presioa berdina da bi geruza likidoetan *y* puntuan *v* konposizioko lurrin-fase bat azaltzen da, eta, beraz, presio honetan hiru faseak (*a*, *v*, *b*) elkarrekin daude: sistema, beraz, *T* konstantea denez, inbariantea da. Lurrinaren konposizioa uretan aberatsagoa denez hasierakoa baino, lurrinaren alder

dia handiagoa egiten bada, uretan aberatsagoa den fasearen kontura izango da, **b** konposizioko geruza zeharo lurrindu egin dadin arte. Hau gertatutakoan, **v** konposizioko lurrina eta **a** konposizioko disoluzioa izango dira; sistema, beraz, monobariantea izango da yx' marra tik jaisten den neurrian. Lurrinaren konposizioa vd marra tik abiatuko da eta likidoarena ac delakotik. **z** puntuan bi fase daude orekan, bata lurrinarena **d** konposizioarekin eta likidoarena **c** konposizioarekin; kantitate erlatiboak zatagaren legearen bitartez jakin daiteke. **e** puntua pasatutakoan, likidoa dena lurrindu egiten da, fase bakarra, lurrina, izanik une honetan.



13.3. Irudia: Ura/n-butanol sistema. a) p vs x . b) T vs x .

Partzialki nahaskorrak diren likidoen distilazioa ulertu ahal izateko, 13.3. irudiko T - x diagramaz ohar gaitezten. Eman dezagun x konposizioko L_2 disoluzioarekin hasten garela. **c** puntuari dagokion tenperaturara ailegatzerakoan disoluzioak irakiteari ekingo dio, eta sortuko den lehen lurrinak **d** konposizioa izango du. Lurrina aberatsagoa denez ur-konposizioan hasierakoan baino, likidoa alkoholetan izango da aberatsagoa, eta tenperatura igotzerakoan irakin puntua ere altuagoa egingo da butanolarenena hurbilduz.

Eman dezagun **I** hasierako konposiziotik, zein bi fasetako alderdian bait dago, abiatu garela. Kasu honetan bi disoluzio konjokatu I_1 eta I_2 azalduko dira. Tenperatura igoz gero, L_1 fasea I_1 b marra tik desplazatuko da, L_2 delakoa I_2 a-tik abiatzen delarik. Alderdi honetan sistema monobariantea da. 93°C -tan, hau da, **ab** marrari dagokion tenperaturara iritsitakoan hiru fase ditugu: **a** eta **b**, bi di

soluzio konjokatuak, eta v lurrina; sistema, beraz, inbariantea da eta hiru faseak dauden bitartean, konposizioa eta temperatura finkoak izango dira, hau da, faseetatik bat desagertu arte temperatura ezingo da aldatu. Horregatik sistemari emango diogun beroa v konposizioko lurrin gehiago sortzeko erabiliko da. v lurrinaren konposizioa, uretan aberatsagoa izanik I hasierako konposizioa baino uretan aberatsago den geruza lurrinduko da, eta hau lurrin bihurtutakoan bi fase besterik ez dira eratuko; sistema berriz ere monobarainte izango da, temperatura igo egingo da eta, lurrinaren konposizioa vd marrik abiatuko da eta likidoarena ac delakotik. Era berean v -tik ezkerraldera dagoen konposiziotik hasiz gero, lehen unean butanoletan aberatsa den geruza lurrinduko da.

v puntuaren propietate azeotropikoa dela eta, ura eta butanolaren nahastea, distilazioz behinik behin, ezin da banandu; gehien lortuko duguna ur-hondarren bat izango da eta v konposizioko lurrina, edota butanol-hondarra eta v lurrina. Bata ala bestea izango dugu hasierako-konposizioa v -tik ezkerraldera edo eskuinaldera dagoenaren arabera.

13.2.irudiko II kasuan dauden sistemetan, azeotroporik ez dagoenez, beti lor daiteke, zein nahi izan nahastearen konposizioa eta bi geruza izanik ere, bi eragaien separazioa distilazioaren bidez. III kasuan distilazioak zatirik hegaskorrean azeotropa eman du. Hortik aurrera ez dago distilazioarekin jarraitzerik.

13.4.- LIKIDO NAHASTEZINEN DISTILAZIOA.

Eman dezagun, 13.4.irudian ikus daitekeen bezala, ontzibaten bi likido nahastezinak bere lurrinarekin orekan ditugula. p_A eta p_B likidoen presio partzialak badira presio totala hauxe izango da:

$$p = p_A + p_B$$

A eta B-ren presio partzialak lurrin-fasean hauetxek izanen dira:

$$y_A = p_A/p \qquad y_B = p_B/p$$

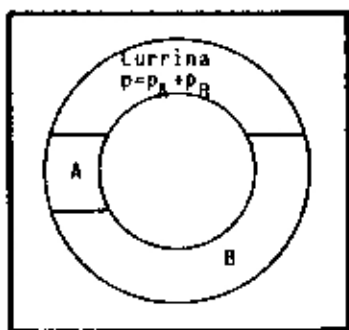
Eta n_A eta n_B A eta B-ren mol-kopuruak lurrin-fasean bada dira, orduan:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{y_A}{y_B} = \frac{p_A/p}{p_B/p} = \frac{p_A}{p_B} \quad (13.1)$$

A eta B-ren gramoak hauetxek dira: $w_A = n_A M_A$ eta $w_B = n_B M_B$ M_A eta M_B pisu molekularrak izanik. Beraz, (13.1) ekuazioa honelaxe idatz dezakegu:

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{M_A p_A}{M_B p_B} \quad (13.2)$$

Bi substantzien masak bere presio partzialekin eta pisu molekularrekin erlazionatzen ditu ekuazio honek.



13.4. Irudia: Likido nahastezina beren lurrinekin orekan.

Ur-lurrinezko korrante-distilazioan (13.1) ekuazioa guztiz inportantea da. Irakin-puntu altua eta uretan nahastezinak diren likidoak banatzeko eta purifikatzeko erabiltzen da Kimika Organikoan metodo hau.

Distilazio arruntaren aurrean duen abantailarik handiena, substantzia distilatzen den tenperatura ez dela oso altua da: modu ho

netan deskonposizio termikoa ekiditen da. Egiteko metodo praktikoa ur-lurrina pasarazten da substantzian zehar eta distilatua kondentsatzea; distilatuak ur-lurrina eta substantziaren lurrina, zein urarengandik oso erraza bait da banatzen izango ditu.

Adibidez, eman dezagun iodobentzenoaren distilazioa; iodo bentzenoak ur-lurrinaren korrontean 188°C -tan irakiten du. Ura, iodo bentzeno eta bion nahastearen presio partzialak 13.5.irudian ikusten dira. Nahasteak 1 atm presioan $98,2^{\circ}\text{C}$ -tan irakiten du. Temperatura honetan $p_A = 712,3$, $p_B = 47,7$ eta nola $M_A = 18$, $M_B = 204$ diren, (13.2) dela-koak hauxe ematen du:

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{712,3 \times 18}{47,7 \times 204} = \frac{13}{10}$$

13 g uretatik 10 g iodobentzeno hartzen ditugula adierazten digu, hau da, distilatuaren erdia gutxigorabehera iodo bentzenoa da.

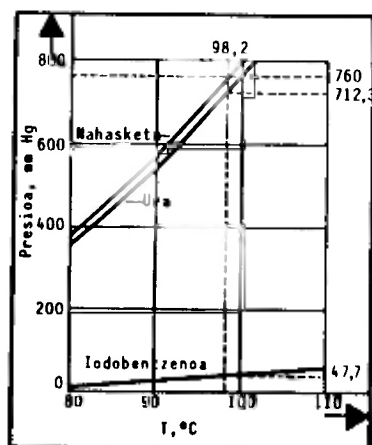
13.5.- SOLIDO/LIKIDO OREKA.

Azterketa errazagoa egiteagatik solido/likido sistemak zen bait modutara sailka daitezke. Kapitulu honetan onartzen den sailka pena, sistemak fase solidoan eta likidoan azaltzen duten nahaskortasunaren arabera egin da, eta 13.6.irudian ikus daiteke. Oro har, fase-diagramak denak 13.6.irudian ikus daitezkeen diagrama moten konbinazio dira. Beraz irudikoak aztertuz gero beste denak erraz aztertuko ditugu.

13.5.1.- SISTEMA EUTEKTIKO SINPLEAK.

Hauetako bat 13.7.irudian daukagu osagaiak nahaskorrek dira egoera likidoan eta nahastezinak egoera solidoan.

Generalean likido bati substantziaren bat eransterakoan beraren izozte-puntuaren beherakada gertatzen da; botatako substantziaren kantitatearen eta izozte-puntuaren arteko erlazioa, disoluzio likidoa ideala dela suposatuz, lehenago ikusi dugun beheko ekuazioaren bidez eman daiteke:



13.5. Irudia: Uraren, Iodoben-
tzenoaren eta
beraren nahas-
tearen presio
partzialak.

Nahasketa-eraketak		LIKIDOA SOLIDOA		TIPOA	
SOLIDOA	LIKIDOA	OSOA	Konposatu eraturik ez dago (eutektikoa)		I
			Kongruenteki urtzen diren konposatuak		II
			Inkongruenteki urtzen diren konposatuak (peritektikoa)		III
	LIKIDOA	OSOA	Disoluzio solido bat		IV
			Eutektikoa		V
			Peritektikoa		VI
	PARTIZIALA	PARTIZIALA	Bi disoluzio solidoak		
					VII
	HUTSA	HUTSA			VIII

13.6. Irudia: Solido/likido oreka.

$$\ln x_a = \frac{H_{u,a}}{R} \left[\frac{T - T_a}{T - T_a^0} \right] \quad (13.3)$$

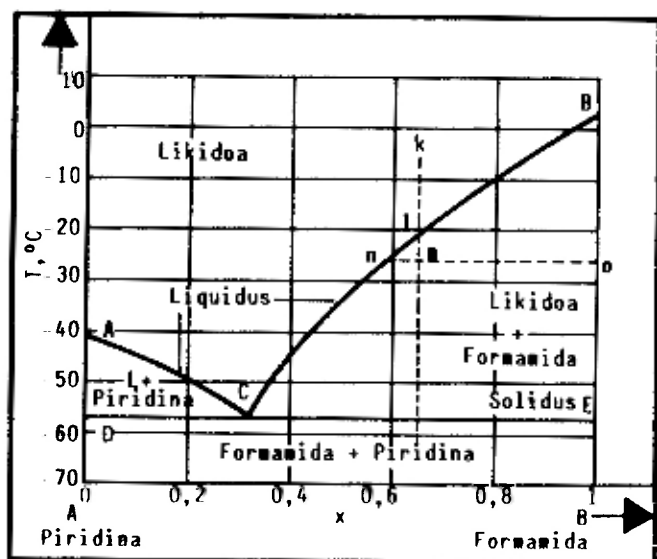
x_a , A osagaiaren zatiki molarra izanik, T_a^0 , A substantzia puruaren izozte-puntua eta T nahastearen izozte-puntua. (13.3) ekuazioa errepresentatuz gero AC kurba lortzen da. B osagaientzat ekuazio berak balio du

$$\ln x_b = \frac{H_{u,b}}{R} \left[\frac{T - T_b}{T - T_b^0} \right] \quad (13.4)$$

BC zatia dagokio 13.7.irudian. Kurba biak C puntuan, zeini puntu eutektiko bait deritzo, elkartzen dira. Honek A solidoa B solidoa eta likidoa orekan daudela tenperatura edo konposizioan adierazten du. Puntu honetan hiru fase orekan daudenez, $F=2-3+1=0$, hau da, sistema puntu honetan inbariantea da, eta beroa emanez gero sistemari tenperatura ez da altuagoa egingo faseetako bat desagertu arte.

Oreka-diagramak generalean bi kurba izaten ditu, (liquidus eta solidus hurrenez hurren). Lehendabiziko kurba, izoztearena da eta solido purua eta disoluzioa orekan dauden egoerak adierazten ditu; bigarrena fusio-kurba da eta berotu ala hoztu egiten dugunaren arabera izoztearen bukaera edota hasiera adierazten du. 13.7.irudian, liquidus kurbak AC eta BC delakoak dira, eta solidus kurbak AD, DE eta EB delakoak. Liquidus kurbaren gainean bi osagaien disoluzio homogeneo likidoak ditugu. ACD alderdian bi fase daude: A solido purua eta disoluzio likidoa. CBE delakoan, B solido purua eta disoluzioa; eta DE kurbaren behekaldean bi fase solido daude, A kristalez eta B kristalez osatuta. Askatasun-mailen kopurua, bada, bi da alderdi likidoan, bat beste guztietan eta zero C puntuan.

Ikus dezagun zer gertatzen den k konposizioa duen likidoa k_p marran zehar hozten dugunean. k puntuan sistema guztiz likidoa da. Tenperatura l puntura iristen denean, formamida hasten da kristalizatzen, eta tenperatura jaitsi egiten den neurrian formamida gehiago eratuko da. Disoluzioa beraz, aberatsagoa da piridinatzen eta likidoaren konposizioa lnC marran zehar higituko da. m puntuan B solidoa orekan dago n konposizioa duen likidoarekin, eta solidoaren kantitatea nahastean om/mn erlazioak ematen du. Tenperatura solidus



13.7. Irudia: Bi osagaien sistema eutektikoa.

13.5.2.- FUSIO-PUNTU KONGRUENTEKO KONPOSATUEN FORMAZIOA.

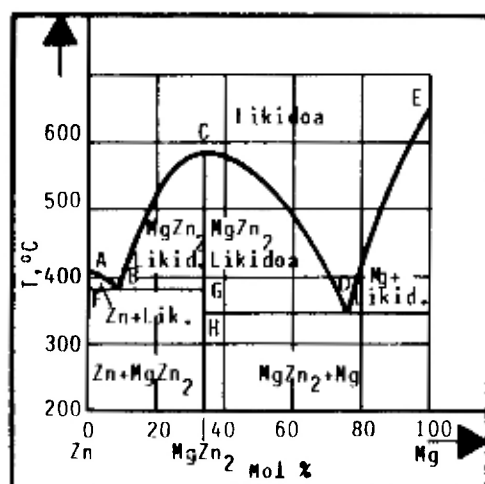
Zenbait substantziak elkarrekin erreakziona dezakete adizio-konposatu hutsak eratzeko. Adizio-konposatuok orekan egon ohi dira disoluzio likidoarekin. Adibidea, 13.8. Irudiko Zn/Mg sistema izan daiteke. Maximoari dagokion konposizioa konposatuarena da eskala molarrean maximoak 50%, 33%, 25% eta 20% baldin badaude, konposagaien arteko erlazioak osoak dira: 1:1, 1:2, 1:3 eta 1:4. Zertonek adierazten du konposatu egonkorren existentzia:

- Maximoa
- Puntu eutektikoak egotea maximoaren bi aldeetan.
- Kontaktu puntua solidus eta liquidus-aren artean.

Mota honetako diagrama bi diagrama eutektikotzat 'jo daiteke, biak maximotik pasatzen den marraz elkartuta. 13.8. irudian liquidus kurba lau kurbaz, AB, BC, CD eta DE, osatuta dago. Solidus delakoa, berriz, FG, HI marraz eta beren perpendikularrak A, E eta C puntuetan. Puntu hauek metal puruei eta konposatu puruari dagozkie

marrako p puntura iristen denean, likidoak, orekan solidorekin, eutektikoaren konposizioa du eta momentu honetan piridina kristaltzen hasten da. Piridina eta formamida dena kristaldu direnean, orduan eta ez lehenago jaitsiko da tenperatura.

Oro har zenbait konposatu formatzen dira. uraren eta gatzaren kasuan zenbait hidrato, edo Ag-Sr sisteman, 13.9.irudian, lau konposatu daude. Azkenengo kasuan irudia bost diagrama eutektikotan zatika daiteke.



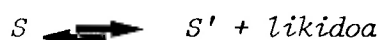
13.8.Irudia: Bi osagaien sistema eutektikoa.

13.5.3.- FUSIO-PUNTU EZ-KONGRUENTEKO KONPOSATUEN FORMAZIOA. PERITEKTIKOA.

Konposatu batek fusio kongruentea du, urtzerakoan ematen duen likidoak eta solidoak konposizio berdina dutenean. Oreka modu honetara eman daiteke:

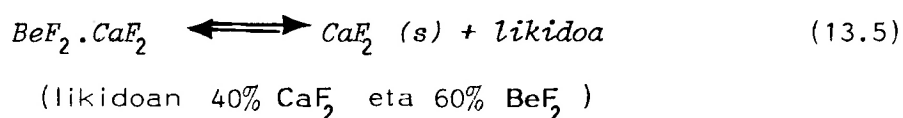


Solidoak eta likidoak konposizio desberdina badute, ostera, solidoa ez-kongruenteki funditzen dela esan ohi da, eta honelaxe adieraz daiteke:



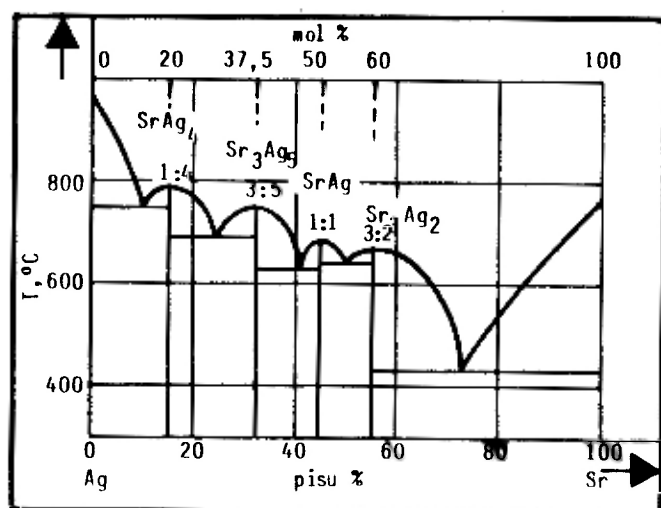
S' fase solido berria izanik, eta likidoaren konposizioa, S, hasierako solidoengatik desberdina izanik.

Zenbait sistematan, 13.10.irudian adierazia adibidez, maximoa ez da ikusten CaF_2 delakoaren liquidus makurrak nahiko maldarik ez duelako, eta orduan p puntuan, puntu peritektikoan hain zuzen, moztu du beste makurra. Ikus dezagun zer gertatzen den konposatu purua urtu nahi dugunean, hau da, i puntutik f-ra goazenean. h puntura iristerakoan p konposizioko likidoa eta F_2Ca solidoa formatuko dira, hau erreakzio hau izango da:

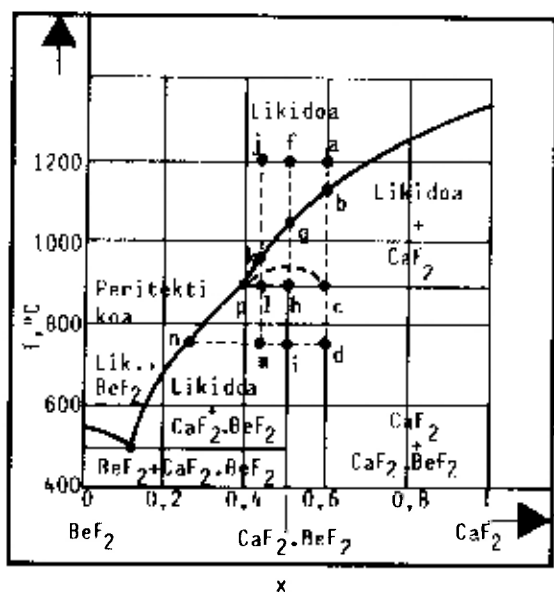


Likidoak konposatuaren konposizio desberdina du. Konposatua, berez, modu ez-kongruente batez urtu da edo erreakzio peritektikoa jasan du. Ekuazioan hiru fase aurkitzen dira orekan: CaF_2 solidoa eta BeCaF_4 solidoa eta likidoa. Sistema beraz inbariantea da T horretan. Horietan bat desagertu arte, hau da, konposatua dena urtu arte temperatura ez da igoko. Hau gertatutakoan oreka-likidoaren konposizioa pg marritik abiatuko da, eta g puntua pasatu ondoren disoluzio homogeneoa lortuko da.

J konposizioko sistema hoztuz gero, k punturaino likido izango da, likidoaren konposizioa k marritik zehar higituko da.l-en,



13.9.Irudia: Ag/Sr sistema.



13.10. Irudia: Urtze-puntu ez-kongruentea duen konposatua

doa eratuko da, eta fase likidoa oso osorik ager ez dadin arte tenperatura ez da beheraka joango. **d** puntura iristerakoan, sistemak bi fase solido CaF_2 eta BeCaF_4 -z osatuak izango ditu.

erreakzio peritektikoa ezkerralde-
ra abiatzen delako, konposatu so-
lidoa azalduko da. CaF_2 guztia
agertu denean. Tenperatura behe-
raka joango da, eta likidoaren
konposizioa **pn** marratik zehar hi-
gituko da. **m**-en konjuntzio-marrak
konposatu solidoa, **i** eta **n** konpo-
sizioko likidoa orekan daudela dio.
Bien erlazioa hauxe da: **mi/mn**.

a konposizioko likidoa hoztuz gero,
c-ra iristerakoan, erreakzio peri-
tektikoa dela eta, konposatu soli-

Erreakzio peritektikoak berezitasun hauek ditu:

- Erreakzio honen bidez adieraz daiteke, $S \rightleftharpoons S' + \text{likidoa}$
- Tenperatura konstantean gertatzen da.
- Erreakzioan sare-aldakuntzak izaten dira.

13.5.4.- NAHASKORTASUN TOTALA EGOERA SOLIDOAN.

Bi likidok disoluzio likidoa eman dezaketen antzera, bi so-
lidok ere, beste horrenbeste, elkar disolbatu egin dezakete disoluzio
guztiz homogenoa emateko. Bi solidoen disoluzioa eta solidoaren disolu-
zioa likidotan fenomeno guztiz desberdinak dira. Azkenengo kasuan, li-
kidoak sare-egiturarik ez duenez, solidoa disolbatzeko duen modu ba-
karra honen sarea apurtuz da. Disoluzio solidoan, berriz, solido bat bes-
tearen kristal-sarean sortuko da. Honela, nikela aurpegietan zentratu-
tako sare konikoan kristaltzen du, eta baldin eta **Ni** atomoaren batzu-
ren ordez **Cu** atomoak sortzen badira, disoluzio solidoa lortuko da. Na-
hastean, osagai bakoitzak bere sare-egitura mantentzen du; disolu-
zioan, berriz, konposagai biek, guztiz uniformeki, kristal-sare berean
parte hartzen dute.

Termodinamikaren ikuspegitik eta faseen arteko orekari begiratuz, disoluzio solidoak (fase bakarra bi osagairekin) ez dira beste disoluzioen desberdinak, eta gainera, nola faseen arauak ez diren faseen artean bereizketarik egiten, ikusi behar ditugun diagramak, ia guztiak, likido/lurrin eta likido/likido oreken berdinak izango dira. Beraz modu berean eztabaidatuko dira. Fase diagrametan disoluzio solidoak letra grekoen bidez irudikatzen dira.

Osagai biak guztiz nahaskorrak, zein egoera solidoan edo likidotan, diren kasuan, hiru diagrama-mota sortzen dira 13.11.irudian ikus daitekeen bezala.

a) Disoluzio solido jarraia.

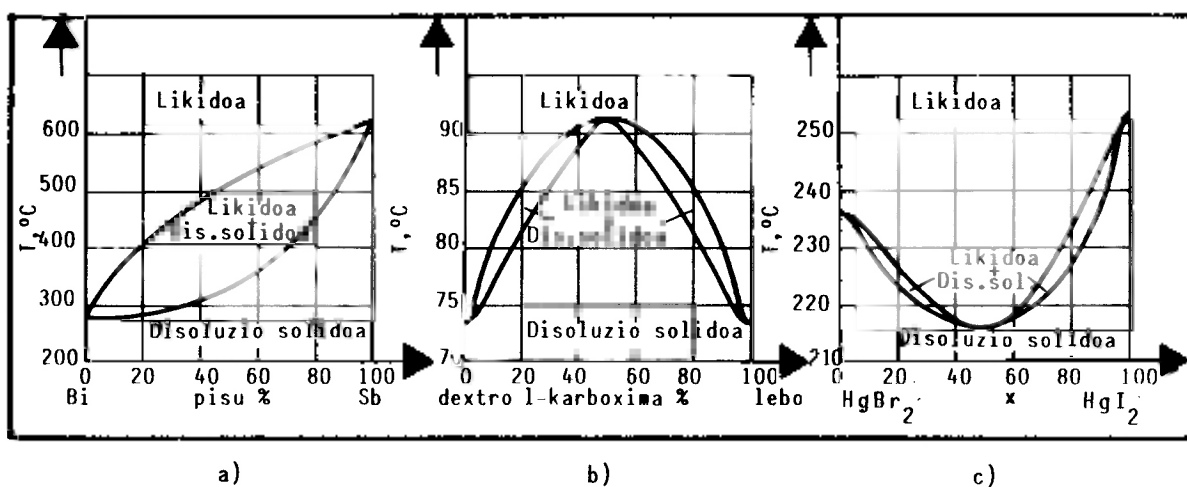
13.11a.irudiak Bi/Sb sistema ematen digu. Goiko kurba **liquidus** kurba da eta solidifikazio-lehen tenperatura ematen du; beheko kurba **solidus** kurba da eta azken solidifikazioa noiz gertatzen den esaten digu. Diagramaren interpretazioa likido/lurrin orekan ematen genuena da. Disoluzio solido honetan osagaiak kristalizazio zatikatuaren bidez bana daitezke, prozesua distilazio zatikatuaren guztiz antzekoa da.

b) Fusio-puntu maximoko disoluzio solidoa.

Mota hau harrigarri samarra da eta 13.11b.irudian dextro eta levo-karboxima ($C_{10}H_{14}NOH$) isomero optikoen kasua ikus daiteke. Goiko kurba **liquidus** kurba eta behekoa **solidus** kurba. Interpretazioa irakin-puntu maximoko azeotropoen diagraman ikusi genuen. Maximotan **liquidus** eta **solidus** kurbak elkartzen dira eta puntu honek substantzia puru baten antza du, funditu eta izoztu egiten baita tenperatura aldaketarik gabe.

c) Fusio-puntu minimoko disoluzio solidoa.

Mota hau aski ezaguna da. Adibide bat, $HgBr_2/HgI_2$ sistema 13.11c.irudian ikus dezakegu. Goiko kurba, **liquidus** eta behekoa, **solidus**, minimoan elkartzen dira. Bertan bi faseen konposizioak, likidoarena eta solidoarena, berdinak dira; beraz puntu honetan disoluzio

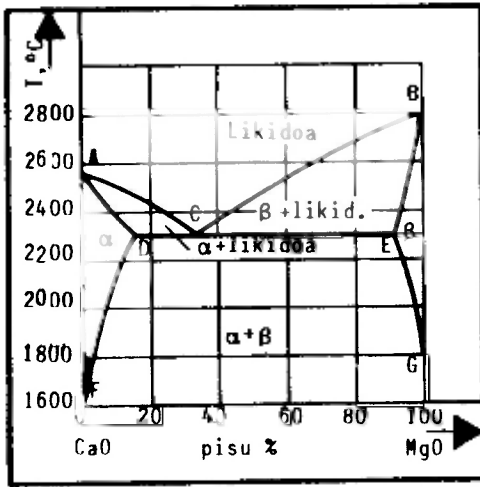


3.11. Irudia: Disoluzio solidoak. a) jarraia, Bi/Sb sistema; b) urtze-puntu maximoduna, d-karboxima/l-karboxima; c) urtze-puntu minimoduna, HgBr₂/HgI₂ sistema.

solidoa tenperatura konstantean hoztuko da. Alderdi horretatik, minimoa substantzia purua eta nahaste eutektikoa bezala konparatzen da. Osagaiak, b eta c-ren kasuetan, ezin dira kristalizazioaren bidez banandu.

13.5.5.- NAHASKORTASUN PARTZIALA SOLIDO EGOERAN EUTEKTIKOAREKIN

Bi likido partzialki nahaskorrak izan daitezkeen bezala, solidoekin ere beste horrenbeste gerta daiteke, eta 13.12.irudian kurbaren intersekzioarekin gertatzen zenaren antzera, kasu honetan ere izan daiteke interakzioa izatea solido/likido oreka-kurba eta solido/solido kurben artean; lortzen diren diagramak gainera oso antzerakoak dira. Sarrien gertatzen direnak I eta II kasuak dira. III kasua Fe/Au sistemantzat gertatzen da.

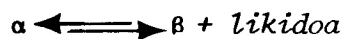


13.12. Irudia: CaO/MgO sistema.

derdiak α fase solidoa eta likidoa ditu; eta CDE-n, β disoluzio solidoa eta likidoa. DE marraren gainean dagoen edozein puntu inbariantea da, marra honetan beti hiru fase daudelako: α solidoa, β solidoa eta likidoa eutektikoan konposizioarekin.

13.5.6.- NAHASKORTASUN PARTZIALA SOLIDO EGOERAN PERITEKTIKOAREKIN.

13.13. irudiko Pt-W sistema mota honetako adibidea dugu. Bertan erreakzio peritektikoa α -k disoluzio solidoak beste β bat eta likidoa emanaz, gertatzen da tenperatura konstantean. Erreakzioa honelaxe adieraz daiteke:

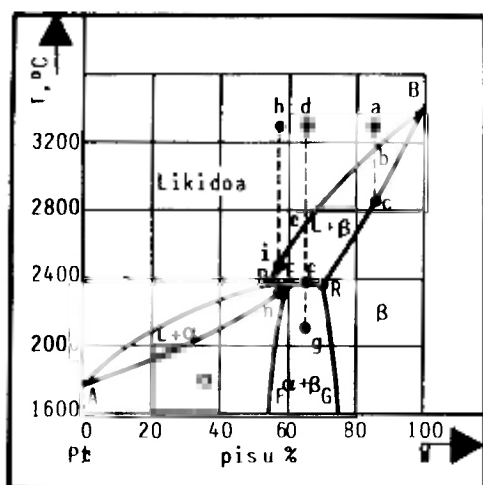


AP eta AE kurbak α disoluzio solidoaren liquidus eta solidus kurbak dira; β fasearenak berriz BP eta BR kurbak dira. PER marraren bidez adierazitako tenperatura (2360°C) erreakzio peritektikoa gertatzen den T da. Tenperatura honetan orekan hiru fase daude: P konposizioiko likidoa, E konposizioiko α fase solidoa eta R kon-

13.12. irudian errepresentatutako CaO/MgO sistema eutektikodun nahaskortasun partziala egoera solidoaren adibidea da. ACB marra liquidus-a eta ADEB-a solidus-a; DF eta EG marrek bi fase solidoen disolbagarritasun-kurbak adierazten dituzte.

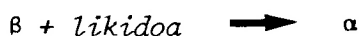
ACB marraren gainetik fase likidoa dago bakarrik, ADF arean α disoluzio solidoa; BEG-n β disoluzio solidoa; FDEG alderdia nahazintasun-alderdia da eta bere barnean bi disoluzio solidoen nahaste heterogenoa dugu; ADC al-

posizioiko β fase solidoa. Marra hauetako edozein puntu, bada, inbariantea da.



13.13. Irudia: Pt/W sistema.

d puntutik abiatuta hozten bada disoluzioa, e-ra iristerakoan β fasea hauspeatzen da. e-tik f-ra joan ahala β fasearen konposizioa BR marratik abiatuko da, eta fase likidoarena BP marratik f puntura iristerakoan fR partea β kristalarenak izango dira eta fP partea likidozkoak. Hozten segituz gero tenperatura ez da baxatuko baino erreakzio peritektikoa gertatuko da:

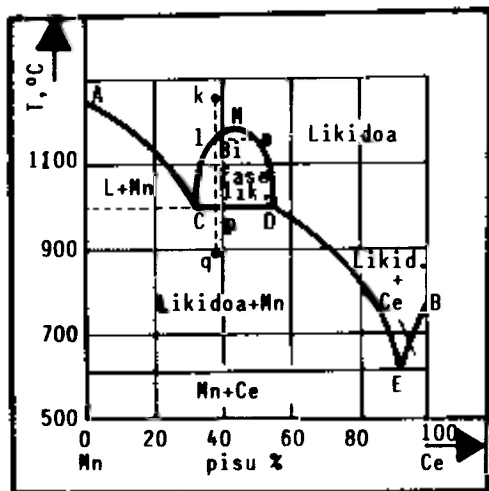


Likidoa agertzerakoan erreakzioari amaiera ematen zaio eta sistemak α eta β faseak izango ditu proportzio honetan: fE/fR . Hozten segitzekoan, α fasearen konposizioa EF marratik abiatuko da eta β fasearena RG-tik.

Likidoa h puntutik hasita hozten bada, i puntuan β solidoa hauspeatuko da. PER marraren tenperatura ailegatzerakoan, sistemak erreakzio peritektikoa jasango du. Erreakzio hori β solido ezagutzen denean bukatuko da bakarrik likidoa eta α fasea geratzen direlarik. n puntuan likidoaren azken aztarnak desagertuko dira eta puntu honetatik behera α disoluzio solidoa besterik ez da izango.

13.5.7.- NAHASKORTASUN PARTZIALA LIKIDO EGOERAN.

Orain arte ikusitako kasu guztietan, osagai biak guztiz nahaskorrak ziren likido egoeran. Hala ere, zenbait sistematan bi egoera likido azal daitezke. 13.14. irudian mota honetako adibidea ikus daiteke. Mn/Ce sistema da. Diagrama izatez diagrama eutektikoa da.



13.14. Irudia: Mn/Ce sistema.

ACMDEB marrik gora fase likido bakarra dago; CMD alderdian, na haskortasun partzialekoa berau, bi fase likido daude. Beste alderdien interpretazioa diagrama eutektiko sinplearena da.

Sistema-mota honen propietateak kq hozte-marra segituz uler daitezke. Sistemak likido iraungo du l punturaino, non sistema bi fase-tan l eta m konposiozkoak separatu tuko bait da. Hozten segituz gero, bi geruza likidoen konposizioak IC eta mD marretatik abiatuko

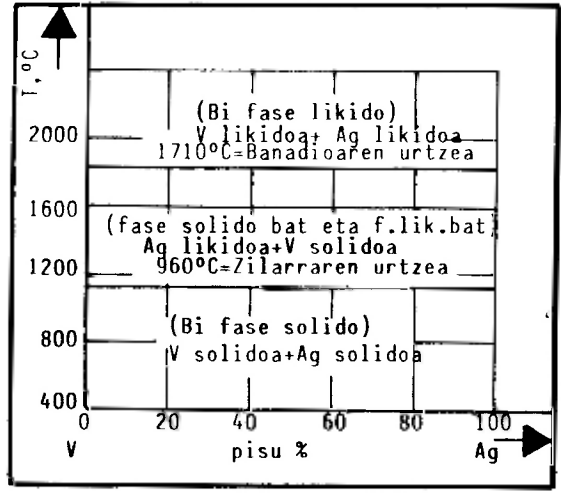
dira. p puntura iristerakoan Mn solidoa hasiko da azaltzen; tenperatura horietan, beraz, hiru fase, bi likidoak eta bata solidoa izango dira, eta sistema inbariantea izango dugu. Temperatura ez da aldatu ko erreakzioa burutu arte:



hau da, C fase likidoa oso osorik desagertu arte. Orduan, sistema berriz ere monobariantea izango da eta temperatura q-raino jaitsiko da.

13.5.8.- NAHASTEZINTASUN OSOA SOLIDO ETA LIKIDO EGOERETAN.

Bi substantzia guztiz nahastezinak badira, zein solido egoeran zein likido egoeran, bakoitzak bere fusio-puntua izango du. Adibidea, V/Ag sistemantzat, 13.15.irudian ikus daiteke. 1710°C-tik gora substantzia biak likidoak izango dira. Temperatura horretan ba nadioa solidifikatuko da eta 960°C-taraino ez da Ag solidifikatuko. Temperatura honetatik behera bi fase solido izango dira.



13.15.Irudia: V/Ag sistema.

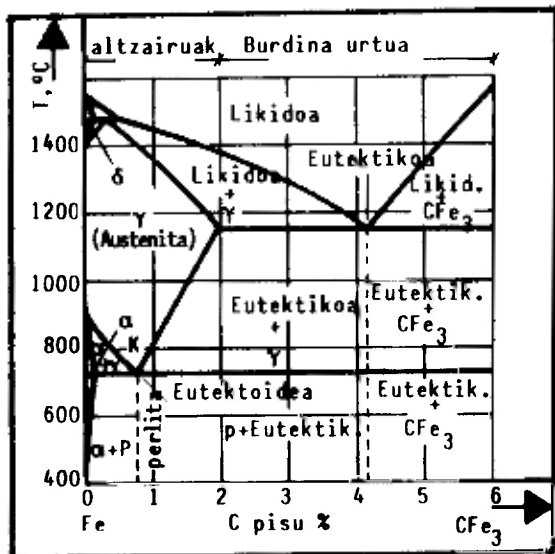
13.5.9.- DIAGRAMA KONPOSATUAK.

Generalean fase-diagramak ez dira guk orain ikusi ditugun bezalakoak, horietariko batzuren konbinazioak dira baizik; eta ikusitakoak ikusirik ez da zaila diagrama konposatuak ulertzen. Adj bide bezala Fe/C diagrama aztertuko dugu oso inportantea bait da siste ma hau burdinaren metalurgian.

Burdinak hiru barietate alotropiko ditu, α burdina, γ burdina eta δ burdina. Bakoitzaren propietateak 13-1.taulan ikus daitez ke.

13.1.TAULA: Burdinaren era alotropikoak.

Ezaugarriak	α	γ	δ
Tenperatur tartea	$\leq 910^{\circ}\text{C}$	$910-1404^{\circ}\text{C}$	$1404-1537^{\circ}\text{C}$
Sare espaziala	gorputzean zen-tratutako sare kubikoa	aurpegietan zen-tratutako sare kubikoa	gorputzean zen-tratutako sare kubikoa
Gogortasuna	biguna	gogorra	—
Izaera Magnetikoa	bai	ez	ez
Karbonoarekiko disolbagarritasuna	disolbaezina	disolbagarria	disolbagaitza



13.16. Irudia: Karbono/burdina sistema.

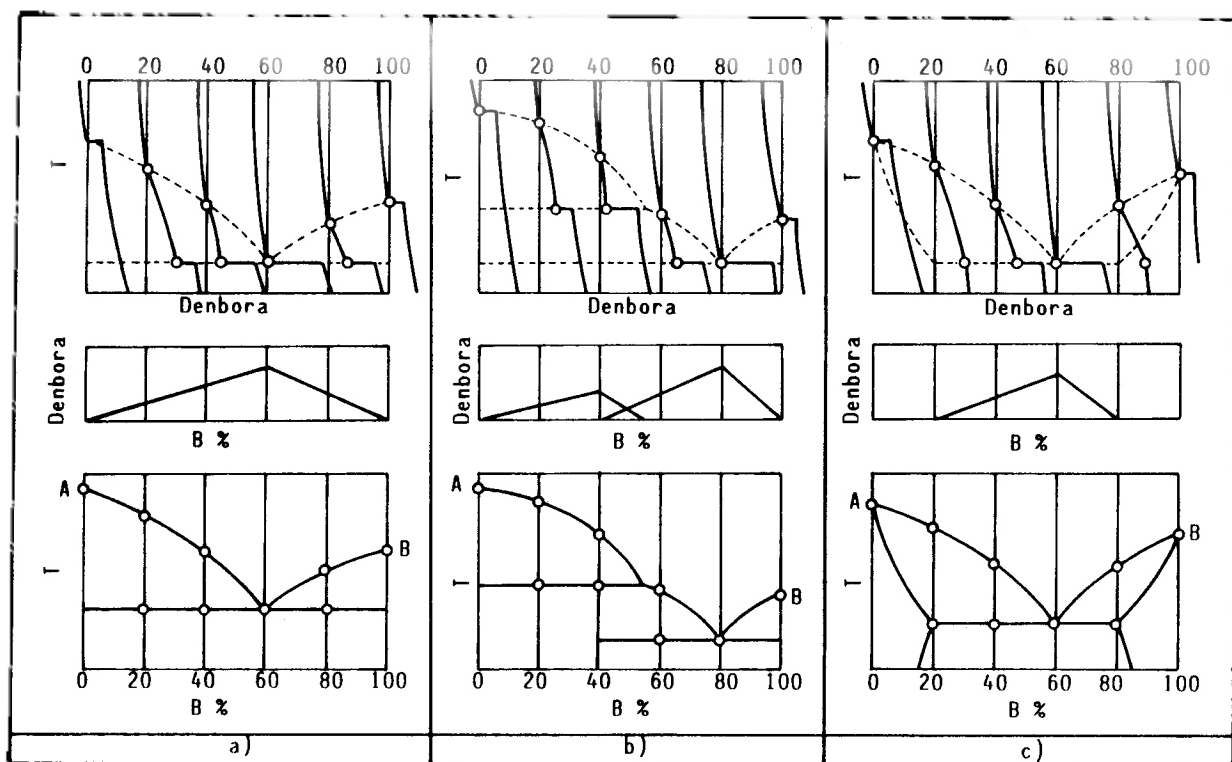
13.16.irudian Fe/C diagrama ikus daiteke.

Diagrama 13.7. eta 13.13. irudi-koak konparatuz lor daitekeela pentsa daiteke. Hala ere diagramak K puntua ageri du, beste diagrametan ez duguna. Puntuak eutektikoaren propietateak ditu baina disoluzio solido eta fase solidoetan gertatzen da, eta ez disoluzio likido eta fase solidoetan. Puntu hau eutektoidea da eta perlita izenez ezagutzen da.

13.6.- ANALISI TERMIKOA.

Oreka-makurrak lortzeko modu praktikoa analisi termikoa da. Hozte-makurren azterketan datza metodo hau. Honen bidez konposizio ezaguneko nahastea berotu egiten da zeharo urtu arte. Hau egin ondoren hozten lagatzen da, temperatura neurtzen delarik denboraren aurrean. Honelako kurbak 13.17.irudian goikokaldean ikus daitezke.

Substantzia puruen kurbak jarraiak dira fusio-punturaino. Bertan alderdi launa ikus daiteke likidoa zeharo likida dadin arte. Orduan, berriz ere, temperaturaren jaitsiera jarraia ikus daiteke. Bi osagai dituen disoluzioa hoztuz gero, berriz, hasiera batean beherakada jarraia lortzen da. Masa likidoaren hoztea da. Momentu baten hozte-abiaduraren aldaketa nabaria igertzen da. Honetan, osagaietako bat kristaltzen hasten da eta nahastea polikiago hozten da honetan fusioaren bero sorraren eraginez.



13.17. Irudia: Hozte-kurbatan oinarritutako fase-diagramen eraikuntza

- a) eutektiko sinplea
- b) urtze inkongruentea duen konposatua
- c) nahaskortasun partziala egoera solidoan eutektikokin.

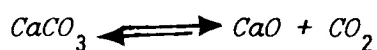
Eutektikoaren temperaturara iristean, T ez da aldatzen konposagai biak zeharo kristaldu arte. Hozte-diagramaren marra horizontala geldiene eutektikoa da, eta berau pasatutakoan modu jarraian hozten dira solido biak. Geldiune eutektikoaren luzera txikiagoa egiten da eutektikoaren konposiziotik urrundu ahala. Bi zuzenen intersekzioak geldiene eutektikoaren balio maximoa eta eutektikoaren konposizioa ematen ditu.

13.17. irudian hiru kasu sinple ikus daitezke. Goikokaldeak hozte-makurrak errepresentatzen ditu 0, 20, 40, 60, 80 eta 100 B-konposizioentzat; erdikaldeak geldiene eutektikoaren luzera eta behekokaldeak oreka-diagrama.

13.7.- SOLIDO/GAS OREKA.

Sistema bitarren azterketan kasurik inportanteena hau da, gasa eta solidoa konbinatzen direnean konposatu bat edo gehiago emateko.

Kasu konkretoa CaO/CO_2 sistema da, non osagai biak konbinatu egiten diren CaCO_3 emateko, oreka honen arabera:

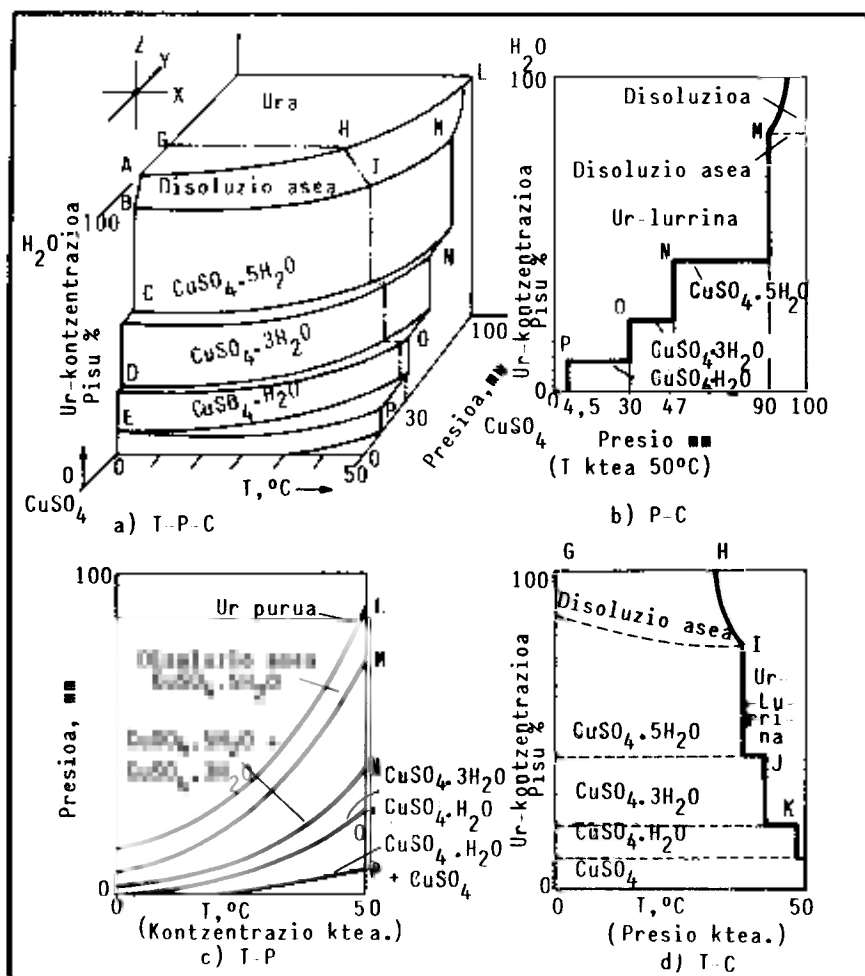


Sistema honek bi osagai eta hiru fase ditu, beraz $F=2-3+2=1$, hau da, monobariantea da edo, berdin dena, aldagai bakarra finkatzea nahikoa da sistema guztiz mugatuta gera dadin. Tenperaturak bakoitzari presio bat dagokio eta P-T diagrama, likido puruarentzat ikusten genuenaren antzerakoa da.

Ikusitako adibidean bi konposagaitatik konposatu bat formatzen da eta bi fase solido era daitezke bakarrik. Kasu askotan zenbait konposatu era daitezke eta orduan sistema monobariante zenbait izan daitezke. Adibidez: AgCl/NH_3 sistema, zeinek hiru osagai ematen bait ditu: $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$, $2\text{AgCl} \cdot 2\text{NH}_3$ eta $\text{AgCl} \cdot \text{NH}_3$.

Beste adibide bat, aurrekoen antzerakoa, hidratoena da. 13.18.irudian $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ sistema ikus daiteke;honek hiru hidrato eman ditzake: penta, tri eta monohidratatua eta modu honetara disoziatzen dira:





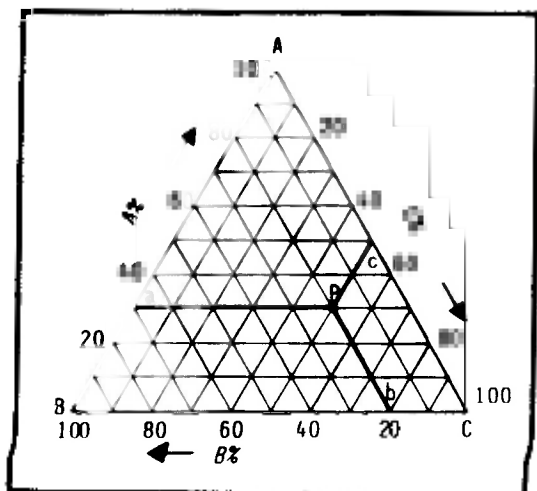
13.18. Irudia: $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ sistema. a) Diagrama tridimentsionala; b) $T=\text{Kte}$; c) $p\text{-}T$ planoan projekzioa; d) $p=\text{Kte}$.

Ikus dezagun 50°C -tan adibidez, temperatura mantentzen denean eta lurrin-presioa handiagotzen, 13.18b. irudian ikus daitekeen bezala. 4,5 tor-etatik behera sistemak CuSO_4 anhidroa du eta ur-lurrina. Nola $O=2$ eta $P=2$ diren, $F=2$ izango da eta presioa fase solido berria sortu arte alda daiteke. Presioa handiagoa eginez gero 4,5 tor-era iristerakoan monohidratoa azalduko da eta presioa mantendu egingo da CuSO_4 anhidroa zeharo monohidratatu arte. P puntuan gertatuko da hau. 4,5-30 tor tartean. 50°C -tan, monohidratoa eta ur-lurrina orekan egonen dira. Aipatutako azkenengo presioan trihidratoa pentahidrato egingo da eta presioa ez da aldatuko aldakuntzari oso osorik amaiera eman arte. Presio konstanteak hiru fase nahitaez, eskatzen ditu: bi hidrato eta ur-lurrina. Pentahidratoa egonkorra dateke 47 eta 90 tor presioen artean, eta presio honetan da, hain zuzen, CuSO_4 -aren ur-disoluzio asea lor daitekeena.

Efloreszentzia gatz hidratatu baten ur-galtzea da, eta hidratoaren lurrin-presioa aireko lurrin-presioa baino handiagoa denean gertatzen da. **Delikueszentzia** alderantzizko fenomeno da eta disoluzio asearen lurrin-presioa txikiagoa denean gertatzen da aireko lurrin-presioa baino. Ura jalki egiten da hidratotan, disoluzio ase batez estalita geratu arte. Honela, CaCl_2 -a, zeinen disoluzio aseak 4-5 tor-eko presioa bait du; oso erraz delikueszentzatu da. Delikueszentzia eta efloreszentzia giro-hezetasunaren menpeko izango dira eta egurats oso lehorretan CaCl_2 -a bera ere delikueszentzia izango da.

13.8.- SISTEMA HIRUTARRAK.

Hiru osagai dituen sistemaren askatasun-mailak hauxe dira: $F=3-P+2=5-P$. Sistemak fase bakarra izanez gero, lau aldagai behar dira bera deskribatzeko, eta hauetxek izan daitezke aldagaiok: presioa, tenperatura eta bi kontzentrazioak. Honela sistema baten inurrikapen grafikoak diagrama tetradimentsionala izan behar luke, honek ekarri lituzkeen arazo guztiekin. Bi aldagai konstante mantenduz gero, presioa eta tenperatura, bi kontzentrazio-aldagaiak alda daitezke bakarrik, eta inputazio lana egokia izan daiteke. Gehien erabiltzen

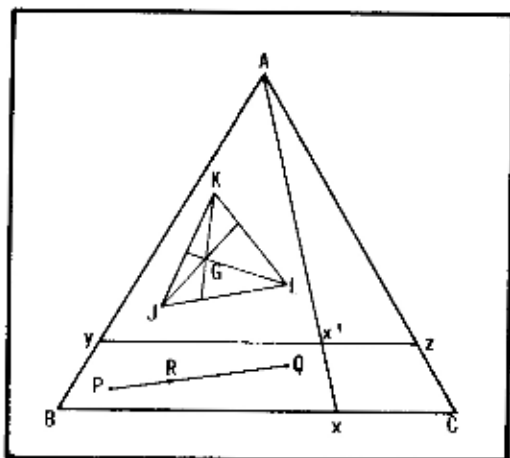


13.19. Irudia: Diagrama triangeluarra.

den metodoa triangelu aldekidetaren diagrama da. Hau da triangelu aldekidetaren propietatea: P triangelu barruko puntua bada distantzien batura, aldeei paraleloak, beti berdina da eta aldearen berdina. Aldearekin ehun parte egiten badugu, esandako distantziak osagai bakoitzaren portzentaiak dira. Horrela, 13.19. irudian, $P_a + P_b + P_c = 100$. *A* erpinak *A* osagaia adierazten du, hau da, *A*-ren portzentaia 100% da. *B* erpinak *B*-ren portzentaia 100% da eta

C erpina C-rena. A osagaiaren portzentaiak BC aldeari paralelo diren marren bidez adierazten dira. BC aldean dagoen puntu batera sistema bitarra adierazten du eta A-ren portzentaia 0 da. P puntuak, irudiaren arauera, A-ren portzentaia 30% dela adierazten du, B-rena 20% eta C-rena 50%.

Badaude gainera triangelu aldekidetaren beste zenbait propietate faseen arauetan oso inportanteak. Adibidez: marra eginez gero erpin batetatik kontrako alderaino, AX marra adibidez 13.20.irudian, B eta C osagai erlazioa berdina da marran zehar. Propietate hau inportantea da oso, osagai bakarraren portzentaia aldatu nahi denean. Bigarren propietateak hauxe dio: P eta G konposizioa bi nahaste nahasten badira, emaitzaren konposizioa PQ marran izango dela.



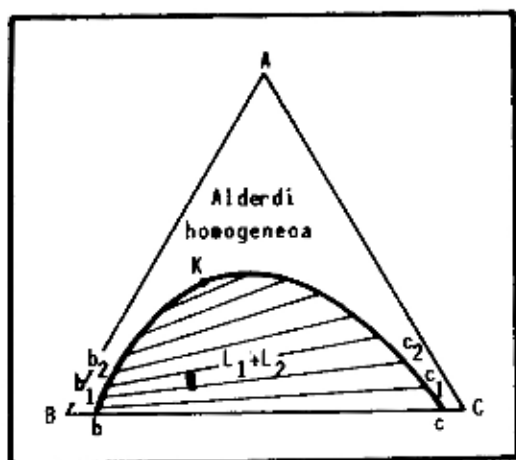
13.20.Irudia: Diagrama triangeluarren ezaugarriak.

13.9.- LIKIDO/LIKIDO OREKA.

Hiru osagaiak likidoak direnean diagrama hirutarretan hiru posibilitate sortzen dira osagaien disolbagarritasunaren arabera.

13.9.1.- PARE BAT LIKIDO PARTZIALKI NAHASKORRAK.

Kloroformoa/ura/azido azetikoak dugu mota honetakoa. Kloroformoa/azetikoak eta ura/azetikoak sistemak guztiz nahaskorrak dira,

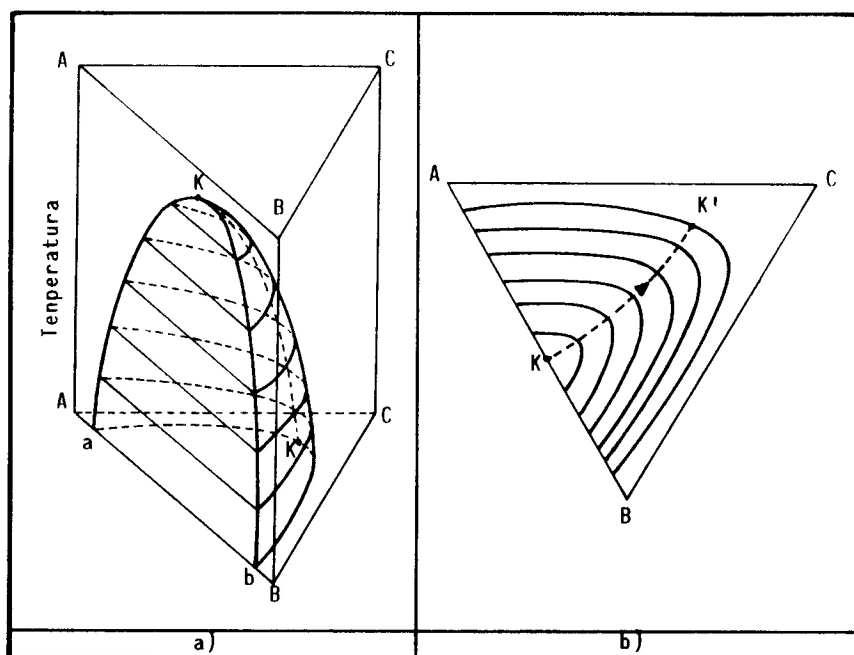


13.21. Irudia: Hiru likidoren fase-diagrama bi partzialki nahaskorrak direnean.

baina ez kloroformoa/ura sistema, ordea. 13.21. irudiak sistema hauen oreka ematen du, non A=azetiko, B=kloroformoa eta C=ura bait dira. b eta c puntuek, A ez dagoela, bi geruza likidoen konposizioak ematen dituzte. A osagaia erantsi ahala, bi geruza likidoen konposizioak b eta c puntuen bidez ematen dira. Lortzen diren marrak ez dira paraleloak eta disoluzio konjokatuek konposizioa berdina duten puntua ez dator bat, bKc , kurba binodalaren maximoarekin,

baina bai K puntuarekin, puntu kritikoarekin. Kurba binodala homogeneitate eta heterogeneitate muga da. Kurba barneko edozein puntuak bi disoluzio daudela adierazten du, eta beraien konposizioak kurban irakur daitezke. Irudikapen triangeluarraren propietateen arabera m konposizioko nahastea bi partetan banatuko da, b_2 eta c_2 konposizioakoak, mc_2/mb_2 erlazioa beteko dutenak.

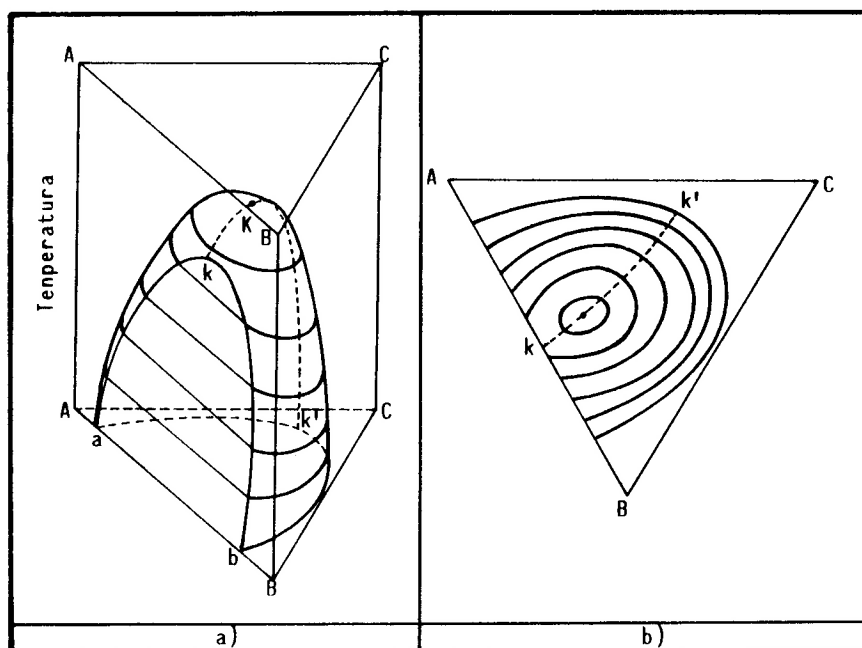
Tenperaturaren eragina ikusteko prisma zuzen baten bidez egin daiteke errepresentazioa, 13.12. irudian ikus daitekeen bezala. Kurba binodalek, tenperatura desberdinetan hartuak, gainazal binodala ematen dute. Honela makur arruntenak 13.22. irudian ikus ditzakegu. aKb kurba A-B sistemaren nahaskortasun-kurba da eta bere koso luzio-tenperatura maximoa K da. Isotermen puntu kritikoak KK' kurban daude. Honelako sistemek ez dute disoluzio-tenperatura kritikorik.



13.22. Irudia: Disoluzio-tenperatura kritikorik gabeko sistema batean tenperaturaren eragina: a) eredu espaziala; b) oinarrian proiektzioa.

13.23. irudian disoluzio-tenperatura kritikoa duen sistema dugu. Temperatura hauetatik gora, K puntutik gora, hiru osagaiak guztiz nahaskorrak dira.

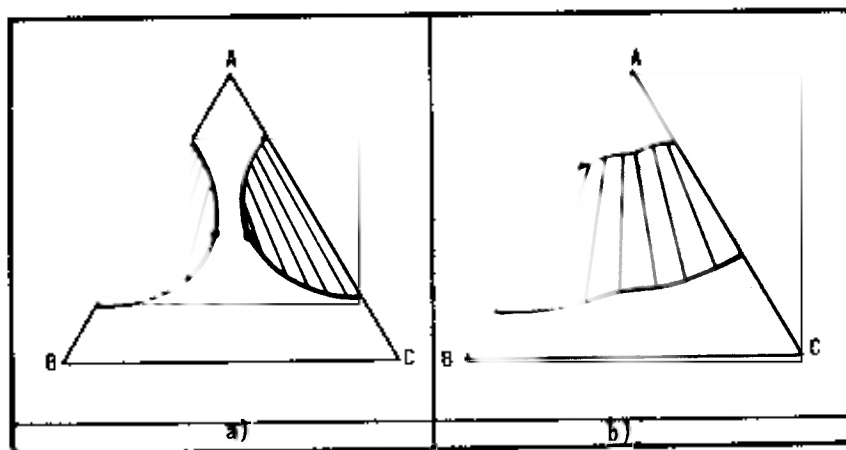
A-B sistemaren disolbagarritasun-makurra aKb da. Isoterma bakoitzaren puntu kritikoak kKk' makurrean daude.



13.23. Irudia: Disoluzio-tenperatura kritikoa duen nahaste hirutarra bi likido partzialki nahaskorrak izanik.

13.9.2.- BI PARE LIKIDO PARTZIALKI NAHASKORRAK.

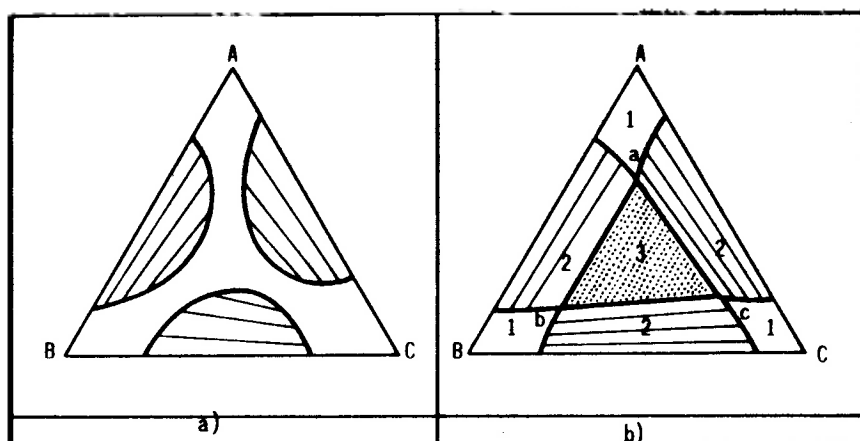
A-B eta A-C pareak partzialki nahaskorrak izanez gero bi makur binodal ikus daitezke 13-24a.irudian dugun bezalaxe. Kurbak elkar gainean jar daitezke 13.24b.irudian ikus daitekeen bezala.



13.24.Irudia: Bi likido-bikote partzialki nahaskorrak: a) temperatura altua; b) temperatura baxua.

13.9.3.- HIRU PARE LIKIDO PARTZIALKI NAHASKORRAK.

Pareetan bat ere nahaskorra ez bada, hiru kurba binodal ditugu 13.25a.irudian ikus daitekeen bezala. Temperatura baxuetan hiru kurbak zabaldu egiten dira eta gainjartzen dira, 13.25b.irudian dugun bezala.

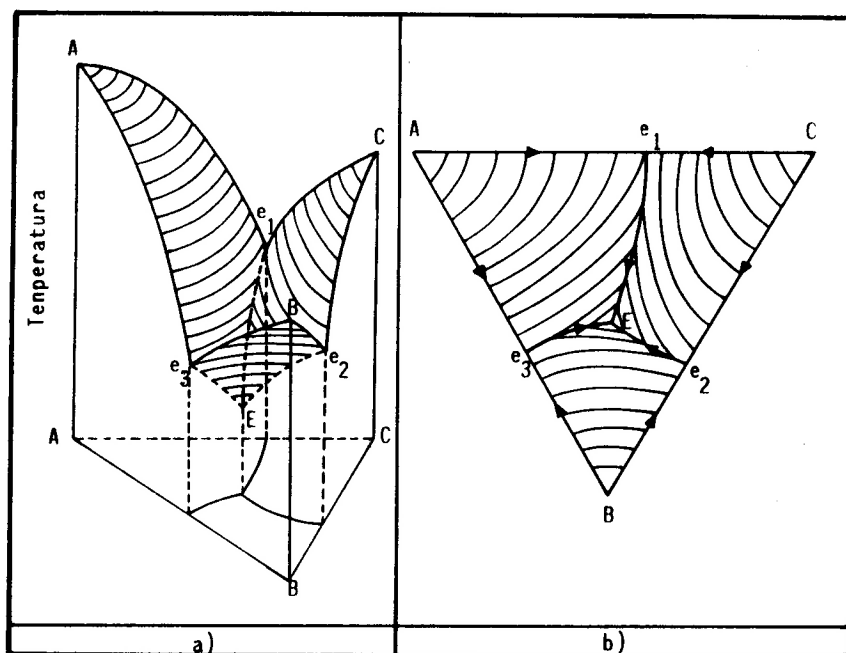


13.24.Irudia: Hiru likido-bikote partzialki nahaskorrak: a) temperatura altua; b) temperatura baxua.

13.10.- SOLIDO/LIKIDO OREKA.

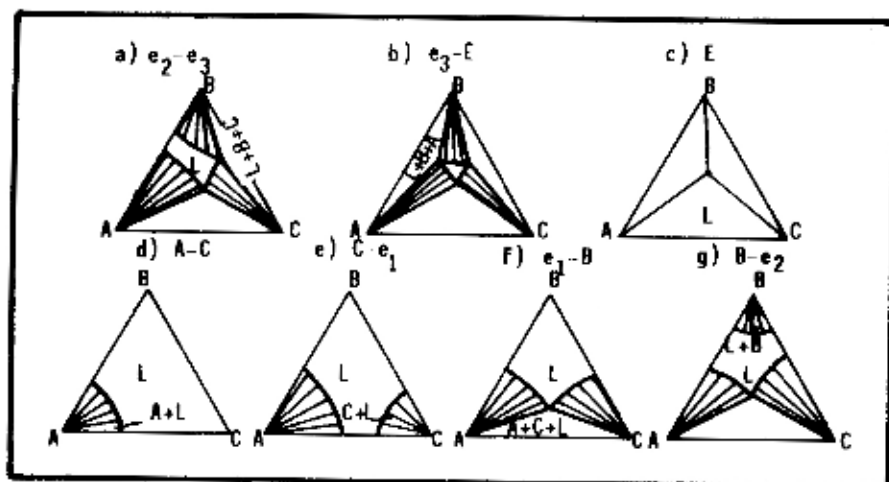
Solido/likido sistema hirutarren artean ditugun posibilitateetatik kasurik errazanari lotuko gatzazkio, hau da, A-B, B-C eta A-C konposatu bitarrak eutektiko sinpleak direnean. Honela sistema bat 13.26a. irudian ikus dezakegu. Prismaren altura T da. Osagai puruen fusio-puntuak A, B eta C puntuak dira. e_1 puntua A eta C osagaien eutektikoa da, e_2 puntua B eta C-rena eta e_3 A eta B sistema-rena. E puntuan, bertan hiru fase solidoak eta fase likidoa orekan daude, likidoa izan daitekeen temperaturik baxuena da eta puntu eutektiko hirutarra da.

Sistema espaziala ez erabiltze arren proiektzioak egin daitezke. 13.26b. irudian isotermaok proiektatu dira. Geziek temperatura jaisten den norabidea ematen dute.



13.26. Irudia: Sistema eutektiko hirutarra.

13.27. irudian zenbait isoterma egin dira zera suposatuz: $A > C > e_1 > B > e_2 > e_3 > E$. A eta C-ren artean dagoen isoterma a da, b, C-ren eta e_1 -ren artean dagoena da, etabar. Erpinetatik abiatzen diren marraz konjuntzio-marraz dira. Irudian A-k A solidoa adierazten du. B-k B solidoa eta C-k C solidoa; disoluzio likidoa L-ren bidez



13.27. Irudia: 13.26. irudiko sistemaren isoterminoak.

adierazten da. C irudia likido batez eta bi solidoz irudikatutako disoluzio likidoa da.

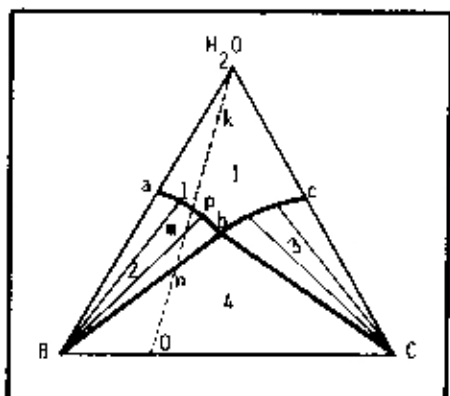
13.11.- BI GATZEK ETA URAK SORTUTAKO SISTEMAK.

Solido/likido orekaren azterketan, oso garrantzizkoa da bi gatzek, ioi amankomuna dutenak, eta uraren sistema aztertzea. Oreka mota asko izan daitezke guk modu hontan sailkatua ditugunak:

- I Mota. Osagai puruen kristalizazioa.
- II Mota. Osagai bitarren formazioa.
- III Mota. Hidratoen formazioa.
- IV Mota. Konposatu hirutarren formazioa.

13.11.1.- OSAGAI PURUEN KRISTALIZAZIOA.

Honelako sistemen diagrama isotermikoa 13.28. irudian dugu. B eta C gatz solidoak dira eta A ura. Honelako sistema bat $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sistema, 30°C -tan, da. a puntuak B-ren disolbagarritasuna, C ez dagoenean, ematen digu. B eta a-ren artean dagoen edozein puntu bi fasetan banatzen da, bata B solidoz osatuta



13.28. Irudia: Bi gatz eta ura.

eta bestea **a** kontzentrazioko disoluzio aseaz. **B**-ren disoluzio aseari **C** erantsiz gero, gatzaren disolbagarritasuna aldatu egiten da **ab** marran zehar abiatzen dela.

Era berean, **c-k** **C**-ren disolbagarritasuna ematen du eta **B** erantsiz gero disolbagarritasuna txikiagoa egiten da **cb** marran zehar abiatuz. **cb** kurba **C**-ren asetasun-kurba da eta **B** eransterakoan

C-ren disolbagarritasuna nola aldatzen den esaten du. Beste honenbeste esan daiteke **ab** kurbaz. Kurba biak **b** puntuan elkartzten dira eta bertan bi disoluzio ase, **B** osagaian eta **C**-n hurrenez hurren ditugu, puntu horretan hiru fase daude, **B** solidoa, **C** solidoa eta **b** konposizioko disoluzio ase. Beraz, $F=0$ eta T eta p finkatzen baditugu kontzentrazioa era finkatuta geratuko zaigu. 13-2. taulan egonkortasun-alderdiak eta askatasun-mailak ematen dira, T eta p konstanteak suposatuz.

13.2. TAULA

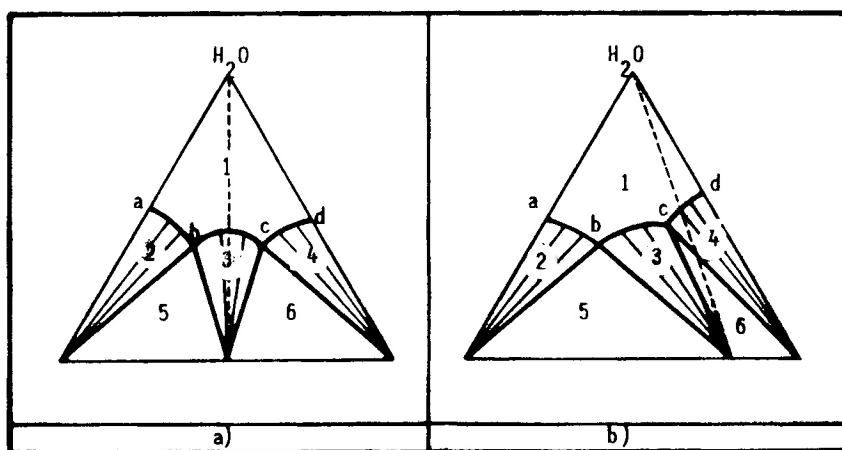
Alderdia	Sistema	Askatasun-mailak
1	Disoluzio asegabea	2
2	B + disoluzio ase	1
3	C + disoluzio ase	1
4	B + C + b disoluzio ase	0

Eman dezagun **k** konposizioko disoluzio ez-asea dugula eta lurrindu egiten dugula T konstantean. Kontzentratu ahala, sistema **k** l marran zehar abiatuko da. Aipatutako marran, bi gatzaren erlazioa berdina da. **l** puntura iristerakoan disoluzioa **B** osagaian ase dago eta kristaltzen hasten da berau. **m** puntura iristerakoan, sistemak **B** so-

lidoa eta p konposizioko disoluzio asean izango ditu. Konposizioak $mp/$ $/mB$ erlazioa beteko du. Ur gehiago lurrintzen den neurrian, B gatz gehiago kristalduko da eta disoluzio asearen konposizioa pb marran zehar higituko da. Kontzentrazioa n puntuan b izango da, gatz biak asetuta izango dira eta C gatzak kristaltzen hasiko da. Hortik aurrera gatz biak batera kristalduko dira eta disoluzioak lehengo b balihoa mantenduko du. Ura guztiz lurrinduta izango da o puntuan eta nahastean bi gatz solidoak geratuko dira. B osagaiaren oC parte izango ditugu eta oB parte C -renak.

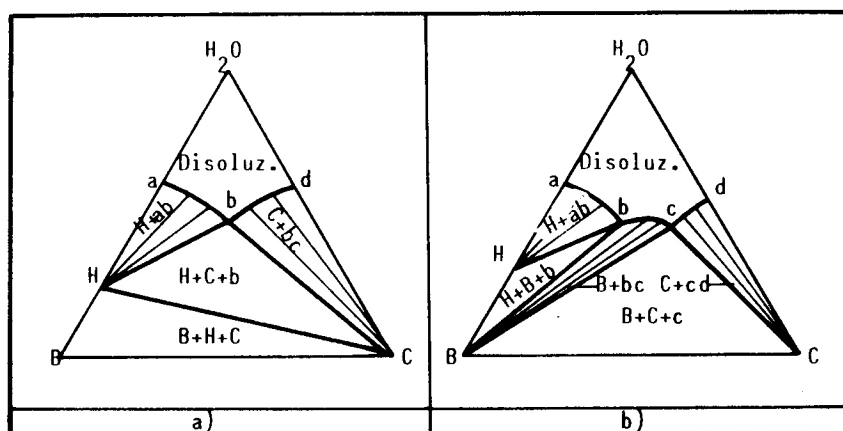
13.11.2.- KONPOSATU BITARREN FORMAZIOA.

Batzutan gatzak konbinatu egiten dira $B_n C_n$ formulako gatz bikoitzak emateko. Gatz bikoitza BC marran egongo da eta 13.29 irudian D puntuaren bidez adierazita dago. Fase solido berria, gatz bikoitzarena, sortzen denez gero asetasun-kurba berri batek sortu beharko du. Bi sistema-motak 13.29.irudian ikus daitezke.



13.29. Irudia: Konposatu bitarren eraketa: a) asetasun kongruenteduna
b) asetasun inkongruenteduna

Diagrama bietan, ab B -ren disolbagarritasun-kurba, bc delakoa D konposatuarena eta cd kurba C gatzarena. Alderdi bakoitzak adierazten duena eta bere askatasun-mailak 13-3. taulan ikus daitezke. Uraren erpinetik D -raino marra eginez gero, bi partetan zatituta geratu da a diagrama.



13.30. Irudia: Hidrato-formazioa:

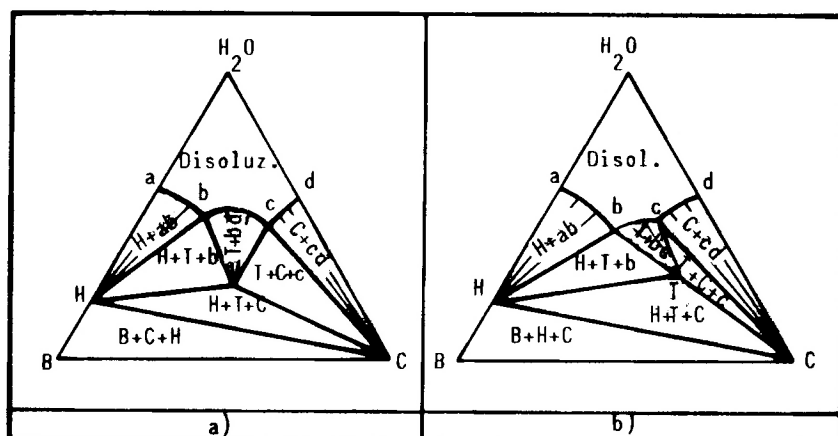
- a) bigarren gatzak ez du hidratoa deshidratatzen
- b) bigarren gatzak hidratoa deshidratatzen du.

Gatz bikoitzaren ur-egonkortasuna **BC** marran dagoen lekuaren arabera desberdina izango da eta bi kasu ageri dira, 13.29. irudiko **a** eta **b** diagrametan ikus daitezkeenak. Lehenengo kasuan **D-H₂O** marra eta **bc** makurra elkartu egiten dira; bigarrenean berriz ez. **a** kasuan ura botaz gatz bikoitzaren disoluzio egonkorak lor daitezke eta konposatuak asetasun kongruentea duela esan ohi da. **b** kasuan ezin da **D** gatzaren ur-disoluzioak prestatu **D** gatzari ura botatzerakoan gatzak deskonposatu egiten da. Honela gertatzen diren gatzek asetasun ez-kongruentea dutela esaten da. Disoluzioari buruz esandena lurrintzeaz era esan daiteke.

a kasuko sistemak: $\text{H}_2\text{O}/\text{AgNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 30°C -tan suposatzen den gatz bikoitza $\text{AgNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ izanik; $\text{H}_2\text{O}/\text{AgNO}_3/\text{KNO}_3$ sistema, 30°C -tan, **b** kasuko adibidea dugu eta gatz bikoitz hau: $\text{AgNO}_3/\text{KNO}_3$.

13.11.3.- HIDRATOEN FORMAZIOA.

Konposatua uraren eta gatzaren bitartez eratzen bada, hidratoa uraren aldean azalduko da. 13.30. irudian hidratoaren bi osagaiak **B** eta **H₂O** dira eta bere konposizioa nahitaez **B-H₂O** marran egongo da. **a** puntuak hidratoaren ur-disolbagarritasuna markatzen du eta **ab** marrak **C** gehitzerakoan disolbagarritasuna nola aldatzen den adierazten du. Azaltzen diren faseak irudian ikus daitezke. Letra maiuskulek fase solidoak adierazten dituzte eta minuskulek disoluzio aseak.



13.31. Irudia: Konposatu hirutarren formazioa:

- a) asetasun kongruenteduna
- b) asetasun inkongruenteduna.

a kasuan, hidratoa egonkorra da edozein C-ren kantitatea izanik ere. Zenbait kasutan C botatzeak hidratoaren hidratazioa ekar dezake. Ondorio gisa $H_2O/Na_2SO_4/NaCl$ sistema, $15^\circ C$ -tan a modura konportatzen da. $25^\circ C$ -tan, berriz, b modura.

13.11.4.- KONPOSATU HIRUTARREN FORMAZIOA.

Orain arte konposatu bitarrak azaltzen direnen kasuak ikusi ditugu. H hidratoaren gain, T konposatu hirutarra ere azaltzen denean 13.32.irudiko diagramak lor daitezke. a kasuan konposatua kongruenteki asetzen da. $Na_2SO_4/Al_2(SO_4)_3/H_2O$ sistema, $25^\circ C$ -tan da honelako kasua. b kasuan, berriz, $MgSO_4/Na_2SO_4/H_2O$ sistema dugu; konposatua inkongrueteki asetzen da hemen.

ARIKETAK.

13.1.- Toluenoak eta bentzenoak osatutako disoluzioen jokamoldea idealtzat jo daiteke. 300 K-tan p_0 (bentzeno) = 103,01 mm Hg eta p_0 (tolueno) = 32,06 mm Hg badira, kalkulatu:

a) Toluenozko 0,6 frakzio molarra dueneko disoluzioaren lur^{ri}n-presioa.

b) Kasu berean lur^{ri}naren toluenozko frakzio molarra.

13.2.- A eta B substantziek disoluzio idealak osatzen dituzte. A eta B puruen lur^{ri}n-presioak 300 mm Hg eta 100 mm Hg dira hurrenez hurren. 50°C-tan disoluzioak orekan duen lur^{ri}naren A-ren frakzio molarra 0,5 da. Kalkulatu disoluzioaren konposizioa eta lur^{ri}n-presio osoa.

13.3.- Henry-ren legearen konstantea argonarentzat uretan $2,17 \cdot 10^4$ atm da 0°C-tan eta $3,97 \cdot 10^4$ atm 30°C-tan. Kalkulatu argonaren disoluzio-bero estandarda.

13.4.- Bunsen-en absortzio-koefizientea honela definitzen da: Presio-eta temperatur-baldintza normaletan likido mililitro batek disolbatzen dituen gas-mililitroak, gasaren presio partziala 1 atm izanik. Nitrogeno eta oxigenoaren uretako Bunsen-en absortzio-koefizienteak 0,0143 eta 0,0283 dira hurrenez hurren. Aireak 80% N_2 -z eta 20% O_2 -z osaturik dagoela suposatuz, zenbat mililitro aire disolbatuko dira 100 ml H_2O -tan 1 atm-tan? Zenbat 10 atm-tan? Zein da disolbatutako gasaren N_2/O_2 erlazioa?.

Ur-lur^{ri}nik ez dagoela suposatu.

13.5.- Disoluzio bitar ideal baten lur^{ri}naren konposizioa likidoaren konposizioaz mugatuta dator. x_1 eta y_1 , 1-en frakzio molarra badira likidoan eta lur^{ri}nean, x_1 -en zein baliorako da $y_1 - x_1$ maximo? Zein da konposizio honen presioa?

13.6.- 250 ml-tako botela bat urak CO_2 dauka 2 atm eta 25°C -tan. CO_2 -aren Bunsen-en koefizientea 0,76 bada, zein da, baldintza normaletan, urak disolbatzen duen CO_2 -zko kantitatea?

13.7.- Zenbait sistema ez-ideal $p_1 = x_1^a p_1^0$ eta $p_2 = x_2^a p_2^0$ ekuazioen bidez adieraz daitezke. Frogatu $a > 1$ bada presio osoak minimoa duela eta $a < 1$ denean maximoa.

13.8.- Tolueno eta bentzenozko nahaste likido batek 1 mol tolueno eta 1 mol bentzeno dauzka. 300 K-tan nahastearen gaineko presioa jaisten bada,

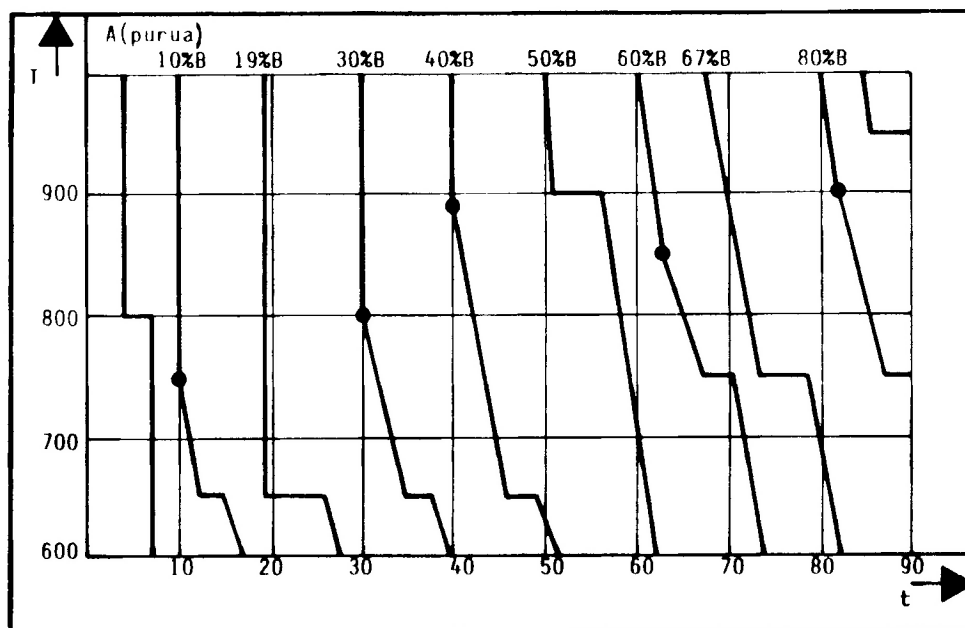
- Zein presiotan agertuko da lurrina?
- Zein da beronen konposizioa?
- Presioa jaisten jarraitzen bada, noiz desagertuko da likidoa?
- Zein da likidozko azken frakzioaren konposizioa?
- Nahastearen mol bat lurrintzean zeintzu dira likidoaren eta lurrinaren konposizioa eta presioa?

13.9.- Antimonioa eta urrea egoera likidoan guztiz nahaskorrak dira, egoera solidoan, aitzitik, guztiz nahastezinak dira. 630°C eta 1060°C -tan urtzen dira hurrenez hurren eta AuSb_2 eratzen dute 800°C -tan inkongruenteki urtzen dena. Marraztu fase-diagrama.

13.10.- Beheko taulan Sn/Mg sistemarentzat (guztiz disolbagarria egoera likidoan, eta disolbaezina solidoan) hozte-kurben zenbakizko adierazpena ematen da. Marraztu fase-diagrama, alderdi bakoitzean eratzen diren faseak eta sortzen diren konposatuak adieraziz.

Mg mol %	malda-aldaketazko temperatura	maila- temperatura
0	—	250
10	—	200
40	600	200
67	—	800
80	610	580
90	610	580
100	—	650

13.11.- Behean ematen diren hozte-kurben arabera, marraztu fase-dia_grama.



14.- DISOLUZIO ERREALAK

- 14.1.- AKTIBITATE-KOEFIZIENTEA.
- 14.2.- AKTIBITATE-KOEFIZIENTEA, RAOULT-EN ETA HENRY-REN LEGEEN AURREAN.
- 14.3.- AKTIBITATE-KOEFIZIENTEAK MOLARITATEEI ETA MOLALITATEEI LOTUAK.
- 14.4.- AKTIBITATEA.
- 14.5.- EXZESO-FUNTZIOAK.
- 14.6.- AKTIBITATE-KOEFIZIENTEAREN ALDAKUNTZA TEMPERATURAREKIN ETA PRESIOAREKIN.
- 14.7.- AKTIBITATE-KOEFIZIENTEEN DETERMINAZIOA.
- 14.8.- OREKA-KONSTANTEA DISOLUZIOETAN.

14.1.- **AKTIBITATE-KOEFIZIENTEA.**

Orain arte emandako eztabaida matematikoan disoluzio idealei lotu gatzaizkio bakarrik. Bertan potentzial kimikoa honelaxe ematen genuen:

$$\mu_i = \mu_i^*(T,p) + RT \ln x_i \quad (14.1)$$

Expresio horren bidez disoluzio idealen propietateak kalkulatuta dira. Konportamendu idealetik urrun dauden sistementzat (14.1) expresioak ez du balio. Hala ere, sistema errealentzat komeni da expresio hori mantentzea, zeren sistema idealentzat egindako tratamenduaren antzerakoa izango bait da.

Horretarako (14.1) ekuazioa modu honetara idatz daiteke:

$$\mu_i = \mu_i^*(T,p) + RT \ln x_i \gamma_i \quad (14.2)$$

Expresio horren bidez **aktibitate koefizientea**, γ_i , definitu da. Eta modu horretan expresioak sistema errealentzat ere balio deza ke. Baina nola μ_i guztiz definituta ez dagoen, γ_i ere ez da zeharo definituta geratu. Sistema errealeen konportamendua ideala egiten da, i osagaiaren zatiki molarra, $x_i \rightarrow 1$ egiten denean (Raoult-en legea), edo beste modura $x_i \rightarrow 0$ dugunean (Henry-ren legea). Horrela bada γ_i -ren balioa mugatzeko bi modu izango dira:

a) Erreferentziazko sistema simetrikoa.

Disoluzioaren konposagaien zatiki molarrek 1etik zeroraino alda daitezkeenean sistema hau erabil daiteke. Bentzeno/hexano sistema izan daiteke horretariko bat. Kasu honetan

$$\mu_i = \mu_i^*(T,p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (14.3)$$

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ izango da } x_i \rightarrow 1 \text{ denean}$$

Logaritmoa zero izango da $x_i \rightarrow 1$ denean; ondorioz, μ_i^* , i osagai puruaren potentzial kimikoa izango da disoluzioaren T tenperaturan eta p presiopean.

b) Erreferentziazko sistema asimetrikoa.

Disolbatzailearen zatiki molarra batetik zeroraino alda daitekeenean erabili ohi da sistema asimetrikoa; beste osagaien zatiki molarrek ez dute, fase aldakuntzarik izan gabe, ahalmen hori. Gatzaren ur-disoluzioa izan daiteke adibidea. Disolbatzailearen, hau da uraren, zatiki molarra batetik zeroraino joan daiteke; ez, ordea, gatzarena. Gatza botatakoan, neurri batetik pasatuz gero, bi fase era daitezke. Kasu hauetan disolbatzaileaz eta solutuaz berba egin dezakegu eta 1 azpiindizea lehendabizikoarentzat erabiltzeko dugu.

Aktibitate-koefizienteak ondoko era honetara definitzen dira sistema honetan:

Disolbatzailearentzat

$$\mu_1 = \mu_1^*(T, p) + RT \ln \gamma_1 x_1$$

eta $\gamma_1 \rightarrow 1$ izango da, $x_1 \rightarrow 1$ denean

Solutuentzat:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i \quad (14.4)$$

eta $\gamma_i \rightarrow 1$ izango da, $x_i \rightarrow 0$ denean

Disolbatzailearentzat, ikusten denez, sistema simetrikoa erabili da. Solutuentzat, berriz, diluzio infinitutan defini dira aktibitate-koefizienteak. Kasu honetan, μ_i^* ez da osagai puruaren potentzial kimikoa, baizik eta $x_i = 1$ duen disoluzio hipotetiko baten potentzial kimikoa izango litzateke.

14.2.- **AKTIBITATE-KOEFIZIENTEA. RAOULT-EN ETA HENRY-REN LEGEEN AURREAN.**

Eman dezagun disoluzio erreal bat bere lurrinarekin orekan dagoela:

$$\mu_{lik} = \mu_{lu}$$

$$\mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (14.5)$$

Lurrina erreala dela suposatuz gero, p_i -ren ordez, f_i , iheskortasuna jartzea nahikoa litzateke. (14.5) expresioa, honelaxe idatz daiteke:

$$p_i = K_i \gamma_i x_i \quad (14.6)$$

$$K_i = \exp \left\{ \frac{[\mu_i^*(T, p) - \mu_i^0(T)]}{RT} \right\} \quad \text{izanik} \quad (14.7)$$

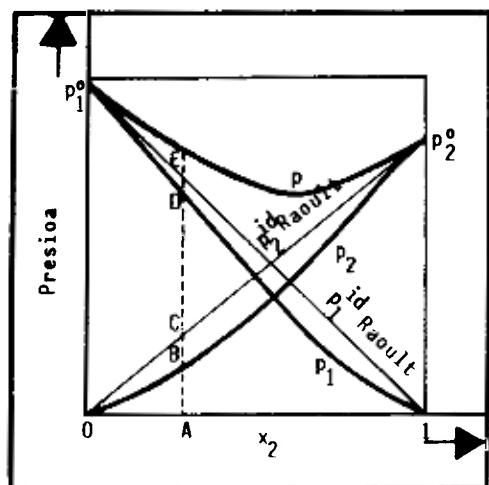
Ikusten denez, K_i tenperaturaren eta presioaren menpekoa da baina ez konposizioarena.

Sistema simetrikoaren kasuan $\gamma_i \rightarrow 1$ izango da $x_i \rightarrow 1$ denean. Beraz: $K_i = p_i^0$ hau da, i konposagai puruaren lurrin-presioa. (14.6) expresioa, beste era honetan geratuko da:

$$p_i = p_i^0 \gamma_i x_i \quad (14.8)$$

Eta γ_i unitatetik urruntzen denean disoluzio Raoult-en legearen arabera aldatzen dela esaten da. Garbiago ikus daiteke γ_i -ren esanahia 14.1.irudiaren bidez. Bertan kloroformo/azetona sistemaren lurrin-presioak ikus daitezke (14.8) expresiotik:

$$\gamma_i = \frac{p_i}{p_i^0 x_i} = \frac{p_i}{p_i^{id}} \quad (14.9)$$



14.1. Irudia: Erreferentzi sistema simetrikoa.

non $p_i^{id} = p_i^0 x_i$ presio partzial ideala bait da. Har dezagun 14.1 irudian, x konposizioko A puntua:

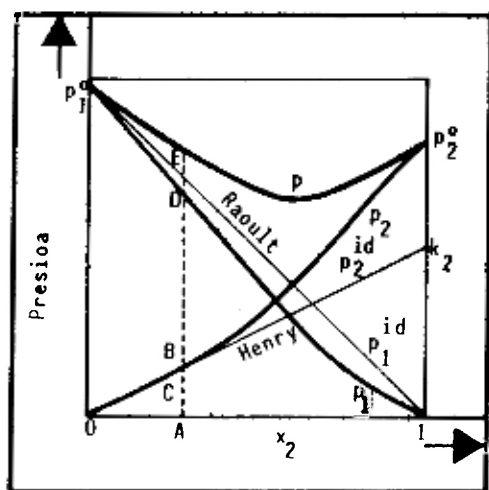
$$s_1 = \frac{AD}{AE} \quad s_2 = \frac{AB}{AC}$$

Sistema simetrikoaren arabera, solutuentzat $s_i \rightarrow 1$ izango da $x_i \rightarrow 0$ denean. Beraz, (14.6) ekuazioko K_i , $p_i - x_i$ kurbaren tangentea da diluzio infinitutan s_i zenbat eta gehiago urrundu unitatetik, hainbat gehiago desbideratuko da disoluzioa Henry-ren legetik.

14.2. Irudian 1 osagaia disolbatzailea da, 2a berriz, solutua. Lehenbizikoarentzat Raoult-en legea hartu da idealitate-kriterioztzat, eta bigarrenarentzat Henry-ren legea.

Beraz:

$$s_1 = \frac{AD}{AE} \quad \text{eta} \quad s_2 = \frac{AB}{AC}$$



14.2. Irudia: Erreferentzi sistema asimetricoa.

14.3.- AKTIBITATE-KOEFIZIENTEAK MOLARITATEEI ETA MOLALITATEEI LOTUAK.

Kontzentrazioa zatiki molar modura definituz, erreferentzia_z ko sistema asimetrikoaren arabera, aktibitate-koefizienteak ondoko modu honetara definitu dira:

Disolbatzailearentzat:

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln \gamma_1 x_1 \quad \text{eta } \gamma_1 \rightarrow 1 \text{ da, } x_1 \rightarrow 1 \text{ denean}$$

Solutuentzat: (14.10)

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i \quad \text{eta } \gamma_i \rightarrow 1 \text{ da, } x_i \rightarrow 0 \text{ denean}$$

Solutuaren kontzentrazioa, normalean, molaritatetan edo molalitatetan ematen da eta orduan aktibitate-koefizienteak ondoko era honetan definituko dira:

Disolbatzailearentzat:

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln \gamma_1 x_1 \quad \text{eta } \gamma_1 \rightarrow 1 \text{ da, } x_1 \rightarrow 1 \text{ denean}$$

Solutuentzat: (14.11)

$$\mu_i = \mu_i^{*(e)} + RT \ln \gamma_i^{(e)} e_i \quad \text{eta } \gamma_i \rightarrow 1 \text{ da, } e_i \rightarrow 0 \text{ denean}$$

e_i , i solutuaren molalitatea izanik. Kontzentrazioa molaritatean adieraziz gero, honako hau idatz genezake:

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln \gamma_1 x_1 \quad \text{eta } \gamma_1 \rightarrow 1 \text{ da, } x_1 \rightarrow 1 \text{ denean} \quad (14.12)$$

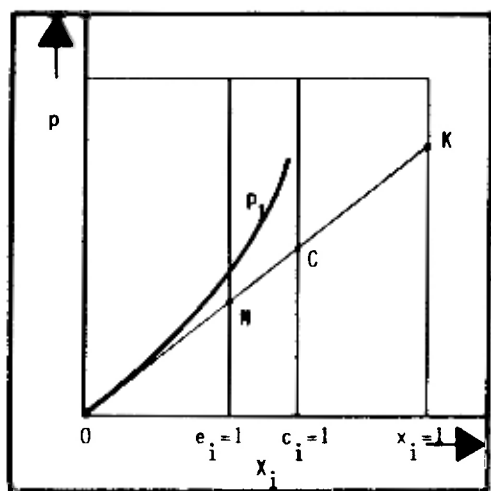
$$\mu_i = \mu_i^{*(c)} + RT \ln \gamma_i^{(c)} c_i \quad \text{eta } \gamma_i \rightarrow 1 \text{ da, } c_i \rightarrow 1 \text{ denean}$$

Zatiki molarrari lotutako aktibitate-koefizienteek, errazionalak esaten zaie, eta molalitatea edo molaritateari lotutakoei praktikoak.

Disolbatzailearen kasuan μ_1 beti berdina da.

Solutuen kasuan berriz $\lim_{i \rightarrow 1} \text{diluzio infinitutan, baina}$
 $s_i \neq s_i^{(e)} \neq s_i^{(c)}$ eta era berean $\mu_i \neq \mu_i^{*(e)} \neq \mu_i^{*(c)}$

x_i eta s_i bat direnean, μ_i^* delakoa μ_i izango da, hau da, solutuaren potentzial kimikoa diluzio infinitu hipotetiko idealean. Beste horrenbeste esan genezake $\mu_i^{*(e)}$ eta $\mu_i^{*(c)}$ balioez, eta hauek solutuaren potentzial kimikoak lirateke disoluzio ideal hipotetikoan non $e_i=1$ edo $c_i=1$ bait dira. Magnitude hauen esanahia errazago ikus daiteke 12.3.irudian, non i solutuaren presio partziala, zatiki molarraren funtzioan, bait da. M puntuak, zein molalitate-unitateari lotuta doan, disoluzio ideal hipotetikoa ematen du; baita ere potentzial kimikoa $\mu_i^{*(e)}$ C puntua molaritate-unitateari lotuta dago eta K zatiki molarren unitateari.



14.3. Irudia: OK zuzena Henry-ren legea da.

Aktibitate-koefizienteen eta potentzial kimiko estandarden artean dagoen erlazioa oso erraz atera daiteke. Magnitudeen erlazioak, zatiki molarren eskalan adibidez, honelaxe atera daiteke:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln s_i x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^{*(e)} + RT \ln s_i^{(e)}$$

Hortik:

$$RT \ln \left[\frac{s_i^{(e)} e_i}{s_i x_i} \right] = \mu_i^* - \mu_i^{*(e)} \quad (14.13)$$

Diluzio altutan $x_i = \frac{M_1 e_i}{1000}$, eta bai γ_i -k, bai $\gamma_i^{(e)}$ -k ba tera jotzen dute. Beraz:

$$\mu_i^* - \mu_i^{*(e)} = RT \ln \frac{1000}{M_1} \quad (14.14)$$

Modu honetara μ_i^* eta $\mu_i^{*(e)}$ -ren arteko erlazioa lortu dugu. Bi erlazioak, (14.13) eta (14.14), berdinduz:

$$RT \ln \left[\frac{\gamma_i^{(e)} e_i}{\gamma_i x_i} \right] = RT \ln \left[\frac{1000}{M_1} \right] \quad (14.15)$$

eta hortik:

$$\frac{\gamma_i^{(e)}}{\gamma_i} = \frac{1000 x_i}{M_1 e_i} \quad (14.16)$$

zeinek ematen duen γ_i eta $\gamma_i^{(e)}$ arteko erlazioa.

Modu berean γ_i eta $\gamma_i^{(c)}$, eta $\gamma_i^{(c)}$ eta $\gamma_i^{(e)}$ arteko erlazioak lor daitezke.

14.4.- **AKTIBITATEA.**

Aktibitate-koefizientearen eta zatiki molarraren arteko biderkadurari aktibitatea deritzo

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (14.17)$$

Molaritate- edo molalitate-eskaletan beste horrenbeste egin daiteke:

$$a_i^{(e)} = \gamma_i^{(e)} e_i \quad (14.18)$$

eta

$$a_i^{(c)} = \gamma_i^{(c)} e_i \quad (14.19)$$

non:

$$a_i \neq a_i^{(e)} \neq a_i^{(c)} \text{ bait dira.}$$

14.5.- EXZESO-FUNTZIOAK.

Jadanik ikusia dugu zer diren nahaste-funtzioak disoluzio idealen kasuan. Gauza bera eginez gero, disoluzio errealen kasuan honako hau dugu:

$$G^+ = RT \sum x_i \ln \xi_i x_i \quad (14.20)$$

zeinek nahaste errealen energia aske molarra adierazten bait du.

Exzesofuntzioa honelaxe definitzen da: nahaste errealen eta nahaste idealaren funtzioaren kendura.

Honela, X funtzioa suposatuz:

$$X^E = X^+ - X^{+,id} \quad (14.21)$$

non E indizeak exzesoa esan nahi bait du. Exzesofuntzioak zenbat handiagoa edo txikiagoa den funtzio hori disoluzio batean disoluzio idealean baino adierazten du. Honela:

$$G^E = RT \sum x_i \ln \xi_i \quad (14.22)$$

$$S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right) = -R \sum x_i \ln \xi_i - RT \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \xi_i}{\partial T} \right) \quad (14.23)$$

$$H^E = -T^2 \left[\frac{\partial (G^E/T)}{\partial T} \right] = -RT^2 \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \xi_i}{\partial T} \right) \quad (14.24)$$

$$V^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial p} \right) = RT \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \xi_i}{\partial p} \right) \quad (14.25)$$

eta modu honetara definitzen dira beste funtzio guztiak. Exzesomagnitudeak oso lotuta daude neurri-experimentalekin:

G^E lurrin-presioak neurtuz atera daiteke;

H^E nahaste-beroa da;

S^E honelaxe definitzen da: $S^E = (H^E - G^E)/T$

V^E nahastearen bolumena da.

Bi modu daude beraz, orain ikusi dugun bezalaxe, konportamendu idealetik desbideraketa adierazteko: exzesofuntzioak eta aktibitate-koefizienteak.

14.6.- **AKTIBITATE-KOEFIZIENTEAREN ALDAKUNTZA TENPERATURAREKIN ETA PRESIOAREKIN.**

Lehenago ikusitako (14.2) ekuazioa honelaxe ere idatz daiteke:

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i^*}{T} + R \ln \phi_i + R \ln x_i \quad (14.26)$$

Tenperaturarekiko deribatuz gero:

$$\left[\frac{\partial (\mu_i/T)}{\partial T} \right] = \left[\frac{\partial (\mu_i^*/T)}{\partial T} \right] + R \left(\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial T} \right) \quad (14.27)$$

$$-\frac{H_i}{T^2} = \left[\frac{\partial (\mu_i^*/T)}{\partial T} \right] + R \left(\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial T} \right) \quad (14.28)$$

H_i i osagaiaren entalpia molar partziala izanik.

Ikus dezagun zein den $\left[\frac{\partial (\mu_i^*/T)}{\partial T} \right]$ delakoaren balioa, eta horretarako ikusi beharra dago zein baldintzatan egiten den $\phi_i \rightarrow 1$.

Hau dela eta ondoko hau lortuko da:

$$\left[\frac{\partial (\mu_i^*/T)}{\partial T} \right] = -\frac{H_i^0}{T^2}, \text{ baldin } \phi_i \rightarrow 1 \text{ bada, } x_i \rightarrow 1 \text{ denean} \quad (14.29)$$

$$\left[\frac{\partial (\mu_i^*/T)}{\partial T} \right] = -\frac{H_i^\infty}{T^2}, \text{ baldin } \phi_i \rightarrow 1 \text{ bada, } x_i \rightarrow 0 \text{ denean} \quad (14.30)$$

non H_i^o i osagai puruaren entalpia molarra bait da, eta H_i^∞ osagaia-
ren entalpia molar partziala diluzio infinitutan. Balio hauek (14.27)
ekuazioan ordezkatzuz gero:

$$\left(\frac{\partial \ln s_i}{\partial T} \right) = \frac{H_i^o - H_i}{RT^2} \text{ baldin } s_i \rightarrow 1, x_i \rightarrow 1 \text{ denean} \quad (14.31)$$

$$\left(\frac{\partial \ln s_i}{\partial T} \right) = \frac{H_i^\infty - H_i}{RT^2} \text{ baldin } s_i \rightarrow 1, x_i \rightarrow 0 \text{ denean} \quad (14.32)$$

Era berean haxe frogatzen daiteke:

$$\left[\frac{\partial (\mu_i^{*(e)} / T)}{\partial T} \right] = - \frac{H_i^\infty}{T} \quad (14.33)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \mu_i^{*(e)}}{\partial T} \right) = \frac{H_i^\infty - H_i}{RT^2} \text{ baldin } s_i \rightarrow 1, e_i \rightarrow 0 \text{ denean} \quad (14.34)$$

Ikusten denez, aktibitate-koefiziente guztiak temperaturaren
funtzioak dira.

Aktibitate-koefizientearen aldakuntza presioarekin ondoko
hau da:

$$\left(\frac{\partial \ln s_i}{\partial p} \right) = \frac{\bar{V}_i - \bar{V}_i^o}{RT} \text{ baldin } s_i \rightarrow 1, x_i \rightarrow 1 \text{ denean} \quad (14.35)$$

$$\left(\frac{\partial \ln s_i}{\partial p} \right) = \frac{\bar{V}_i - \bar{V}_i^\infty}{RT} \text{ baldin } s_i \rightarrow 1, x_i \rightarrow 0 \text{ denean} \quad (14.36)$$

non $\bar{V}_i$, i osagarriaren bolumen molar partziala, $\bar{V}_i^o$, i konposagai pu-
ruaren bolumen molarra eta $\bar{V}_i^\infty$ bolumen molarra diluzio infinitutan
bait dira. Kendura hauek, $(\bar{V}_i - \bar{V}_i^o)$ eta $(\bar{V}_i - \bar{V}_i^\infty)$ oso txikiak dira; beraz,
aktibitate-koefizientea oso gutxi aldatzen da presioarekin.

14.7.- **AKTIBITATE-KOEFIZIENTEEN DETERMINAZIOA.**

Banatze-koefizienteen eta propietate koligatiboen kalkuluan erabilitako formulak disoluzio errealeentzat ere aplikatu daitezke. Beraie tan x_i -ren ordez $\gamma_i x_i$ jarriko dugu eta honela aktibitate-koefizienteak kalkulatu ahal izango ditugu.

a) Banatze-koefizientea.

Solutuaren banaketa α eta β disolbatzaileen artean ondoko formula honen arabera laburtuko dugu:

$$K_x = \frac{x_\alpha \gamma_\alpha}{x_\beta \gamma_\beta} \quad (14.37)$$

Hemen aktibitate-koefizienteen balioak kalkulatzeko, baten balioa gutxienez jakin beharra dago.

b) Lurrin-presioak.

Konposizio-tarte osoan bi osagaiak likidoak badira aktibitate-koefizienteak, erreferentziako sistema simetrikoa edo berdina, Raoult-en legea erabiliz kalkulatu daitezke. Osagai baten lurrin-presioa dakigunez honako hau da:

$$p_i = p_i^0 \gamma_i x_i \quad (14.38)$$

Konposizioak nahi den erara ezin alda daitezkeenean, orduan disolbatzailearen eta solutuaren aktibitate-koefizienteak kalkulatzeko, erreferentziako bi sistemak erabili behar dira. Disolbatzailearentzat (14.38) ekuazioa eta solutuentzat beste hau:

$$p_i = K_i \gamma_i x_i \quad (14.39)$$

K_i honelaxe kalkulatu daiteke: p_i/x_i extrapolatuz diluzio infinitutara.

e) Ebulioskopia.

12.gaian ikusitako zenbait arrazonamenduren arabera ondoko ekuazio hau lor daiteke:

$$\ln \gamma_i x_i = \frac{\Delta H_{lu}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \quad (14.40)$$

Honen bidez disolbatzailearen aktibitate-koefizientea kalkulatu daiteke.

d) Krioskopia.

Potentzial kimikoarentzat (14.2) ekuazioa erabiliz, eta 12.gaian ikusitako argudioak suposatuz ondoko espresio honetara joan gaitezke:

$$\ln \gamma_i x_i = \frac{\Delta H_u}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (14.41)$$

Expresio honen bidez, izozte-puntuaren beherakadak neurtuz, disolbatzailearen aktibitate-koefizientea kalkulatu dezakegu.

e) Presio osmotikoa.

Disoluzio errealeko baten presio osmotikoa honako hau da:

$$\pi = - \frac{RT}{V} \ln \gamma_i x_i \quad (14.42)$$

Lehen bezala aktibitate-koefizientea disolbatzaileari lotuta dago.

14.8.- **OREKA-KONSTANTEA DISOLUZIOETAN.**

Oreka kimikoaren baldintza, dakigunez, ondoko hau da:

$$\sum v_i \mu_i = 0 \quad (14.43)$$

Ekuazio hau guztiz orokorra da eta edozein erreakziori aplika dakioke. Oreka-konstantearen egitura, konposizioarekin potentzial kimikoa nola aldatzen den formaren arabera da.

Disoluzioetan dihardugunean, egokiagoa da oreka-konstantea likido faseko kontzentrazioen funtzioan jartzea. Horretarako lortuta ditugu jadanik zenbait potentzial kimikoren espresioak. Gehiegi ez luzatzearren, ekuazioak sistema errealeantzat aterako ditugu. Disoluzio idealentzat aktibitate-koefizientea unitatea egin besterik ez dugu. Horrela bada disoluzioan dauden osagaien potentzial kimikoak honako hauek izanen dira:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln s_i x_i \quad (14.44)$$

(14.43) ekuazioan ordezkatzuz:

$$\sum v_i \mu_i^* + RT \sum v_i \ln s_i x_i = 0 \quad (14.45)$$

$$\sum v_i \mu_i^* = -RT \ln \left[\prod_i (s_i x_i)^{v_i} \right] \quad (14.46)$$

$$\Delta G_x^* = -RT \ln K_x \quad (14.47)$$

non:

$$K_x = \prod_i (s_i x_i)^{v_i} \quad (14.48)$$

eta

$$\Delta G_x^* = \sum v_i \mu_i^* \quad \text{bait dira} \quad (14.49)$$

Konposizioa eta aktibitate-koefizientea mol.litro^{-1} adierazten badira

$$\mu_i = \mu_i^{*(c)} + RT \ln s_i^{(c)} c_i \quad (14.50)$$

eta modu antzerako batez:

$$\Delta G_c^* = -RT \ln K_c \quad (14.51)$$

$$K_c = \prod_i (s_i^{(c)} c_i)^{v_i} \quad (14.52)$$

Eta molalitateekin beste horrenbeste eginez:

$$\mu_i = \mu_i^*(e) + RT \ln s_i^{(e)} e_i \quad (14.53)$$

non:
$$\Delta G_e^* = -RT \ln K_e \quad (14.54)$$

$$K_e = \prod_i (s_i^{(e)} e_i)^{v_i} \text{ bait dira} \quad (14.55)$$

Jadanik ikusia dugu nola kalkula daiteke aktibitate-koefizienteen erlazioa; erraz froga daiteke:

$$s_i^{(c)} c_i = (s_i^{(e)} e_i) \rho_1 \quad (14.56)$$

ρ_1 disolbatzailearen dentsitatea izanik. (14.52) ekuazioan ordezkatzuz

$$\begin{aligned} K_c &= \prod_i (\rho_1 s_i^{(e)} e_i)^{v_i} \\ K_c &= \rho_1^{\sum v_i} K_e \\ K_c &= \rho_1^{\Delta v} K_e \end{aligned} \quad (14.56)$$

Expresio honek bi oreka-konstanteak erlazionatzen ditu.

Ur disoluzioetan $\rho_1 \approx 1$ da eta $\rho_1^{\Delta v} \approx 1$, beraz konstante biak ia berdinak dira.

Ikusia dugu μ_i^* , $\mu_i^{*(e)}$ eta $\mu_i^{*(c)}$ direlakoan esanahia. Estandar egoeran likidoa purua da μ_i^* delakoarentzat, unitate kontzentrazioko disoluzio hipotetikoa $\mu_i^{*(c)}$ delakoarentzat, eta molalitate unitateko disoluzio hipotetikoa $\mu_i^{*(e)}$ delakoarentzat.

15.- ELEKTROLITOEN DISOLUZIOAK.

15.1.- AKTIBITATEAK ETA AKTIBITATE-KOEFIZIENTEAK.

15.2.- BATEZBESTEKO AKTIBITATE-KOEFIZIENTE IONIKOEN DETERMINAZIOA.

15.3.- INDAR IONIKOA.

15.4.- DEBYE-HÜCKEL-EN TEORIA.

15.5.- κ -REN ESANAHIA.

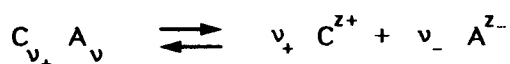
Elektrolito-disoluzioak partikula kargatuen bidez, korrante elektrikoa daroate. Ioi positiboak katodo aldera mugitzen direlako katioi deritze eta ioi negatiboak anodora jotzen dutelako anioi. Elektrolitoak bitan sailka daitezke: elektrolito sendoak, ioietan guztiz disoziatuta daudenak eta elektrolito ahulak azido azetikoak, amoniakoak edo merkurio(II) kloruroa bezala, partzialki disoziatuta daudenak. Elektrolito sendoen adibide bat HCl -a izan daiteke. Elektrolito sendoen kasuan disoluziotan ioiak daude bakarrik; elektrolito ahulen kasuan, berriz, molekulen eta ioien artean oreka dago. Elektrolitoan, karga badaude ere, ematen dituzten disoluzioak guztiz neutroak dira; honek karga positiboaren eta negatiboaren kopuruak berdinak direla esan nahi du.

15.1.- **AKTIBITATEAK ETA AKTIBITATE-KOEFIZIENTEAK.**

Aktibitateen edo aktibitate-koefizienteen definizioak elektrolitoen kasuan ez dira ez-elektrolitoen disoluzioetan bezain errazak. Nekeztasuna ondorengoan datza: disoziatu gabeko molekulekin batera, elektrolitoetan, ioi kargatuak ere badaude eta neutralitate-baldintzen eraginez ioi baten kontzentrazioa ezin da aldatu beste ioiarena aldatu gabe. Horrela bada ioi positiboaren eta negatiboaren efektuak ezin bereiztu daitezkeelako ioi bakoitzaren aktibitateak ere ezin dira bereiztu.

Hala ere, ioien eragina bereiztu ezin bada, Termodinamika ren ikuspegitik egokia eta zuzena da ioien aktibitateak eta aktibitate-koefizienteak definitzea.

Eman dezagun $C_{v+} A_{v-}$ elektrolitoa zein ondoko modu honetara disoziatzen bait da:



ioien kopuru totala honako hau da:

$$v = v_+ + v_- \quad (15.1)$$

Adibidez:



$$v_+ = 3; \quad v_- = 2; \quad Z_+ = +2; \quad Z_- = -1; \quad v = 5$$

Neutralitate-baldintzak ondoko hau suposatzen du:

$$v_+ Z_+ + v_- Z_- = 0 \quad (15.2)$$

Notazioa laburtzearren katioia eta anioiak adierazteko + eta - zeinuak erabiliko ditugu. Azpiindizeak 1 izango da disolbatzailearentzat eta 2 solutuarentzat. Elektrolitoen ikerketan kontzentrazioa molalitatean eman ohi da, horregatik hemendik aurrera, (e), molalitateetan daudela suposatuko da beti.

Honako hau suposatuz:

a = elektrolitoaren aktibitatea

a_+ = ioi positiboan aktibitatea

a_- = ioi negatiboan aktibitatea

batezbesteko ioi-aktibitatea definizioz ondokoa da:

$$a = a_{\pm}^v = a_+^{v_+} a_-^{v_-} \quad (15.3)$$

Ikusten denez batezbesteko ioi-aktibitatea ioien aktibitateen batezbesteko geometrikoa da. Aktibitate-koefiziente batzu honelaxe defini daitezke:

$$a = \gamma e \quad (15.4)$$

$$a_+ = \gamma_+ e_+ \quad (15.5)$$

$$a_- = \gamma_- e_- \quad (15.6)$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} e_{\pm} \quad (15.7)$$

$\gamma_{\pm}$ batezbesteko aktibitate-koefiziente ionikoa izanik eta hau da izan ere experimentalki neur daitekeen bakarra; $e_{\pm}$ batezbesteko molalitate ionikoa da.

(15.3) ekuazioan ordezkatu:

$$\gamma_{\pm}^{\nu} e_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} e_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-} e_-^{\nu_-} \quad (15.8)$$

Beraz nahitaez:

$$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \quad (15.9)$$

$$e_{\pm}^{\nu} = e_+^{\nu_+} e_-^{\nu_-} \quad (15.10)$$

$a_{\pm}$ delakoaren antzera, $\gamma_{\pm}$ eta $e_{\pm}$ ere kantitate ionikoen batezbesteko geometrikoak dira. Elektrolitoaren molalitatea e izanik ondoko hau dugu:

$$e_+ = \nu_+ e \quad (15.11)$$

$$e_- = \nu_- e \quad (15.12)$$

Beraz:

$$e_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} e \quad (15.13)$$

modu honetara elektrolitoaren e molalitatea jakinez gero $e_{\pm}$ kalkula daiteke.

Potentzial kimikoak ere antzera defini daitezke:

$$\mu = \mu^* + RT \ln a \quad (15.14)$$

$$\mu_+ = \mu_+^* + RT \ln a_+ \quad (15.15)$$

$$\mu_- = \mu_-^* + RT \ln a_- \quad (15.16)$$

$$\mu_{\pm} = \mu_{\pm}^* + RT \ln a_{\pm} \quad (15.17)$$

Hauetatik μ neur daiteke bakarrik. (15.14)-an (15.3)-an emandako a -ren balioa ordezkatzuz:

$$\mu = \mu^* + RT \ln a_{\pm}^{\nu} \quad (15.18)$$

Kontutan izanik $a_{\pm}$ ((15.7) ekuazioa) eta $e_{\pm}$ ((15.13) ekuazioa) direlakoan balioak

$$\mu = \mu^* + RT \ln (\gamma_{\pm} e_{\pm})^{\nu}$$

$$\mu = \mu^* + RT \ln \left[\gamma_{\pm}^{\nu} (\nu_+^{\nu} \nu_-^{\nu}) e^{\nu} \right]$$

$$\mu = \mu^* + RT \ln (\nu_+^{\nu} \nu_-^{\nu}) + \nu RT \ln e + \nu RT \ln \gamma_{\pm} \quad (15.19)$$

Ekuazio honetan, bigarren ataleko bigarren batugaia konstantea da; hirugarrena molalitatearen menpekota da eta laugarrena propietate koligatiboen ondorio bezala lor daiteke.

15.2.- BATEZBESTEKO AKTIBITATE-KOEFIZIENTE IONIKOEN DETERMINAZIOA.

Oro har ez-elektrolitoen aktibitate-koefizienteak neurtzeko erabili ziren metodoak hemen ere elektrolitoen kasuan erabil daitezke. Hala ere 14.gaian kalkulaturako aktibitate-koefizienteak disolbatzaileari lotuak zeuden eta guri orain interesatzen zaizkigunak solutuari

atxikitakoak dira. Beraz, Gibbs-Duhem-en ekuazioaren bitartez disolbatzailearen aktibitate-koefizientetik solutuarena aterako dugu. Horregatik, ikus dezagun nola erlazioa $\gamma_{\pm}$ eta γ_1

a) Disolbatzailearen eta solutuaren aktibitate-koefizienteen arteko erlazioak.

Solutuaren potentzial kimikoa (15.19) ekuazioak ematen du:

$$\mu = \mu^* + RT \ln (v_+^{v_+} v_-^{v_-}) + v RT \ln e + v RT \ln \gamma_{\pm} \quad (15.20)$$

T eta p konstanteak direnean:

$$d\mu = v RT (d \ln e + d \ln \gamma_{\pm}) \quad (15.21)$$

Disolbatzailearen potentzial kimikoa da:

$$\mu_1 = \mu_1^*(T, p) + RT \ln \gamma_1 x_1 \quad (15.22)$$

eta T eta p konstanteak direnean:

$$d\mu_1 = RT d \ln a_1 \quad (15.23)$$

Gibbs-Duhem ekuazioaren arabera:

$$n d\mu = -n_1 d\mu_1 \quad (15.24)$$

eta nola kontzentrazio-unitateen arteko erlazioen arabera $n_1/n = 1000 M_1/e$ bait da, orduan:

$$d\mu = -\frac{1000}{M_1 e} d\mu_1 \quad (15.25)$$

(15.25) ekuazioan ordezkatu $d\mu$ eta $d\mu_1$ direlakoan baliok:

$$-v e (d \ln \gamma_{\pm} + d \ln e) = -\frac{1000}{M_1} d \ln a_1 \quad (15.26)$$

eta hortik:

$$-d \ln \gamma_{\pm} = d \ln e + \frac{1000}{M_1 v e} d \ln a_1 \quad (15.27)$$

Honen bidez, a , neurtuz gero, $\gamma_{\pm}$ kalkula dezakegu.

(14.27) ekuazioa, guztiz orokorra da. Goazen orain $\gamma_{\pm}$ nola kalkulatu behar den ikustera.

b) Aktibitate-koefizienteak beharpen krioskopikoaren bidez.

Ikusi dugu jadanik 14.gaian:

$$-\ln a_1 = -\frac{\Delta H_u}{RT_0^2} \Delta T_u \quad (15.28)$$

non ΔT_u beharpen krioskopikoa bait da.

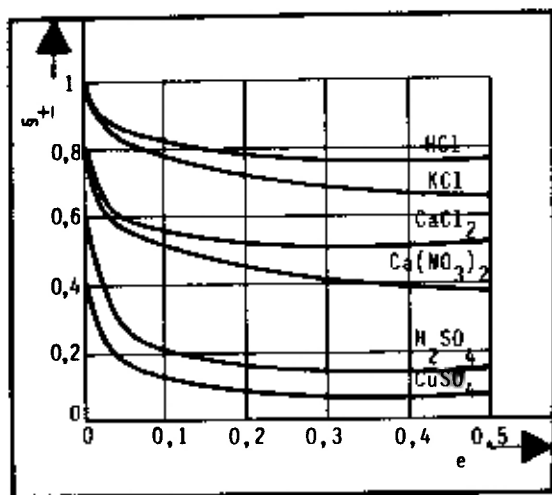
Ekuazio honek, aktibitatearen ematen digun balioa (15.27) ekuazioan ordezkatzuz eta errepikatzerik pena merezi ez duen garapen matematiko baten ondoren beheko ekuaziora iristen gara.

$$\ln \gamma_{\pm} = - \int_0^j dj - \int_0^e (j/e) de \quad (15.29)$$

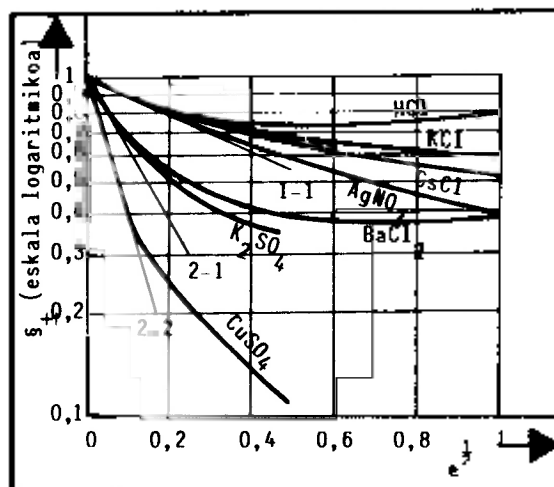
non $j = 1 - \frac{\Delta T_u}{v K_u e}$ bait da. (15.29) ekuazioak T_u -ren kalkulaketan experimentalen bidez $\gamma_{\pm}$ -ren balioa ezagutzea uzten du. Horretarako errepresentatu egiten da j/e e-ren aurrean eta kurbaren barruko azalera kalkulatu.

c) Batezbesteko aktibitate-koefiziente ionikoen balioak.

Elektrolitoen aktibitate-koefizienteak determinatzeko metodo dorik normalena zelula elektrokimikoen IEE-en neurriaren bidez da. II. eranskineko 6. taulan aktibitate-koefizienteak ematen dira. 15.1. irudian ikus daitekeen bezala disoluzio txikietan beheraldi inportantea ikus daiteke kontzentrazioa igotzerakoan. Aktibitate-koefizienteak ioi-motaren menpeko baino gehiago dira balentziaren menpekoak. HCl eta KCl elektrolitoek ia ia aktibitate-koefiziente berdina dute: beste horrenbeste gertatzen da Ca_2Cl eta $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ elektrolitoen kasuan.



15.1. Irudia: Elektrolitoen batez-besteko aktibitate-koefizienteak molalitatearen funtzio legez.



15.2. Irudia: Aktibitate-koefizienteak e -ren funtzio. Lerro ez-jarraiek Debye-Hückel-en legea adierazten dute.

15.3.- INDAR IONIKOA.

Modu honetara definitzen da indar ionikoa:

$$I = \frac{1}{2} \sum e_i z_i^2 \quad (15.30)$$

bertan disoluzioaren ioi guztiak sartuta daude. Adibidez, 1,00 e den $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -zko disoluzio batetan:

$$I = \frac{1}{2} (2 \times 1^2 + 1 \times 2^2) = 3 e$$

$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ eta $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bezelako elektrolitoen kasuan $I = 6 e$, e molalitatea izanik.

Disoluzio diluituetan aktibitate-koefizienteak eta elektrolitoen beste zenbait propietate indar ionikoen menpekoak dira, horrenatik magnitude hori definitzea hain egokia da. Disoluzio diluituetan $c = \rho_i e$ (ρ_i = disolbatzailearen dentsitatea) da, eta beraz:

$$I = \frac{1}{2} \sum e_i z_i^2 \approx \frac{1}{2 \rho_1} \sum c_i z_i^2 \quad (15.31)$$

15.4.- DEBYE-HÜCKEL-EN TEORIA.

Debye-k eta Hückel-ek 1923.ean egitur eredu bat garatu zuten guztiz disoziatuta agertzen ziren elektrolitoentzat. Eredu honen bidez disoluzio diluituen aktibitate-koefizienteak kalkula daitezke. Ioien kargen eraginez, beren artean Coulomb-en indarrak, erakarpen-nahiz errepulsio-indarrak sortzen dira:

$$F = \frac{q_i q_j}{\epsilon r^2} \quad (15.32)$$

q_i eta q_j ioien kargak dira eta ϵ ingurunearen konstante dielektrikoa.

Debye-Hückel-en teoriaren oinarritzko ideia zera da: Ideale-tatiko desbideraketak ioien arteko interakzioengatik sortzen direla.

i kargak (+ ala -) duen ioiaren potentzial kimikoa ondoko hau da, ikusi dugunez:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln e_i + RT \ln s_i \quad (15.33)$$

Modu honetara ere ipin daiteke hau:

$$\mu_i = \mu_i(\text{ideala}) + \mu_i(\text{elektrikoa})$$

non

$$\mu_i(\text{ideala}) = \mu_i^* + RT \ln e_i$$

$$\mu_i(\text{elektrikoa}) = RT \ln s_i \quad \text{bait dira} \quad (15.34)$$

loi bakar baten potentzial kimikoa:

$$\frac{\mu_i(\text{elektri.})}{N_0} = k T \ln s_i \quad (15.35)$$

N_0 Avogadro-ren zenbakia izanik. Teoriaren helburua ioiei dagokien energia kalkulatzeko da.

Teoriaren garapena argiago joan dakigun hiru zatitan banatuko dugu teoria.

15.4.1.- POISSON-EN EKUAZIOA.

Eman dezagun ioi positiboa, i , koordenatu-jatorrian ipiniko duguna. Potentziala ψ , ioi zentraletik r distantziara guztiz erlazionatuta dago ϵ karga-dentsitatearekin, Poisson-en ekuazioaren bidez:

$$\nabla^2 \psi = - \frac{4 \pi}{\epsilon} \rho \quad (15.36)$$

ϵ disolbatzailearen konstante dielektrikoa da, ∇^2 Laplace-tar operadorea da eta forma hau du kartesiar koordenatuetan:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Karga-distribuzioak nola simetria esferikoa duen ioi zentralaren inguruan, koordenatu polarrak erabiltzea komeni da; gainera ψ eta ρ erradioaren, r -en funtzioak dira bakarrik, beraz Poisson-en ekuazioa:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\psi}{dr} \right] = - \frac{4 \pi \rho}{\epsilon} \quad (15.37)$$

Ekuazio integratu ahal izateko karga-dentsitatea, ρ , ψ -ren funtzioan ipini behar da.

15.4.2.- POISSON-BOLTZMANN-EN EKUAZIOA.

Potentzial kimikoa puntu batean honelaxe definitzen da: Karga-unitatea infinitutik puntu honetaraino eramateko egin behar den lana. Ioia i balentzia Z_i izanik, bere karga $Z_i e$ izango da. Ioia i potentziala duen puntuan ipintzeko behar dena energia $Z_i e \psi$ da.

Definizioz:

$$\rho = Z_+ \sum n_+ + Z_- \sum n_- = \sum Z_i \sum n_i \quad (15.38)$$

n_i ioi kopurua da zentimetro kubikoko. Debye-Hückel-en teoriaren beste suposizio bat hau da: Maxwell-Boltzmann-en banaketa, hau da:

$$n_i = n_i^0 j^{-Z_i \psi / kT} \quad (15.39)$$

n_i^0 ioi-kopurua cm^3 -ko da energia zero denean.

n_i ioi-kopurua cm^3 -ko da energia $Z_i j \psi$ denean.

Ordezkatuz balore hau (15.48) ekuazioan:

$$\rho = \sum Z_i j n_i^0 \exp \left[-\frac{Z_i j \psi}{kT} \right] \quad (15.40)$$

(15.40) exponentziala oztopoa da beti (15.37) ekuazio integratzeko. Beraz hurbilketa bat egin beharra dago: $Z_i j \psi \ll kT$.

Ioien arteko energia potentziala, askoz txikiagoa dela energia termikoa baino, edo eta ioiak gutxitan daudela elkarrekin esan nahi du horrek. Beraz, disoluzio diluituentzat balio du bakanrik. (15.40) ekuazioko exponentzialari seriezko garapena eginez.

$$\rho = \sum Z_i j n_i^0 \left[1 - \frac{Z_i j \psi}{kT} + \dots \right] \quad (15.41)$$

Beraz:-

$$\rho = j \sum Z_i n_i^0 - \frac{j^2 \psi}{kT} \sum n_i^0 Z_i^2 \quad (15.42)$$

Nola disoluzioa neutroa den: $Z_+ n_+^0 + Z_- n_-^0 = 0$.

Generalean: $\sum Z_i n_i^0 = 0$.

(15.42) ekuazioa honelaxe eratuko da:

$$\rho = - \frac{j^2 \psi}{kT} \sum n_i^0 Z_i^2 \quad (15.43)$$

kantitate hau, $\sum n_i^0 Z_i^2$, indar ionikoarekin erlazionatuta dago.

Nola:

$$n_i^0 = c_i N_0/1000 \quad (15.44)$$

Kontutan izanik disoluzio diluituentzat: $c_i = e_i \rho_1$

$$n_i^0 = e_i \rho_1 N_0/1000 \quad (15.45)$$

Orduan:

$$\sum n_i^0 Z_i^2 = \frac{2 \rho_1 N_0}{1000} \frac{1}{2} \sum e_i Z_i^2 \quad (15.46)$$

$$\rho = - \frac{j^2 \psi}{kT} \left[\frac{2 \rho_1 N_0}{1000} \right] l \quad (15.47)$$

Ordezkatuz (15.37) ekuazioan:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\psi}{dr} \right] = \frac{8 \pi j^2 N_0 \rho_1 l}{1000 \epsilon kT} \psi \quad (15.48)$$

$$\text{Substituzio hau eginez: } \kappa^2 = \frac{8 \pi j^2 N_0 \rho_1 l}{1000 \epsilon kT} \quad (15.49)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d\psi}{dr} \right] = \kappa^2 \psi \quad (15.50)$$

Eta hau Poisson-Boltzmann-en ekuazioa da. κ dimentsioak unitate hauek ditu: $\kappa = (\text{Luzera})^{-1}$ eta $1/\kappa$ delakoari Debye-ren luzera esaten zaio.

15.4.3.- POISSON-BOLTZMANN-EN EKUAZIOAREN INTEGRAZIOA.

(15.50) ekuazioan ordezkapen hau eginez gero: $\psi = u/r$ lotzen da:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = \kappa^2 u \quad (15.51)$$

Ebaspena hau da:

$$u = A e^{-\kappa r} + B e^{\kappa r} \quad (15.52)$$

edo

$$\psi = A e^{-\kappa r}/r + B e^{-\kappa r}/r \quad (15.53)$$

A eta B konstanteak dira.

Orain, $r \rightarrow \infty$ denean, $\psi \rightarrow 0$. Eta hau gerta dadin nahitaezkoa da $B=0$ izatea. A berriz, modu honetara kalkula daiteke: kontzentrazioa zero denean, orduan $\kappa=0$ izango da, eta potentziala puntu bati-tetan ioiaren beraren potentziala izango da, hau da:

$$\psi = Z_i j / \epsilon r$$

$$\text{Ondorioz: } A/r = Z_i j / \epsilon r \quad \text{eta} \quad A = Z_i j / \epsilon.$$

(15.63) ekuazioa honelaxe eratuko da:

$$\psi = \frac{Z_i j}{\epsilon} \exp(-\kappa r) \quad (15.54)$$

Disoluzio diluituetan κ oso txikia da eta exponentziala garatu egin daiteke:

$$\psi = \frac{Z_i j}{\epsilon r} (1 - \kappa r) \quad (15.55)$$

$$\psi = \frac{Z_i j}{\epsilon r} - \frac{Z_i j \kappa}{\epsilon} \quad (15.56)$$

(15.56) ekuazioaren lehenengo batukaria beste ioirik ez da goela ioi zentralari dagokion potentziala da; bigarren batukari ioi zentralaren ioi-eguratsa formatzen duten ioiei dagokien potentziala da.

15.4.4.- IOI BATEN KARGA-PROZESUA.

Hasieran esan dugun bezala Debye-Hückel-en teoriaren oinarria hauxe da: konportamolde idealetiko desbideraketak ioien kargen eraginez sortzen direla suposatzea eta teoriaren helburua, berriz, μ_i kalkulatzeko da, modu horretara aktibitate-koefizientearekin erlazionatu ahal izateko. (15.35) ekuazioan ikus daiteke hau.

Eman dezagun disoluzioaren ioi guztiak ioi zentrala ez ezik kargatuta daudela. Bedi a bi ioi elkar daitezkeen distantzianik txikiena. Esfera honen gainazalean potentzial elektrikoa ψ_a izanik, ioi zentrala kargatzeko behar den lana haxe izango da:

$$W_i = \int_0^q \psi_a \, dq \quad (15.57)$$

$q = Z_i j$ bait da, hau da, ioiaren karga (15.56) ekuazioaren bidez $r=a$ denean:

$$W_i = \int_0^{Z_i j} \left(\frac{q}{\epsilon a} - \frac{q \kappa}{\epsilon} \right) dq \quad (15.58)$$

$$W_i = \frac{(jZ_i)^2}{2 \epsilon a} - \frac{(jZ_i)^2 \kappa}{2 \epsilon} \quad (15.59)$$

Lehenengo batukaria ioiaren energia da, eta bigarrena beste ioiekin duen interrekintzatik sortua dena. Prozesua T eta p konstantetan gertatzen denez, lan elektrikoa Gibbs-en energia askearen aldakuntzarekin erlazionatu behar da. Idealtasunetik sortzen diren desbideraketak ioien elkarrekintzetatik datozenez, haxe bete behar da:

$$k T \ln s_i = - \frac{(jZ_i)^2 \kappa}{2 \epsilon} \quad (15.60)$$

15.4.5.- DEBYE-HUCKEL-EN LEGEAREN MUGA-FORMA.

(15.60) ekuazioak edozein ioirentzat ($i=+, -$) balio du, baina nola s_+ eta s_- ezin neur daitezkeen, orduan $s_{\pm}$ delakoarekin erlazionatu behar dira:

$$v \ln s_{\pm} = v_+ \ln s_+ + v_- \ln s_- \quad (15.61)$$

(15.60) ekuazioan emandako $\ln s_+$ eta $\ln s_-$ -en baloreak goian ordezkatzuz:

$$v \ln s_{\pm} = - \frac{j^2 \kappa}{2 \epsilon k T} (v_+ Z_+^2 + v_- Z_-^2) \quad (15.62)$$

Disoluzioa neutroa denez:

$$v_+ Z_+ + v_- Z_- = 0$$

$$Z_+ \text{-az biderkatuz: } v_+ Z_+^2 = -v_- Z_- Z_+$$

$$Z_- \text{-az biderkatuz: } v_+ Z_+ Z_- = -v_- Z_-^2$$

$$v_+ Z_+^2 + v_- Z_-^2 = -(v_+ + v_-) Z_+ Z_- = -v Z_+ Z_-$$

(15.72) ekuazioan ordezkatzuz:

$$\ln s_{\pm} = \frac{j^2 \kappa}{2 \epsilon k T} Z_+ Z_- \quad (15.63)$$

Logaritmo hamartarrak hartuz eta κ bere baloreaz ordezkatzuz gero zera lortzen da:

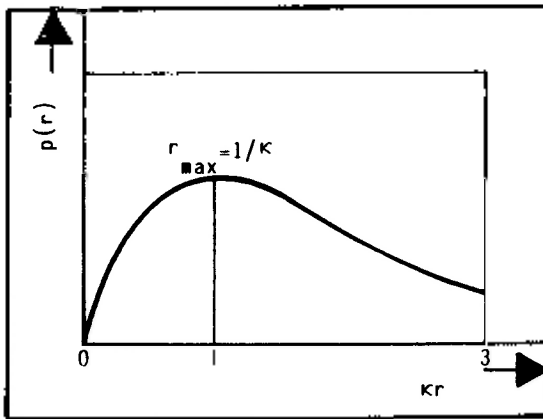
$$\log s_{\pm} = \frac{(2\pi N_0 \rho_1)^{\frac{1}{2}}}{2,303} \left[\frac{j^2}{10 \epsilon k T} \right]^{\frac{3}{2}} Z_+ Z_- I^{\frac{1}{2}} \quad (15.64)$$

Lehenengo bi zatikiak ϵ eta ρ_1 disolbatzailearen propietateen, konstantea konstante unibertsalaren menpeko dira bakarrik. Uraren kasuan, 25°C-tan, $\epsilon = 78,54$, $\rho_1 = 0,997$ eta $A = 0,509$.

(15.64) ekuazioa modu berri honetara idatz daiteke:

$$\log s_{\pm} = A Z_+ Z_- I^{\frac{1}{2}} \quad (15.65)$$

Ekuazio hau da, hain zuzen, Debye-Hückel-en muga-legea disoluzio diluitentzat balio duena bakarrik. 15.3.irudian balore experimentalak eta (15.65) ekuazioaren bidez lortutakoak konpara daitezke.



15.3. Irudia: Karga-banaketa egurats ionikoan.

15.5.- κ-REN ESANAHIA.

Debye-Hückel-en asmatutako ereduak errealitatea aurreratu du zehazki disoluzio oso diluituetan. Ikusi dugun bezala, ereduaren arabera, ioi positibo baten inguruan ioi negatibo gehiago dago ioi positiboak baino, eta denak ioi-eguratsa, zeinek bere karga ioi zentralaren berdina bait du baina zeinu kontrakoa osatzen dute. Egurats honen erradioaren neurriak, $1/\kappa$ delakoak, Debye-ren luzerak alegia, ematen du. κ indar ionikoaren menpeko denez, eta azken hau kontzentrazioarena, kontzentrazio altuetan $1/\kappa$ txikia oso izango da. Honek, baldintza normaletan ioiak bata bestearen gainean daudela ioi zentralaren inguruan, esan nahi du.

Debye-ren luzera zer den argitu nahiaz, ρ karga-dentsitatea ioi zentraleraino dagoen distantziaren funtzioan kalkulatu du-gu. (15.60) eta (15.47) ekuazioak konparatuz:

$$\kappa^2 \psi = -4\pi\rho/\epsilon \quad (15.66)$$

bere balioaz (15.64) ekuazioan emandakoa ordezkatuz:

$$\rho = - \frac{\sum_i z_i j \kappa^2 e^{-\kappa r}}{4\pi r} \quad (15.67)$$

$4\pi r^2$ banaketa erradialaren funtzioa karga-dentsitateen neurri da; beraz:

$$4\pi r^2 \rho = - \sum_i z_i j \kappa^2 r e^{-\kappa r} \quad (15.68)$$

integratuz:

$$\int_0^\infty 4\pi r^2 \rho \, dr = \int_0^\infty - \sum_i z_i j \kappa^2 r e^{-\kappa r} \, dr \quad (15.69)$$

edo

$$\int_0^\infty \kappa^2 r e^{-\kappa r} \, dr = 1 \quad (15.70)$$

$p(r) = \kappa^2 r e^{-\kappa r}$ funtzioak ioi-eguratsa ioi zentraletik zein distantziara aurki daitekeenaren probabilitatea ematen du. $p(r)$ vs κr irudikatuz 15.3.irudia lortzen da. Kurbaren maximoa $\kappa r = 1$ balioari dagokio, hots $r_{\max} = 1/\kappa$, Debye-ren luzera.

ARIKETAK.

15.1.- Kloroformoaren azetonatako Henry-ren legearen konstantea $1,5 \cdot 10^2$ da $35,17^\circ\text{C}$ -tan. Beheko taulan kloroformoaren presio partziala frakzio molar desberdinetan ematen da.

x_{CHCl_3}	0,059	0,123	0,185
p_{CHCl_3} , mm Hg	9,2	20,4	31,9

$a = \frac{p}{x}$ bada eta $\xi \rightarrow 1$, $x \rightarrow 0$ duenean. Kalkulatu a eta ξ hiru disoluzioetan.

15.2.- Kalkulatu elektrolitoaren aktibitatea eta ioien batezbesteko aktibitatea 0,1 e diren beheko disoluzioetan:

a) KCl;

b) H_2SO_4 ($\xi_{\pm}(\text{KCl}) = 0,769$; $\xi_{\pm}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,265$)

15.3.- Kalkulatu Debye-ren luzeraren balioa 0,01 e eta 1 e diren KBr-zko disoluziotan 25°C -tan. Uraren $\epsilon = 81$.

15.4.- Kalkulatu $\xi_{\pm}$ balioa 10^{-4} e eta 10^{-3} e diren HCl-zko, CaCl_2 -zko eta ZnSO_4 -zko disoluziotan Debye-Hückel-en mugalegea erabiliz.

15.5.- Kalkulatu, 0,05 e diren $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -zko, NaOH-zko eta MgSO_4 -zko disoluzioen $e_{\pm}$.

15.6.- 25°C -tan azido etanoikoaren disoziazio-konstantea $1,75 \cdot 10^{-5}$ da. Debye-Hückel-en legea aplikatuz, kalkulatu 0,1 e den disoluzio baten disoziazio-maila. Gonbaratu lortutako emaitza elkarrekin tza ionikoa kontsideratuko ez balitz lortuko litzatekeenarekin.

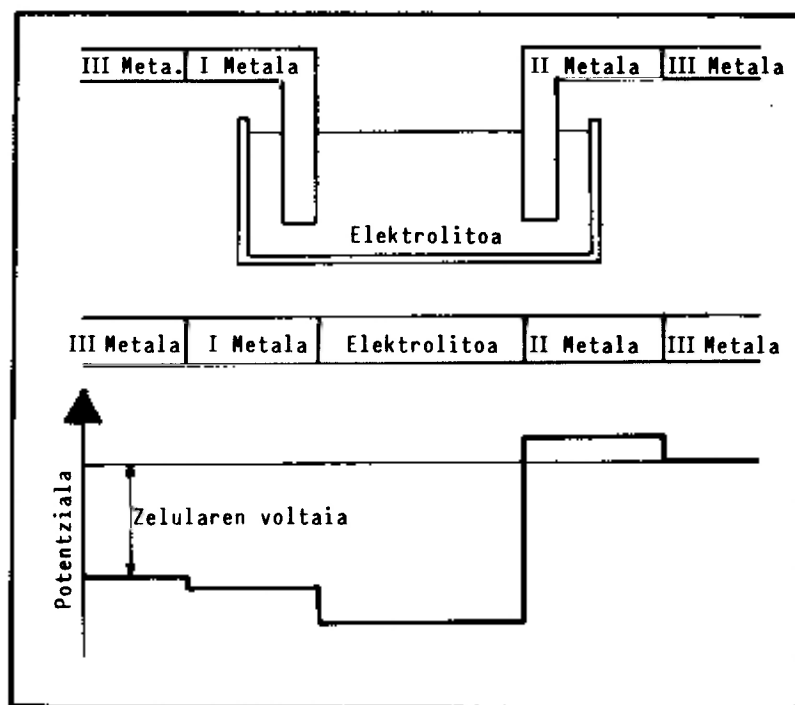
16.- OREKA ELEKTROKIMIKOAK.

- 16.1.- ZELULA GALVANIARRAK ETA ELEKTROLITIKOAK.
- 16.2.- ZELULA ELEKTROKIMIKOEKIKO HITZARMENAK.
- 16.3.- ZELULA ITZULGARRIAK ETA ITZULEZINAK.
- 16.4.- GALVANIAR ZELULA BATEN INDAR ELEKTROERAGILEAREN NEURKETA.
- 16.5.- PATROI ZELULAK.
- 16.6.- INDAR ELEKTROERAGILEAREN ZEINUAREKIKO HITZARMENA.
- 16.7.- INDAR ELEKTROERAGILEAREN ALDAKUNTZA TEMPERATURAREKIKO.
- 16.8.- INDAR ELEKTROERAGILEAREN ALDAKUNTZA KONZENTRAZIOAREKIKO.
- 16.9.- ELEKTRODO-MOTAK.
- 16.10.- ELEKTRODO-POTENTZIAL NORMALAK.
- 16.11.- ZELULA BATEN INDAR ELEKTROERAGILEAREN KALKULUA.
- 16.12.- OREKA-KONSTANTEAK E° -TIK ABIATURIK.
- 16.13.- BIGARREN MAILAKO ERREFERENTZIAZKO ELEKTRODOAK.
- 16.14.- ZELULA-MOTAK.
- 16.15.- GARRAIORIK GABEKO ZELULA KIMIKOAK.
- 16.16.- KONZENTRAZIO-ZELULAK ELEKTRODOETAN.
- 16.17.- GARRAIORIK GABEKO KONZENTRAZIO-ZELULAK ELEKTROLITOTAN.
- 16.18.- OXIDAZIO/ERREDUKZIO ADIERAZLEAK.
- 16.19.- BALORAZIO POTENTZIOMETRIKOAK.

16.1.- ZELULA GALVANIARRAK ETA ELEKTROLITIKOAK.

Gaur egun darabilagun Elektrokimika kontzeptuak elektrodoek eragiten dituzten transformazioak kontutan izatea eskatzen du. Elektrolito batean murgilduta eta eroale metaliko batez lotutako bi elektrodok zelula elektrokimikoa osatzen dute. Baldin eta zelulan korronte elektrikoa sortzen duen erreakzioa gertatzen bada, orduan galvaniar zelula edo pila dugu. Baldin eta erreakzio kimikoa kanpo-korronte batek sorrerazten badu, orduan, berriz, zelula edo upel elektrolitikoa dugu.

Eroaltasun elektriko altuko bi fase, metalak eta elektroli-
tozko disoluzioak adibidez, elkar ikutzen ipintzen direnean, karga
elektrikoen transferentziagatik potentzial diferentzia sortzen da inter-
fasean. Galvaniar zelula baten indar elektroeragilea metalaren faseen
artean dagoen potentzial-diferentzia da. Eta hau da potentzialetatik
neur daitekeen bakarra. 16.1.irudian, galvaniar zelula dugu; bertan
interfaseen arteko potentzial-etenak eta, $\mathcal{E}$, zelularen voltaia ikus
daitezke.

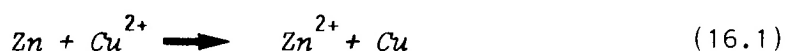


16.1.Irudia: Zelula galvanikoan ematen diren potentzial-aldaketen diagrama eskematikoa.

Esan dugunez Elektrokimikak korrante elektrikoa sorrerazten duten erreakzio kimikoak aztertzen ditu; era berean korrante elektrikoak ematen dituen erreakzio kimikoak ere ikusten ditu. Erreakzio kimiko arruntetan bezala ikerkuntza bi ikuspuntu diferentetatik egin daiteke: Termodinamikoki eta zinetikoki. Galvaniar zelulak, zeinek orekazko potentzial-diferentzia ematen bait dute, Termodinamikaren laguntzaz azter daitezke; zelula elektrolitikoetan, berriz, gertatzen den prozesua itzulezina da, eta ikerkuntza ezin egin daiteke termodinamikoki; orduan, beraz, lege zinetikoetara jo beharko da. Hemengo kapitulu honetan oreka elektrokimikoei lotuko gatzaizkie.

16.2.- ZELULA ELEKTROKIMIKOEKIKO HITZARMENAK.

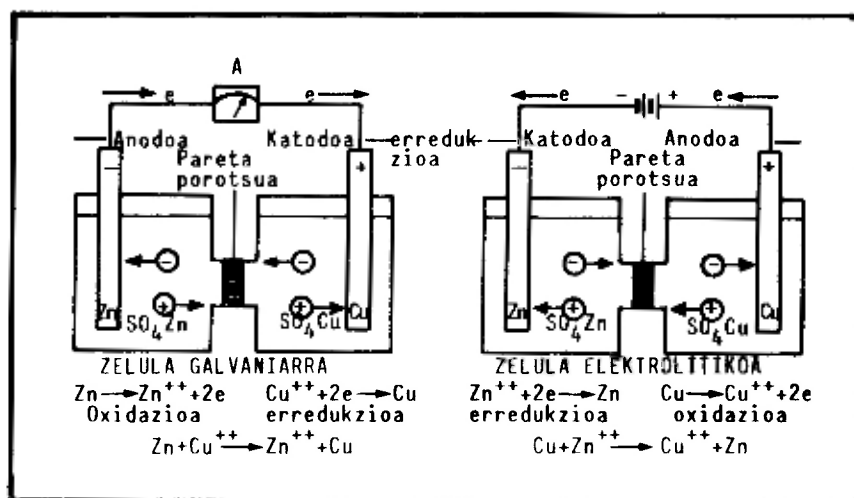
Galvaniar zelulen azterketan bi gauza mugatu beharra dugu, nahitaez: bata zelularen indar elektroeragilea eta bestea indar elektroeragileak dakarkeen erreakzioa. Eman dezagun horretarako Daniell zelula delakoa. 16.2.irudiak erakusten duen bezala, honelaxe osatuta dago: Zn-zko elektrodo batez ZnSO_4 -zko disoluziotan murgilduta, eta Cu-zko beste elektrodo batez CuSO_4 -zko disoluziotan sartuta. Elektrodo bakoitzak, bere disoluzioarekin batera, zelularen elementu erdia da; kasu honetan, semielementu biak, elkarrekin nahas ez daitezzen, paretak porotsu batez aldentuta daude. Paretak, ala ere, lagatzen ditu elektrikoki ikutzen. Bi elektrodoak lotzen direnean, amperometro baten bidez ikus daitekeenez, korrante elektrikoa dabil batetik bestera. Indar elektroeragilea sortzen duen erreakzioak hauxe da:



Erreakzioa bi partetan deskonposa daiteke. Bata ezker aldeko elektrodoan gertatzen dena



eta bestea eskuinaldeko elektrodoan



16.2. Irudia: Daniell zelularen eskema.

Elektroiak ematen dituen erreakzioa oxidazioaenez gero eta elektroiak kontsumatzen dituen erredukzioa, ezkerraldeko elektrodoan oxidazioa izango dugu, eta Zn-a negatiboki kargatuta geratuko da. Eskuin aldeko elektrodoan, berriz, erredukzioa izango da, eta Cu-a positiboki kargatuko da. Elektroiak, bada, kanpoko haritik elektrodo negatibotik intengo dira eta positibora joango dira.

Oxidazioa gertatzen deneko elektrodoari **anodoa** deritzen eta erredukzioa gertatzen denekoari **katodoa**.

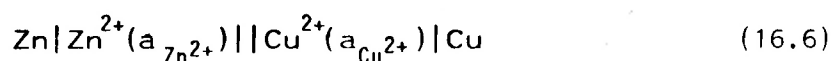
Disoluziotan ioiek garraiatzen dituzte elektroiak. Ioi negatiboak elektrodo positibora doazen bitartean, positiboak negatibo aldera doazke. (16.1) eta (16.2) erreakzioak batuz gero (33.1) lortzen da. Galvaniar zelula baten indar elektroeragilea honelaxe definitzen da:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{es}} - \mathcal{E}_{\text{ez}} \quad (16.4)$$

non $\mathcal{E}_{es}$ eskubi aldeko eta $\mathcal{E}_{ez}$ ezker aldeko potentzialak bait dira. Definizioa guztiz arbitrarioa da, baina erreakzio kimikoetan beste horrenbeste gertatzen dela esan genezake. Zelula honelaxe adieraz daiteke:



marra sinpleak interfasea adierazten du, eta bikoitzak, berak ez duela parte hartzen zelularen indar elektroeragilean esan nahi du. Zelularen adierazpenean elektrolitoen aktibitateak ere adierazi ohi dira:



Baina guk normalean ez dugu honelako adierazpenik erabiliko.

Aztertzen dihardugun Daniell pilari, zelularen beraren potentziala baino handiagoa den beste potentzial bat aplikatzen badiogu, orduan elektrodoetako prozesu kimikoa inbertitzen da. Zn-a katodo bihurtzen da, eta Cu-a anodo. Elektroiak, kasu honetan, kobretik zinkera joango dira; disoluziotan, berriz, ioi negatiboak elektrodo positibora joango dira eta alderantziz. Anodo eta katodo izenak ikusten denez, lekuz aldatu dira. Hala ere, edozein kasutan, oxidazioa anodoan gertatzen da eta erredukzioa katodoan. Elektroi fluxua, bada, anodotik katodora joango da.

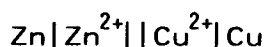
16.3.- ZELULA ITZULGARRIAK ETA ITZULEZINAK.

Galvaniar zelulei termodinamika aplikatu ahal izateko, nahitaezkoa da zelulok itzulgarriki funtzionatzea; dakigun legez, termodinamikak itzulgarriki geratzen diren fenomenoak bakarrik azter ditzake eta. Galvaniar zelula batek itzulgarriki funtziona dezan bi baldintza hauek bete behar ditu:

- 1) Zelulako erreakzioa inbertitu egiten da korrontearen norantza aldatzerakoan.
- 2) Korrontearen norantza inbertitzeko behar den potentzial-diferentziak zelularen indar elektroeragileak baino infinitesimalki handiagoa izan behar du.

Baldintza hauek betetzen ez badira zelulak itzulezinki funtzionatzen duela esaten da eta ezingo da termodinamikoki ikertu. Hau argitu nahiaz bi mota zelula ikusiko ditugu.

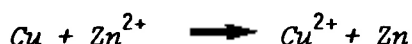
Ikus dezagun goragoko Daniell pila:



Galvaniar zelula batek bezala funtzionatzen badu, hauex da erreakzioa:

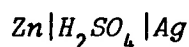


Zelularen indar elektroeragilea baino handixeago den potentzial-diferentzia ezartzen badugu, korrontearen norantza inbertitu egiten da, eta orduan zelula elektrolitikoa daukagu eta erreakzioa beste hau:

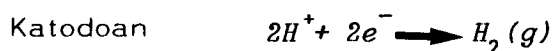
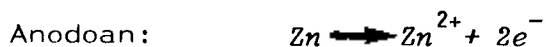


Daniell zelulak, beraz, itzulgarriki funtzionatuko du.

Eman dezagun orain zelula hau:



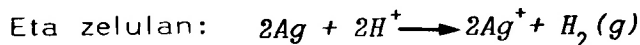
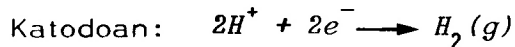
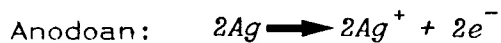
Galvaniar zelulak bezala funtzionatzen duenean erreakzioak hauetxek izango dira:



Zelulan haxe izango da erreakzioa:



Korrontearen norantza aldatuz gero, berriz, zelula elektro-
litikoa zeinen erreakzioak hauetxek diren lortzen da:



Zelulako erreakzioa ez da inbertitu; zelula, beraz, itzule-
zina da.

16.4.- GALVANIAR ZELULA BATEN INDAR ELEKTROERAGILEAREN NEURKE- TA.

Badirudi, hasiera batean metodorik errazena elektrodoen
arteko indar elektroeragilea neurtzea dela, elektrodoen artean volta-
metroa ipiniaz. Hala ere, zirkuitua ixterakoan voltmetroaren bidez
beraren barnetik pasatzen hasten da korrante elektrikoa, zeinaren
kontra bi erresistentzia bait daude, bata voltmetroarena R_k , edo
kanpo-erresistentzia eta bestea sistema elektrolitikoarena edo R_b bar-
ne-erresistentzia. Zelularen indar elektroeragilea haxe izango da:

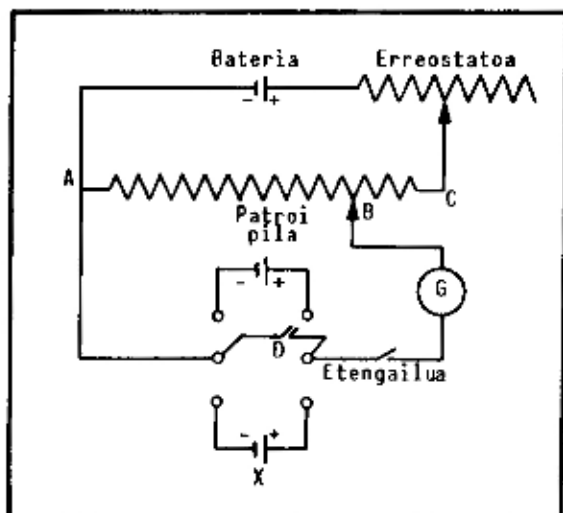
$$\mathcal{E} = I(R_k + R_b)$$

eta voltmetroak IR_k bakarrik neurtuko du, zein zelularena baino txi-
kiagoa izango bait da. Haxe dugunean bakarrik, $R_k \gg R_b$, izango da ze-
hatz samarra neurketa. Horretarako eta erresistentzia hain handia
izan dadin zirkuituak etenik izan behar. Badago gainera beste ozto-
po bat: korrantea pasatzerakoan kontzentrazio-aldakuntzak izango di-
ra elektrodoetan eta ondorioz indar elektroeragilea ere aldatu egingo
da. Polarizazioa deritzo fenomenoari.

Esandako oztopook potentziometroaren bidez gaindi daitez-
ke. Potentziometroaren eskema 16.3.irudian ikus daiteke.

Neurtzeko dugun X balioa, bateriaren potentzialarekin ber-
dintzen da. B kurtsorea AC erresistentzian zehar higituz; modu hone-
tan G galvanometroan zehar korrontera ez pasatzea lortzen dugu. Al-
dez aurretik AC erresistentzia zehatz zehatz jakiteko zein den AB -ri

dagokion potentzial kalibratuta izan behar dugu. Horretarako patroï pilak erabiltzen dira.



16.3. Irudia: Potentziometro baten eskema.

16.5.- PATROI ZELULAK.

Galvaniar zelula baten indar elektroeragilearen zehaztasuna patroï zelularena da. Hauek dira galvaniar zelula batek bete behar dituen baldintzak patroï zelula bezala erabiltzeko: erreproduzibilitatea, egonkortasuna (indar elektroeragileak ez du urteetan aldatu behar) eta tenperatur koefiziente baxuak. Galvaniar zelula gutxi daude baldintzok betetzen dituztenak. Horietatik batzu Weston pilak asetuak eta ez-asetuak ditugu.

Weston pila aseturik normalena 16.4.irudian duguna da. H formako ontzia da, platinozko bi harirekin hondora erantsiak. Elektrodo positiboa merkuriozkoa du, baina merkurioz eta merkurio sulfatoz egindako ore batez estalia. Elektrodo negatiboa kadmiozko amalga ma batez egina dago. Amalgamaren pisu-konposizioa 12% da kadmio osagaiaz. Elektrolitoa kadmio sulfatozko disoluzio ase da. Elektrodo bietan asetasuna segurtatu nahian $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ delakozko zenbait kristal jartzen dira. Zelulak, ura lurrin ez dadin, itxita egon behar du.

ren aldakuntzak ere modu honetara definituta:

$$\Delta G = G \text{ (produktuak) } - G \text{ (erreaktiboak)}$$

sistemak erreakzionatzeko duen joera ematen du. Nola biak, bai $\mathcal{E}$ -k eta bai ΔG -k, sistemaren joera ematen duten, bien artean erlazioa bat izango da. ΔG -aren zeinuak, ikusi dugunez, negatiboa izan behar du erreakzioa ezker-eskubi abia dadin.

Zelulak egindako lan elektrikoa hauxe da:

$$\begin{aligned} W \text{ (Joule) } &= I \text{ (amperetan) } \cdot t \text{ (segundotan) } \cdot \mathcal{E} \text{ (voltatan) } = \\ &= q \text{ (coulombetan) } \cdot \mathcal{E} \text{ (voltatan) } \end{aligned}$$

Erreakzionatzen duten baliokide-kopurua n izanik, orduan $q=nF$ eta:

$$W = nF\mathcal{E} \quad (16.9)$$

Zelulak itzulgarriki erreakzionatzen badu T eta p konstante mantenduz, lanak energia askearen aldakuntzaren berdina izan behar du. Hau da:

$$\Delta G = -nF\mathcal{E} \quad (16.10)$$

Bigarren atalean ipini dugun zeinua positiboa ala negatiboa izango da $\mathcal{E}$ -k duen zeinuaren arabera. Hitzarmenez erreakzioa expontaneoki (berez) gertatzen denean $\mathcal{E}$ positibotzat jotzen badugu, orduan, nahi eta nahiez energia askearen aldakuntza negatiboa izan dadin zeinu negatiboa ipini beharko dugu.

Erreakzioa idatzi eta gero, beraz, espontaneitatea ΔG edo eta $\mathcal{E}$ -ren zeinuak eman dezake.

Korrontearen norantza eta elektrodoen polaritatea horrek ematen digu ere. $\mathcal{E}$ positiboa bada, (16.4) ekuazioaren arabera, ezker aldeko elektrodoa positiboa izango da. Elektroiak elektrodo nega-

tibotik positibora doazenez gero, ezkerretik eskubira abiatuko dira.

Laburtuz:

- 1) Zelularen elektrodo negatiboa ezker aldean badago erreakzioa berezkoa izango da eta $\mathcal{E}$ positiboa.
- 2) Zelularen erreakzioa elektrodoetako erreakzioen batura da, hau da:
 - a) Elektrodo negatiboan oxidazioa gertatzen da.
 - b) Elektrodo positiboan erredukzioa gertatzen da.
- 3) Zelularen indar elektroeragilea hauxe da:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{es} - \mathcal{E}_{ez}$$

16.7.- **INDAR ELEKTROERAGILEAREN ALDAKUNTZA TENPERATURAREKIKO.**

Indar elektroeragilearen aldakuntza tenperaturarekiko eza gutuz gero ΔH eta ΔS kalkula daitezke:

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (16.11)$$

$$\text{eta} \quad \Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (16.12)$$

Hauak, (16.10) ekuazioaren laguntzaz, hau ematen dute:

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_p \quad (16.13)$$

$$\Delta H = -nF\mathcal{E} + nFT \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_p \quad (16.14)$$

Horrela bada, indar elektroeragilea zenbait tenperaturan neurtuz gero ΔG , ΔH eta ΔS kalkula daitezke.

16.8.- INDAR ELEKTROERAGILEAREN ALDAKUNTZA KONTZENTRAZIOAREKI-KO.

Abiapuntu bezala potentzial kimikoak hartzen dira. Esana dugun bezala, i konposagaiaren potentzial kimikoa nahaste batean hau xe da:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i \quad (16.15)$$

non μ_i^0 potentzial kimiko estandarda eta a_i aktibitatea bait dira. ν_i -az biderkatuz ekuazioa eta batuz osagai guztiak

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \ln a_i^{\nu_i} \quad (16.16)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left[\prod_i a_i^{\nu_i} \right] \quad (16.17)$$

non ΔG^0 energia askearen aldakuntza estandarda bait da. Ordezkatuz ΔG^0 bere balioaz, hauxe lortzen dugu:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i a_i^{\nu_i} \right] \quad (16.18)$$

$$\text{edo} \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i (e_i s_i)^{\nu_i} \right] \quad (16.19)$$

Hau Nernst-en ekuazioa da. Aurreko formuletan $\mathcal{E}^0$ indar elektroeragile normala edo estandarda da, e molalitatea eta s aktibitate-koefizientea.

Voltatan neurtzen bada eta logaritmo hamartarrak hartuz gero (16.19) ekuazioa honelaxe idatz daiteke:

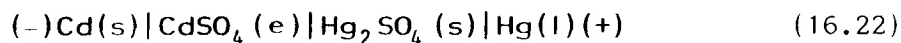
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - 1,9841 \times 10^{-4} \frac{T}{n} \log \left[\prod_i (e_i s_i)^{\nu_i} \right] \quad (16.20)$$

eta 25°C-tan:

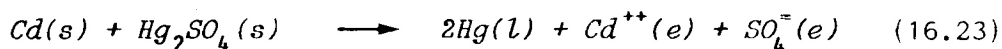
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{0,05916}{n} \log \left[\prod_i (e_i s_i)^{\nu_i} \right] \quad (16.21)$$

Ekuazio hau aplikatu ahal izateko lehendabizi $\mathcal{E}^0$ jakin behar dugu. Ikus dezagun $\mathcal{E}^0$ nola kalkulatzen den.

Eman dezagun Weston pila ez-asetua dugula:



eta hau bere erreakzioa:



non $n=2$ baita. Nernst-en ekuazioa aplikatuz:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{(a_{Hg})^2 (a_{Cd^{2+}}) (a_{SO_4^{--}})}{(a_{Cd}) (a_{Hg_2SO_4})} \right] \quad (16.24)$$

Bestalde, kontutan izanik, fase puruen aktibitatea unitatea dela, hauxe dugu:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln (a_+ a_-) \quad (16.25)$$

non $a_+ = a_{Cd^{2+}}$ bait da eta $a_- = a_{SO_4^{--}}$. Gogoratuz: $a_+ = e_+ \mathfrak{s}_+$ eta $a_- = e_- \mathfrak{s}_-$ direla; eta batezbesteko balio hauek, $e_\pm$ eta $\mathfrak{s}_\pm$, sartuz hauxe lortzen da:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln (e_\pm^2 \mathfrak{s}_\pm^2) \quad (16.26)$$

Eta gainera, nola $e_\pm = e$ den:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{F} \ln (e \mathfrak{s}_\pm) \quad (16.27)$$

Exerimetalki neur daitezkeenak atal batera pasatuz:

$$\mathcal{E} + \frac{RT}{F} \ln e = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \mathfrak{s}_\pm \quad (16.28)$$

Debye-Hückel teoriaren arauera, disoluzio diluitutan

$$\ln \mathfrak{s}_\pm = A Z_+ Z_- I^{\frac{1}{2}}$$

non $Z_+ = 2$ baita, $Z_- = -2$ eta $I = 4e$.

Beraz:

$$E + \frac{RT}{F} \ln a = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a} \quad (16.29)$$

Errepresentatuz lehenengo ataba $a^{\frac{1}{2}}$ delakoaren aurrean, ordenatuak E° -aren balioa ematen du. Bere balioa, 25°C-tan 1,0174 V-koa da.

16.9.- **Galvanikaren oinarriak**

Galvanian zelula guztiak bi elektrodoz osatuta daude. Elektrodoetatik bata zein besteak anodo edo katodoa izan daiteke. Egin behar dugun sialkapenean erredukzioa gertatzen dela suposatuko dugu.

16.9.1.- METALA/METALAREN IOIA.

Metal bat besterik ez da, metalaren ioiak dituen disoluzio-tan sartuta.

Ikurra: M/M^{+z}

Erreakzioa: $M^{+z} + z e^- \longrightarrow M$

Nernst-en ekuazioa:

$$E = E^\circ_{M/M^{+z}} - \frac{RT}{zF} \ln (1/a_{M^{+z}}) \quad (16.30)$$

Elektrodo hauek itzulgarriak dira.

16.9.2.- AMALGAMA.

Kasu askotan elektrodoaren metala amalgamatuta erabiltzea oso komenigarria da. Elektrodo hauen potentzialak, oro har, askoz

erreproduzibleagoak dira. Zenbait kasutan metala, oso erreaktiboa delako, ezin erabil daiteke elektrodo bezala. Sodioa, potasioa eta kaltzioa adibidez; amalgamatuta, berriz, aktibitatea galtzen dute eta ur-disoluzioetan ere erabil daitezke.

Amalgama metalez asetuta badago, elektrodoa orduan metal hutsaren guztiz kidekoa. Asetuta ez badago, berriz, kontutan izatekoa da metalaren aktibitatea, unitatea ez bait da.

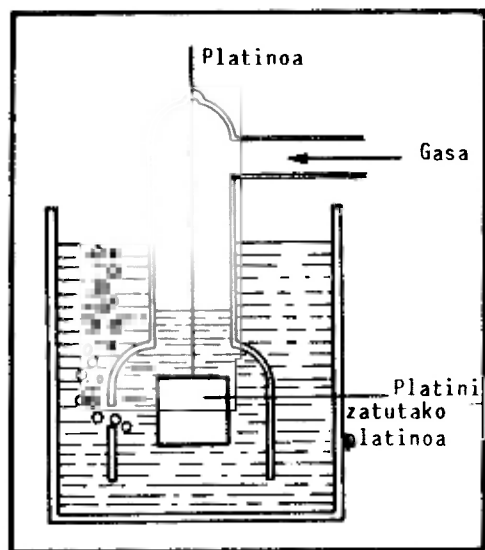
Ikurra: $M, Hg/M^{+z}$

Erreakzioa: $M^{+z}(a_{M^{+z}}) + ze^- \rightarrow M(a_M)$

Nernst-en ekuazioa:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ}_{M, Hg/M^{+z}} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{+z}}} \quad (16.31)$$

16.9.3.- GAS-ELEKTRODOA.



16.5. Irudia: Gas-elektrodoa.

Metal geldo batean zehar burbultatzen duen gas batez osatuta dago. Disoluziotan gasaren ioiak izango dira. Metala normalean platinoa izaten da. Honelako elektrodoen forma 16.5. irudian ikus daiteke. Hidrogenozko elektrodoa edo eta klorozkoa mota honetakoak dira. Lehenengoarentzat:

Ikurra: $Pt, H_2/H^+$

Erreakzioa: $H^+(a_{H^+}) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g, p_{H_2})$

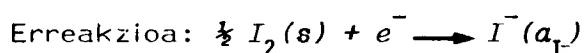
Nernst-en ekuazioa:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ}_{Pt, H_2/H^+} - \frac{RT}{F} \ln \frac{f_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H^+}} \quad (16.32)$$

non f hidrogenoaren iheskortasuna bait da. Presio baxuetan $f=p$.

16.9.4.- EZ METALA/EZ GASA.

Elektrodoak metalak ez diren substantziarekin ere egin daitezke. Adibidez, iodo solidoa I^- ioien presentzian; bromo likidoa Br^- ioien aurrean. Iodozko elektrodoarentzat hauxe dugu:

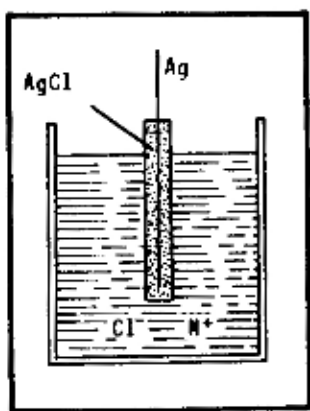


Nernst-en ekuazioa:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{Pt, I_2 | I^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{I^-} \quad (16.33)$$

16.9.5.- METALA/GATZ DISOLBAEZINA.

Bigarren klaseko elektrodoak deituak ere. Metal batez osatuta daude, kontaktoan bere gatz disolbaezin batekin. Disoluzioak gatzaren anioia izan behar du. Kalomela, zilarra/zilar kloruroa, beruna/berun sulfatoa, etab. mota honetako elektrodoak dira.



Adibidez, zilarra/zilar kloruro elektrotrodoaren kasuan:

16.6. Irudia: Ag/AgCl elektrodo.

Ikurra: $Ag/AgCl/Cl^-$

Erreakzioa:

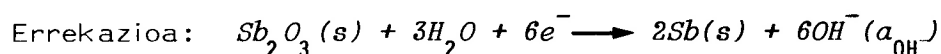


Nernst-en ekuazioa:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{Ag/AgCl/Cl^-}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (16.34)$$

16.9.6.- METALA/OXIDO DISOLBAEZINA.

Aurrekoaren guztiz antzerakoa da. Gatzaren ordez oxido bat dugu, besterik ez. Antimonio/antimonio(III)oxidoa mota honetako elektrodo da.



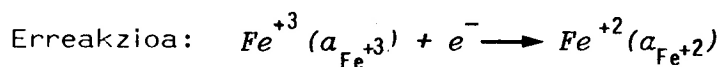
Nernst-en ekuazioa:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Sb}|\text{Sb}_2\text{O}_3|\text{OH}^-}^\circ - \frac{RT}{6F} \ln a_{\text{OH}^-}^6 \quad (16.35)$$

Elektrodo hau itzulgarria da OH^- ioiekiko.

16.9.7.- OXIDAZIO/ERREDUKZIOA.

Egia esan elektrodo guztietan gertatzen dira oxidazioa eta erredukzioa. Baina oxidazio/erredukzio elektrodoak, edo erredox elektrodoak, beste zerbaiti esaten zaio; hain zuzen ere, metal geldo bat disoluzio batean, zeinetan beste metal baten bi ioi oxidazio-egoera desberdinean bait daude. Platinoa, burdina(II) eta burdina(III) dagoen disoluzio batean sartzen dugunean honelako elektrodo bat lortzen dugu.



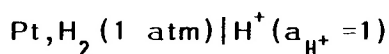
Nernst-en ekuazioa:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{+2}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+2}}}{a_{\text{Fe}^{+3}}} \quad (16.36)$$

16.10.- ELEKTRODO-POTENTZIAL NORMALAK.

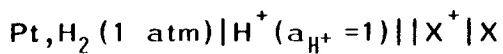
Elektrodo bat patroia hartuz gero beste edozein elektrodoaren potentziala erraz da kalkulatzeko. Horretarako elektrodo bat onar-

tu da patroi eta denek jadanik onartuta dutena hidrogenozko elektrodo normala da. Honentzat $\mathcal{E}^\circ$ -aren balioa zero da. Hidrogenozko elektrodoa gas-elektrodoa da, non H_2 -aren presioa 1 atm-koa den eta disoluzioaren aktibitatea $a_{H^+}=1$. Hau da.



Honekin eta beste elementuerdi batekin zelula bat eratzen bada, zelularen indar elektroeragileari elektrodo-potentzial erlatiboa edo elektrodo-potentziala esaten zaio. Elektrodo-potentzialaren zeinua bata edo bestea izango da katodo edo anodo bezala jokatzeko duenaren arabera. Horregatik hidrogenozko elektrodoa beti ezkerrean jarriko dugu. Beste modu batera esanik, elektrodoko erreakzioa beti erredukzioa izango da.

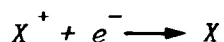
Adibidez:



Indar elektroeragilea

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \mathcal{E}_{es} - \mathcal{E}_{ez} = \\ &= \mathcal{E}_{X|X^+} - \mathcal{E}_{Pt, H_2 | H^+} = \mathcal{E}_{X|X^+} \end{aligned}$$

Elektrodo-erreakzioa



Zelularen indar elektroeragile estandarra, $\mathcal{E}^\circ$, bada, orduan elektrodo-potentzial normala izango dugu. 16-1. taulan, zenbait elektrodo-potentzial normal ikus daitezke.

16.1. TAULA: Zenbait elektrodoren potentzial normalak.

<i>Erreakzioerdia</i>	<i>E°</i> , voltatan
$F_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF$	3,06
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,07
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,82
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1,77
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,695
$H_3IO_6 + H^+ + 2e \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	1,6
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	1,52
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1,51
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,359
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Tl^{3+} + 2e \rightleftharpoons Tl^+$	1,25
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1,229
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1,195
$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,065
$ICl_2^- + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 2Cl^-$	1,06
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$	1,00
$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO + H_2O$	1,00
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0,94
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0,920
$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI$	0,86
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0,799
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0,789
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,771
$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$	0,73
$C_6H_4O_2$ (kinona) $+ 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2e \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	0,699
$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0,682
$PtCl_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0,68
$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,564
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	0,559
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0,536
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0,5355
$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0,521
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons S + 3H_2O$	0,45
$Ag_2CrO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + CrO_4^{2-}$	0,446
$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0,361

Zenbait elektrodoren potentzial normalak (Jarraipena).

<i>Erreakzioerdia</i>	<i>E°</i> , voltatan
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36
$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,337
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,334
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	0,32
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,268
$\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,153
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	0,141
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,1
$\text{AgBr} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,095
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,01
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
$\text{AgI} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,151
$\text{CuI} + e \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,185
$\text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0,23
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
$\text{V}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0,255
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,31
$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0,336
$\text{Ti}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	-0,37
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,18
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87
$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,04

16.11.- **ZELULA BATEN INDAR ELEKTROERAGILEAREN KALKULUA.**

Galvaniar zelula baten indar elektroeragilea kalkulatzeko elektrodoen E° balio tabulatuak ezagutu behar dira eta produktuen eta erreaktiboen aktibitate-koefizienteak. Ondoren Nernst-en ekuazioa aplikatu besterik ez dago. Horretarako 16.6.atalean emandako arauak jarraitu behar dira. Baldin eta jakinez gero zein den elektrodo negatiboa hau ezker aldean jarriko dugu; bestela, bietako edozein jarriko da hor. Ondo aukeratu badugu E -ren balioa positiboa izango da; negatiboa balitz jar elektrodoa bestekaldean.

16.12.- **OREKA-KONSTANTEAK E° -TIK ABIATURIK.**

Erreakzio baten oreka-konstantea energia askearen aldakuntza estandardarekin modu honetara lotuta dago:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (16.38)$$

zeinek beste hau eman bait dezake:

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (16.39)$$

edo

$$\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT} \quad (16.40)$$

Bi elementoendi elkartzuz gero, beraz, zelulako erreakzioaren oreka-konstantea kalkula daiteke. Metodo hau bera disolbagarritasun-biderkadurak kalkulatzeko erabil daiteke.

16.13.- **BIGARRÉN MAILAKO ERREFERENTZIAZKO ELEKTRODOAK.**

Hidrogenozko elektrodo normalak erabiltzeko orduan traba asko izaten dira experimental aldetik. Horregatik erreferentziazko bigarren mailako elektrodoak, zein lehenengoarekin konparatuak izango bait dira, gertatuta izan dira. Horietan erabilienak kalomeleko elektrodoa eta zilarra/zilar kloruro elektrodoa dira.

16.13.1.- KALOMELEKO ELEKTRODOA.

Ikurra: $\text{Hg} | \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 | \text{Cl}^-$

Erreakzioa: $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2 (s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^- (a_{\text{Cl}^-})$

Nernst-en ekuazioa:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ_{\text{Hg} | \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 | \text{Cl}^-} - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{Cl}^-})^2 \quad (16.41)$$

25°C-tan:

$$\mathcal{E} = 0,2678 - 0,05916 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (16.42)$$

Laborategian kalomeleko hiru elektrodo mota erabiltzen dira: asea, normala eta dezinormala, KCl disoluzioaren kontzentrazioaren arabera. Hiruetan erabiliena lehendabizikoa da berau baita errazena gertatzen.

Indar elektroeragilearen aldakuntza temperaturarekin hauxe da:

Asean: $\mathcal{E} = 0,2415 - 7,6 \cdot 10^{-4} (t-25)$

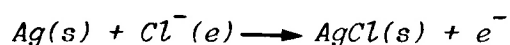
Normalean: $\mathcal{E} = 0,2800 - 2,4 \cdot 10^{-4} (t-25) \quad (16.43)$

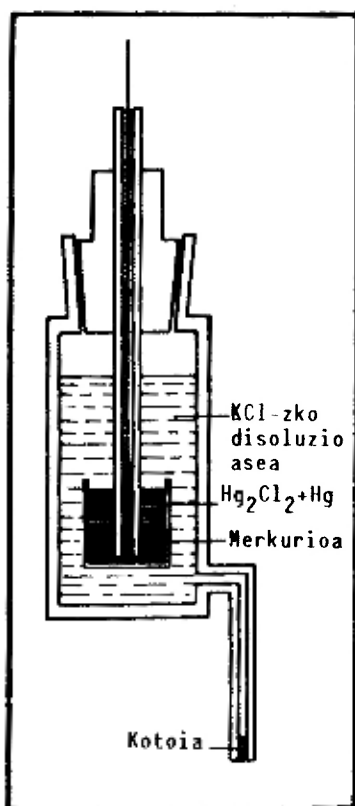
Dezinormalean: $\mathcal{E} = 0,3338 - 0,7 \cdot 10^{-4} (t-25)$

non t zelularen temperatura °C-tan baita 16.7.irudian honelako elektrodo bat ikus daiteke.

16.13.2.- ZILARRA/ZILAR KLOORURO ELEKTRODOA.

Ikurra, erreakzioa eta Nernst-en ekuazioa emanak ditugu jadanik. Aurrekoa bezala itzulgarria da Cl^- ioiekiko. Platinozko elektrodo batez, non zilarrezko geruza bat hauspeatu baita, osatuta dago. Zilar horren parte bat AgCl bihurtzen da elektrodoa anodotzat jartzen denean erreakzio honen arabera

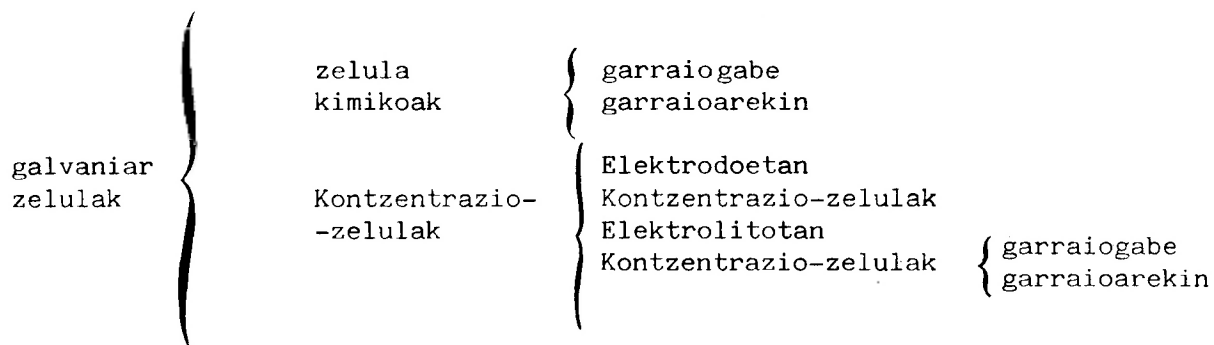




16.7. Irudia: Kalomelezko elektrodoa.

zioak, zein elektrodoarenak izan zein disoluzioarenak, desberdinak ez badira. Mota honetako zelulei kontzentrazio-zelula deritze.

Horrela bada, galvaniar zelulen sailkapen hau egin daiteke:



16.15.- GARRAIORIK GABEKO ZELULA KIMIKOAK.

Hauek bi elektrodo desberdinez eta elektrolito amankomunaz osatuta daude. Elektrodo horietan bat itzulgarria da anioiarekiko, eta bestea katioiarekiko. Mota honetako zelula bat egiteko, beraz,

Elektrodo honen indar elektroeragilea Cl^- ioiaren kontzentrazioaren menpekoa da eta bere balioa hau da:

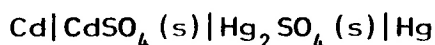
$$\mathcal{E} = 0,2223 - 0,05916 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (16.44)$$

16.14.- ZELULA-MOTAK.

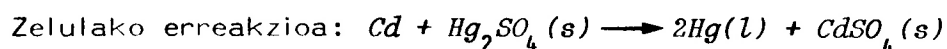
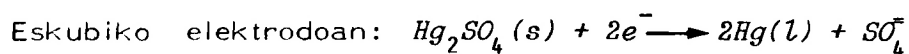
Bi elementuerdi konbinatzerakoan galvaniar zelula lortzen da. Elektrodoak diferenteak badira, orduan indar elektroeragilea erreakzio kimiko batek sortzen du eta zelula hauei zelula kimiko esaten zaie. Elektrodoak berdinak badira, ordea, ezin da indar elektroeragilerik izan, baldin eta kontzentrazioak,

elektrolitoa HCl-a bada, elektrodo bat aukeratu behar dugu itzulgarria Cl^- ioiekiko eta beste bat H^+ ioiekiko itzulgarria. Cl^- ioiekiko itzulgarria den elektrodoa kalomela izan daiteke. H^+ ioiekiko itzulgarria, berriz, hidrogenozko elektrodoa da.

Eman dezagun CdSO_4 elektrolito duen zelula bat:



non ezker aldeko elektrodoa Cd^{++} ioiekiko itzulgarria bait da eta eskubi aldekoa SO_4^- ioiekiko. Gertatzen diren erreakzioak hauetxek dira:



Nernst-en ekuazioa:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a \quad (16.45)$$

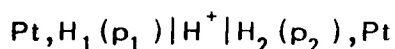
non

$$\mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}^\circ_{\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{SO}_4^-} - \mathcal{E}^\circ_{\text{Cd}|\text{Cd}^{++}}$$

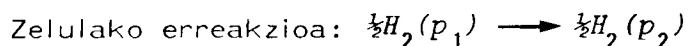
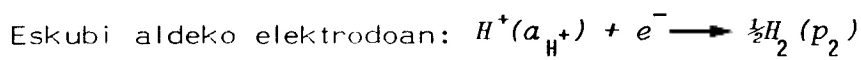
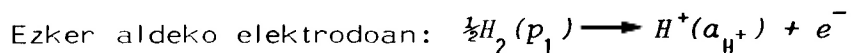
$$\mathcal{E}^\circ = 0,6153 - (-0,4021) = 1,0174 \text{ V}$$

16.16.- KONTZENTRAZIO-ZELULAK ELEKTRODOETAN.

Honelako zeluletan, bi elektrodo berdin baina kontzentrazio diferenteetan elektrolito berean murgilduta daude. Adibidea: hidrogenozko bi elektrodo izan daiteke, presio diferenteetan eta HCl-zko disoluzio batean murgilduta:



non erreakzio hauek gertatzen diren:

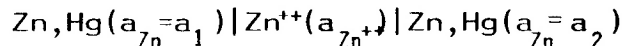


Nernst-en ekuazioa:

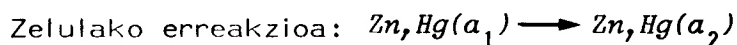
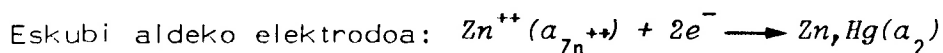
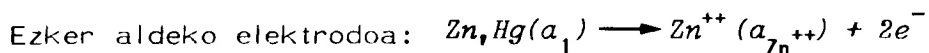
$$\mathcal{E} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (16.46)$$

zeinek, erreakzioa berezkoa izan dadin, hauxe esaten bait du: $p_1 > p_2$.

Meta honetako beste zelula bat kontzentrazio desberdineko amalgamazko elektrodoz osatuta egon daiteke. Elektrodoak metalaren ioiak dituen disoluziotan sartzen dira.



hauetxek dira erreakzioak:



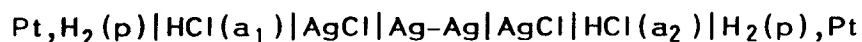
Nernst-en ekuazioa:

$$\mathcal{E} = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (16.47)$$

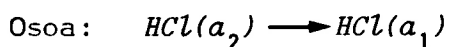
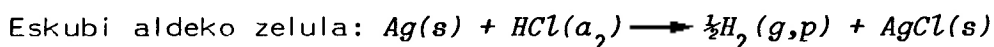
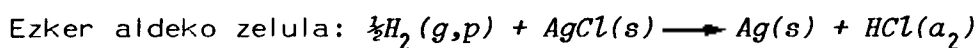
Amalgama oso diluituetan, aktibitateen ordez kontzentrazioak jar daitezke.

16.17.- **GARRAIORIK GABEKO KONTZENTRAZIO-ZELULAK ELEKTROLITOTAN.**

Garraiorik gabeko bi zelula kimiko elkartuz lortzen da; diferentzia bakarra elektrolitoaren kontzentrazioa izanik. Adibidez:



Erreakzio totala bi erreakzioen batura da.



Nernst-en ekuazioa, beraz:

$$\mathcal{E} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{a}_1}{\text{a}_2} \quad (16.48)$$

Erreakzioa berezkoa izango da, beraz, $\text{a}_2 > \text{a}_1$ denean.

16.18.- **OXIDAZIO/ERREDUKZIO ADIERAZLEAK.**

Platinozko alanbrea burdina(II) eta burdina(III) ioiak dituen disoluziotan murgiltzen badugu, potentziala 25°C-tan haxe da:

$$\mathcal{E} = 0,771 - 0,05915 \log \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (16.49)$$

Ondorengo kalkuluak erraztu arren aktibitateen ordez kontzentrazioak ipini ditugu. Bi modutara uler daiteke ekuazio hori. Potentziala $c_{\text{Fe}^{2+}}/c_{\text{Fe}^{3+}}$ erlazioaren funtzioa da. Baina, bestalde, ekuazioa honela ere idatz daiteke:

$$\log \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}} = \frac{0,771 - \mathcal{E}}{0,05915} \quad (16.50)$$

kontzentrazioen erlazioa potentzialaren funtzioa da.

Eman dezagun bi ioien kontzentrazioak 0,1 M direla; elektrodoaren potentziala orduan 0,771 Voltekoa. Ce^{4+} disoluzio diluitu baten zenbait tanta botaz gero, Fe^{2+} zenbait ioi oxidatu egingo dira:



Baina honek ez du Fe^{2+} eta Fe^{3+} ioien kontzentrazioa aldatzen, hain zuzen ere, erantsitako Ce^{4+} ioien kantitatea oso txikia delako. Potentzialak, beraz, lehengo zerean segituko du, hau da, 0,771 Voltatan. Bestalde, zerio(IV)/zerio(III) bikotearen potentziala hauxe da:

$$\mathcal{E} = 1,61 - 0,05915 \log \frac{c_{\text{Ce}^{3+}}}{c_{\text{Ce}^{4+}}} \quad (16.51)$$

edo

$$\log \frac{c_{\text{Ce}^{3+}}}{c_{\text{Ce}^{4+}}} = \frac{1,61 - \mathcal{E}}{0,05915} \quad (16.52)$$

Ce^{4+} eta Ce^{3+} kontzentrazioen erlazioa potentzialaren funtzioa da, eta hau Fe^{3+} eta Fe^{2+} ioien funtzioa. Nola gure kasuan $\mathcal{E} = 0,771$ den:

$$\log \frac{c_{\text{Ce}^{3+}}}{c_{\text{Ce}^{4+}}} = \frac{1,61 - 0,77}{0,0592} = \frac{0,84}{0,059} = 14 \quad (16.53)$$

$$\frac{c_{\text{Ce}^{3+}}}{c_{\text{Ce}^{4+}}} = 10^{14}$$

Ikusten denez, Ce^{4+} ioiaren kontzentrazioa ikaragarri jaitsi da Ce kantitate totalarekin konparatuz.

Kantitate txikitik dagoen substantziak adierazle bezala joka dezake. Kasu honetan Ce^{4+} ioia laranja kolorekoa da eta Ce^{3+} ioia koloregabea. Ce^{4+} disoluzio tanta bat botaz gero Fe^{3+} eta Fe^{2+} ioiak kontzentrazio berean dituen disoluziotara, Ce^{4+} disoluzioa koloretu egiten da, eta hauek burdina(II)/burdina(III) sistemaren potentziala zerio(III)/zerio(IV) sistemarena baino baxuagoa dela adierazten du.

Substantzia asko daude oso egokiak bikote baten potentziala adierazteko. Era oxidatuak eta erreduzituak kolore desberdina baidute substantzia adierazle bezala erabil daiteke. Eman dezagun adierazleak O eta ER ere oxidatua eta erreduzitua dituela; orduan:

$$O + e^- \rightleftharpoons ER \quad \log \frac{c_{ER}}{c_0} = \frac{\mathcal{E}^\circ - \mathcal{E}}{0,0592} \quad (16.54)$$

$\mathcal{E}^\circ = \mathcal{E}$ denean $c_{ER} = c_0$; $\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ + 0,0592$ denean $c_{ER} = (1/10)c_0$; eta $\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - 0,0592$ denean $c_{ER} = 10 c_0$ $\mathcal{E}^\circ$ baliotik 59 mV gorago adierazlea 90% era oxidatua dago; $\mathcal{E}^\circ$ baliotik 50 mV behera 90% era erreduzitua da.

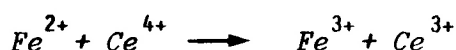
16.19.- BALORAZIO POTENTZIOMETRIKOAK.

Elektroaren potentziala baliokidetasun-puntua detektatzeko erabil daiteke. Adibide bezala Fe^{2+} ioiaren balorazioa Ce^{4+} -arekin ikusiko dugu. Platinozko elektrodo bat burdina(II) sulfatozko disoluziotan sartzen da kalomelezko erreferentzi elektrodo batekin batera. Bureta baten bidez zerio(IV) sulfatozko disoluzioa erantsiko dugu. Burdina(III)/burdina(II) bikotearen potentzial estandarra $\mathcal{E}_1^\circ$ izanik, eta zerio(III)/zerio(IV) bikotearena $\mathcal{E}_2^\circ$, platinoaren potentzialarentzat bi adierazpide ditugu

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Fe^{2+}}}{c_{Fe^{3+}}} \quad (16.55)$$

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_2^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Ce^{3+}}}{c_{Ce^{4+}}} \quad (16.56)$$

Baliokidetasun-puntu aurretik lehendabizikoa da egokiena, eta puntu horren ondoren bigarrena. Erreakzioa hauxe da:



Oreka-konstantea hauxe da:

$$K = \frac{c_{Fe^{3+}} c_{Ce^{3+}}}{c_{Fe^{2+}} c_{Ce^{4+}}} \quad (16.57)$$

eta hau ere bai

$$-\frac{RT}{F} \ln K = \mathcal{E}_2^\circ - \mathcal{E}_1^\circ \quad (16.58)$$

Fe^{2+} ioiaren hasierako kontzentrazioa C bazen, orduan baliokidetasun-puntuaren momentutan

$$C = c_{Fe^{2+}} + c_{Fe^{3+}} \quad (16.59)$$

Bedi C' zerio totalaren kontzentrazioa; orduan:

$$C' = c_{Ce^{3+}} + c_{Ce^{4+}}$$

Fe^{3+} sortzen denean Ce^{3+} ere sortzen da. Beraz: $c_{Fe^{3+}} = c_{Ce^{3+}}$

Orduan, beraz:

$$c_{Fe^{2+}} = C - c \quad \text{eta} \quad c_{Ce^{4+}} = C' - c$$

Oreka-konstantea

$$K = \frac{c^2}{(C-c)(C'-c)} \quad (16.60)$$

Baliokidetasun-puntuaren, zerioa eta burdina kontzentrazio baliokidetasun-puntuaren daude, hau da $C = C_{bp}$ eta

$$K = \left[\frac{c_{bp}}{C - c_{bp}} \right]^2 \quad (16.61)$$

Baliokidetasun-puntuaren (bp), beraz:

$$\left[\frac{c_{Fe^{2+}}}{c_{Fe^{3+}}} \right]_{bp} = \frac{C - c_{bp}}{c_{bp}} = \frac{1}{\sqrt{K}} \quad (16.62)$$

$$\ln \left[\frac{c_{\text{Fe}^{2+}}}{c_{\text{Fe}^{3+}}} \right]_{\text{bp}} = - \frac{1}{2} \ln K = - \frac{F(\mathcal{E}_2^\circ - \mathcal{E}_1^\circ)}{2RT} \quad (16.63)$$

eta:

$$\mathcal{E}_{\text{bp}} = \mathcal{E}_1^\circ + \frac{1}{2} (\mathcal{E}_2^\circ - \mathcal{E}_1^\circ) = \frac{1}{2} (\mathcal{E}_1^\circ + \mathcal{E}_2^\circ) \quad (16.64)$$

Potentziala baliokidetasun-puntuankasu honetan potentzial estandarden batezbesteko balioa da. 16.9.irudian, platinozko elektrodoaren potentziala dugu erantsitako Ce^{4+} ioiaren funtzioan. Potentziala biziki indartzen da baliokidetasun-puntuan; eta hauxe da, hain zuzen, voltimetroak detektatzen duena.

Analisian zehar disoluzioaren bolumena ez dela aldatzen suposatu dugu. Hau suposatuko ez bagenu prozesu matematikoa arras nekeztuko litzateke.

ARIKETAK.

16.1.- Zein da $C/Br_2(0,1 \text{ atm})/Br^-(0,5 \text{ e})/Br_2(1 \text{ atm})/C$ zelularen voltaia 25°C -tan.

16.2.- Weston pila normal batean ematen den erreakzioan kalkulatu ΔG , ΔS eta ΔH 25°C -tan. $\mathcal{E}=1,01841 \text{ V}$; $d\mathcal{E}/dT=-4,93 \cdot 10^{-5} \text{ VK}^{-1}$.

16.3.- Beheko erredukzio-potentzial estandardak emanik



erreakzioaren oreka-kontantea kalkulatu. $Fe^{3+}/Fe^{2+}=0,771 \text{ V}$; $Fe^{2+}/Fe=-0,440 \text{ V}$ eta $Pb^{2+}/Pb=0,126 \text{ V}$.

16.4.- Ag^+/Ag elektrodoaren erredukzio-potentzial estandarda $\mathcal{E}^\circ = 0,7996 \text{ V}$ da 25°C -tan. $AgCl$ -ren disolbagarritasun-biderkadura $1,56 \cdot 10^{-10}$ izanik, kalkulatu $\mathcal{E}^\circ Ag/AgCl/Cl^-$ elektrodoarentzat 25°C -tan.

16.5.- Bitez beheko datuak:

	$\mathcal{E}_{298}^\circ$	$d\mathcal{E}^\circ/dT$
$Cu^+ + 1e^- \longrightarrow Cu$	-0,52	-0,002
$Cu(NH_3)_2^+ + 1e^- \longrightarrow 2NH_3 + Cu$	-0,11	-0,003
$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	0,35	-0,0035

Kalkulatu:

a) $Cu + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Cu^+$ erreakzioaren oreka-konstantea.

b) $2NH_3 + Cu^+ \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+$ erreakzioaren ΔG° , ΔH° eta ΔS° .

16.6.- 25°C -tan $H_2|H_2SO_4(a)|H_2SO_4|H(g)$ zelularen EEI-a $0,612101 \text{ V}$ da. $\mathcal{E}^\circ=0,61515 \text{ V}$ bada, kalkulatu H_2SO_4 -zko 4 e disoluzio baten $\xi_{\pm}$.

16.7.- $\text{Cu}|\text{CuCl}_2(e)|\text{AgCl}|\text{Ag}$ pilarentzat $e=10^{-4}$ denean $\mathcal{E}_{298}^\circ=0,191 \text{ V}$ eta $e=0,2$ denean $\mathcal{E}_{298}^\circ=-0,074 \text{ V}$:

a) Idatzi elektrodoen eta pilaren erreakzioak.

b) CuCl_2 -aren $s_{\pm}=1$ dela $e=10^{-4}$ denean suposatuz, kalkulatu $s_{\pm}$ $e=0,2$ denean.

16.8.- $\text{Zn(s)}|\text{ZnCl}_2(0,005 \text{ e})|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg(l)}$ pilan $\mathcal{E}=1,2272 \text{ V}$ da 25°C -tan. $\mathcal{E}^\circ$ kalkulatu Debye-Hückel-en legea erabiliz.

16.9.- Bitez datuok

$$\text{Ti/Ti}^+ \quad \mathcal{E}_{298}^\circ = 0,34 \text{ V}$$

$$\text{Cd/Cd}^{2+} \quad \mathcal{E}_{298}^\circ = 0,40 \text{ V}$$

$$K_{\text{db}}(\text{TlCl}) = 1,6 \cdot 10^{-3} \quad 25^\circ\text{C-tan.}$$

a) Idatzi $\text{Ti/TlCl(s)}/\text{CdCl}_2(0,01 \text{ e})/\text{Cd}$ pilaren erreakzio katodiko, anodiko eta osoa.

b) Kalkulatu $\mathcal{E}$ eta $\mathcal{E}^\circ$, $s_{\pm}=1$ bada.

16.10.- Beheko datuak erabiliz, kalkulatu $2\text{Fe}^{2+} + \text{Au}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + \text{Au}^+$ erreakzioaren oreka-konstantea

	$\mathcal{E}_{298}^\circ$
$\text{Au}^+ + 1e^- \longrightarrow \text{Au}$	1,68 V
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Au}$	1,50 V
$\text{Fe}^{3+} + 1e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,77 V

17.- GAINAZAL-FENOMENOAK.

17.1.- GAINAZAL-ENERGIA ETA GAINAZAL-TENTSIOA.

17.2.- GAINAZAL-TENTSIOAREN MAGNITUDEA.

17.3.- FORMULAZIO TERMODINAMIKOA.

17.4.- KAPILARE-GORAPENA ETA -BEHERAPENA.

17.5.- GAINAZAL-TENTSIOA ETA ADSORTZIOA.

17.6.- GAINAZAL-FILMAK: MONOGERUZAK ETA MULTIGERUZAK.

17.7.- SOLIDOEN ADSORTZIOA.

17.8.- ADSORTZIO FISIKOA.

17.9.- ADSORTZIO KIMIKOA.

17.10.- INTERFASEEN FENOMENO ELEKTRIKOAK.

17.11.- ERAGIN ELEKTROZINETIKOAK.

17.12.- KOLOIDEAK.

17.13.- KOLOIDE LIOFILIKOAK ETA LIOFOBILIKOAK.

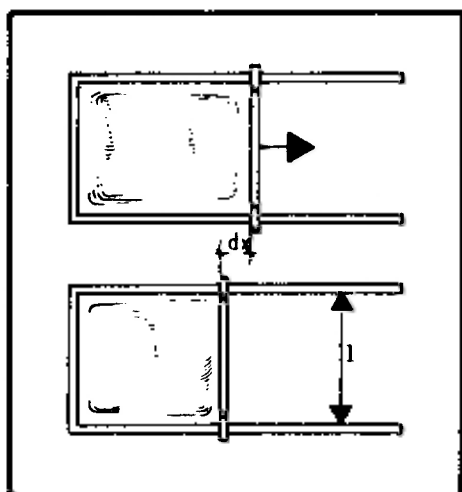
17.14.- ELEKTROLITO KOLOIDALAK. XABOIAK ETA DETERGENTEAK.

17.15.- EMULTSIO ETA APARRAK.

17.1.- GAINAZAL-ENERGIA ETA GAINAZAL-TENTSIOA.

Demagun era trinko batean ordenaturik dauden molekula esferikoz osaturiko solido bat dugula. Molekulak, E kohesio-energiak loturik daudela eta izan bedi $\epsilon = E/N$ molekula bakoitzak jasotzen duen kohesio-energia. Molekula bakoitza beste hamabirekin loturik dagoenez, honen lotura-indarra $\epsilon/12$ izango da. Gainazaleko geruza ere trinkoa bada, gainazaleko molekula bakoitza beste inguruko bederatziri loturik egongo da. Beraz, gainazaleko molekula baten kohesio-energia totala $9\epsilon/12 = 3\epsilon/4$ izango da. Guzti hau dela eta, zera ondoriozta dezakegu: gainazaleko edozein molekula barneko molekularekin aldaratzen badugu 75% besterik ez dago loturik. Beraz, gainazalean aurkitzen den molekula baten energia barnean aurkitzen den beste edozeinena baino handiagoa izango da. Honela edozein molekula barnetik azalera eramanez nahi baldin bada, energia eman beharko da. Likidoetan argudio bera erabil daiteke.

Suposa dezagun 17.1.irudian agertzen den itxura horretako alambre batean likido-geruza bat hedatzen dela. Pelikularen azalera dA batean handitzen bada, horren energia γdA batean handituko da γ gainazal-energia zentimetro karratuarekiko delarik. Eta energia handitzen baldin bada alambrearen mugimendua eragozten duen f indar bat existituko da. Alambrearen dx distantzia bat desplazatzen bada, $f dx$ energia bat kontsumituko da. Bi energia-aldaketa hauek berdinak dira, beraz:



$$f dx = \gamma dA$$

Baina azalera $2(l dx)$ gehitzen denez (pelikulak bi alde dituela kontutan hartu behar da) $f dx = \gamma 2l dx$ edota $f = \gamma 2l$. Alambrearen ukitzen duen pelikularen luzera l cm da alde bakoitzean, beraz guztira $2l$ cm. Ondorioz $\gamma = f/2l$ edota pelikula ukitzen den indarra da. Hau da, peli

17.1.Irudia: Pelikula hedatua.

kula-luzeraren zentimetroarekiko eragiten duen indarra likidoaren gai nazal-tentsio bezala definitzen da eta likidoaren azalera handitzearen aurkako indar bat bezala jotzen du. Gainazal-tentsioaren unitatea dina/cm da. Numerikoki honen balioa gainazal-energiak (erg/cm^2) azalerarekiko jasaten duen igoerarena bezalakoa da.

17-1.taulan zenbait likidoren gainazal-tentsioaren balioak agertzen dira.

17-1.TAULA: Likidoen gainazal-tentsioak 20°C-tara.

Likidoa	γ , dina/cm	Likidoa	γ , dina/cm
Azetona	23,70	Etil eterra	17,01
Bentzenoa	28,85	n-Hexanoa	18,43
Karbono(IV)kloruroa	26,95	Metanola	22,61
Etil azetatoa	23,9	Toluenoa	28,5
Etil alkohola	22,75	Ura	72,75

17.2.- GAINAZAL-TENTSIOAREN MAGNITUDEA.

17.1.galderan ikusten genuenez, gainazaleko atomoen energia barnekoena baino 25% handiago da gutxi gora behera. Energia-sobera hau ez da sistema arruntetan agertzen, gainazaleko atomoen kopurua oso txikia bait da atomo-kopuru totalaren aurrean. Adibidez, demagun zentimetro bateko aldea duen kubo bat dugula. Molekulen diametroa 10^{-8} cm-koa bada, ertz bakoitzean 10^8 molekula ipintzerik izango dugu. Beraz kuboan guztira $(10^8)^3 = 10^{24}$ molekulak izango ditugu. Aurpegi bakoitzean $(10^8)^2 = 10^{16}$ molekulak izango ditugu; kuboak 6 aurpegi daukanez, denetara 6×10^{16} molekulak izango dira gainazalean aurkitzen direnak. Beraz gainazaleko molekulen zatikia $6 \times 10^{16} / 10^{24} = 6 \times 10^{-8}$ da, hots, ehun milioi bakoitzarekiko sei molekula besterik ez dira gainazalean aurkitzen.

Ondorioz, gainazal-energia neurtzeko arras interesetaturik aurkitzen ez garen bitartez, honen eragina ahaz dezakegu.

Baina sistemaren gainazal/bolumen erlazioa oso handia bada, gainazal-energia agertu egingo zaigu, nahitaez. Kalkula dezagun, bada, partikulak zein tamaina izan beharko lukeen honen gainazal-energia totalaren 1% izan zedin. Energia honela adierazten bada:

$$E = E_v V + E_s A$$

non V eta A bolumena eta azalera eta E_v eta E_s bolumen-unitatearen eta azalera-unitatearen energiak bait dira. Nola $E_v = \epsilon_v N_v$ eta $E_s = \epsilon_s N_s$ bait dira, ϵ_v eta ϵ_s molekula bakoitzaren energiak izanik.

$$E = E_v V \left(1 + \frac{E_s A}{E_v V} \right) = E_v V \left(1 + \frac{N_s \epsilon_s A}{N_v \epsilon_v V} \right)$$

Aurrean ikusi dugunez, $(N_s/N_v) \approx 6 \times 10^{-8}$ eta $(\epsilon_s/\epsilon_v) \approx 1$, beraz

$$E = E_v V \left[1 + (6 \times 10^{-8}) \cdot \frac{A}{V} \right]$$

Bigarrenengo gaiak lehenengoaren 1% izan behar baldin badu, ondorioz $0,01 = 6 \times 10^{-8} (A/V)$. Eta honek $(A/V) \approx 2 \times 10^{-5}$ izatea garamatza. Kubo baten alde a bada, azalera $6a^2$ izango da eta bolumena a^3 . Beraz, $6/a \approx 2 \times 10^5$ eta $a \approx 3 \times 10^{-5}$ cm izango dira.

Honen bidez, beraz, gutxi gora beherako kuboaren tamainu maximoak zein heinekoa izan behar duen, gainazal-energiaren eragina jasan ahal izateko asma dezakegu. Praktikan zera ikusten da, 10^{-4} cm baino diametro txikiagoa duten partikuletan gainazal-energiaren eragina nabarmena dela.

17.3.- FORMULAZIO TERMODINAMIKOA.

Bi fase eta hauen arteko interfasea kontsidera ditzagun. Aukeratutako sistema zera izango da: M_1 eta M_2 faseen zatia eta B muga-gainazalez inguratutako S interfasearen zatia. Suposa dezagun interfasea S' posizio berri batera desplazatzen dela. Honen eraginez jasandako energia-aldaketak ondorengoak dira:

$$M_1 \text{ faseak: } dE_1 = TdS_1 - p_1 dV_1 \quad (17.1)$$

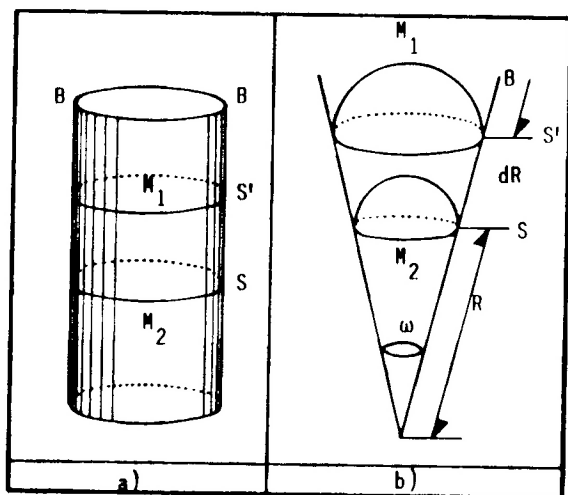
$$M_2 \text{ faseak: } dE_2 = TdS_2 - p_2 dV_2 \quad (17.2)$$

$$\text{Gainazalak: } dE_s = TdS_s + \gamma dA \quad (17.3)$$

Azken ekuazioaren kasuan $dW = -\gamma dA$. Gainazalak bolumenik ez duenez, $p dV$ ezin daiteke ager.

Energiaren aldaketa totala zera da:

$$\begin{aligned} dE &= dE_1 + dE_2 + dE_s = Td(S_1 + S_2 + S_s) - p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \gamma dA = \\ &= TdS - p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \gamma dA \end{aligned}$$



17.2. Irudia: Interfasearen desplazamendua: a) interfase launa; b) Interfase esferikoa.

Bolumen totala $V = V_1 + V_2$ denez, $dV_1 = dV - dV_2$, eta

$$dE = TdS - p_1 dV + (p_1 - p_2) dV_2 + \gamma dA \quad (17.4)$$

Entropia eta bolumena konstanteak badira, oreka-egoeran energiak minimo bat izango du, $dE = 0$, eta goi ko ekuazioa honela laburturik geldituko da.

$$(p_1 - p_2) dV_2 + \gamma dA = 0 \quad (17.5)$$

Baina, 17.2.a. irudian agertzen den bezala, interfasea launa bada eta B mugako gainazala interfaseari elkartzutak zaien aldeak dituen zilindro bat bada, orduan interfasearen azalera ez da aldatuko, $dA = 0 \cdot dV_2 \neq 0$ denez gero. $p_1 = p_2$ izan beharko da, (17.5) ekuazioa kontutan hartzen badugu. Beraz, gainazala edozein launek zati-tzen badu bereizturiko bi fasetan presioak balio bera izango du.

Interfasea launa ez bada, honen desplazamenduak azalera-aldaketa bat ekarriko digu. Ondorioz era berean bi fasetako presioak

desberdinak izatera eramango gaitu. Demagun mugako gainazala koni-koa dela eta interfasea R kurbadura-erradioa duen txapel esferiko bat dela. (Ikus 17.2.b.irudia). Txapelaren azalera $A = \omega R^2$ izango da eta kono eta txapelak mugatzen duten bolumena M_2 zonan $V_2 = \omega R^3 / 3$ da, non ω txapelak eratzen duen angelu solidoa bait da. Baina $dV_2 = \omega R^2 dR$ eta $dA = 2\omega R dR$ direnez gero, (17.5) ekuazioa honela idaz daiteke:

$$(p_2 - p_1) \omega R^2 dR = \gamma 2\omega R dR$$

edota

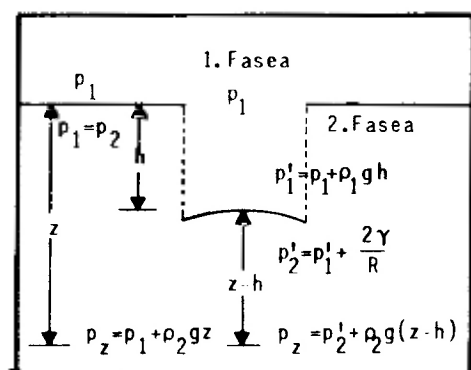
$$p_2 = p_1 + \frac{2\gamma}{R} \quad (17.6)$$

Hau da, gainazal konbexua duen fase baten barnean dagoen presioa kanpoan dagoena baino handiagoa izango da. Edozein gainazal, kurbaturen zehar pasatzerakoan sortzen den presio-diferentzia, kapilarren gorapena edo beherapenaren arrazoi fisikoa da, aurrerago aztertuko dugun bezala.

17.4.- KAPILARE-GORAPENA ETA -BEHERAPENA.

Barneko diametroa oso txikia duen hodi ireki bat (hodi kapilarra) likido batean partzialki murgiltzen badugu, likidoa maila desberdinetara geratuko da hodi barnean eta kanpoan. Jokamolde honen azalpena ondoko honetan datza: likido eta baporearen arteko interfasea kurbatuta da hodiaren barnean, eta launa, aldiz, kanpoaldean. (17.6) ekuazioa eta sistemak jasaten duen eragin grabitazionala kontutan harturik, sortzen den maila-diferentzia, gainazal-tentsioa eta bi fasen arteko dentsitate erlatiboak kalkula ahal izango ditugu.

17.3.irudian bi fase agertzen dira, 1 eta 2 zeintzuk interfase laun batez bereizturik bait daude zati batean ezik non 2 fasea konbexua bait da. Honela interfasearen mailak desberdinak dira zati laun eta kurbatuaren artean.



17.3. Irudia: Azalera baten zati kurbo eta launetan sortzen diren presioak.

dez erlazionaturik datoz. Oreka-baldintza zerau da: zati kurbatu eta launaren azpitik, z sakoneran dauden puntu guztiek presio berdina izatea. Bestela, z sakoneran zehar zona desberdinen artean, material-fluxua egongo litzateke. Baldintza honek, hots, presio-berdintasunak honako hau eskatzen du z sakoneran

$$p_1 + \rho_2 g z = p_2' + \rho_2 g(z-h) \quad (17.7)$$

Baina

$$p_2' = p_1' + 2\gamma/R$$

eta

$$p_1' = p_1 + \rho_1 g h$$

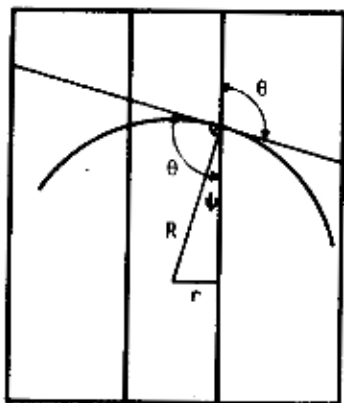
direnez (17.7) ekuazioak ondoko itxura berri hau hartzen du

$$(\rho_2 - \rho_1) g h = \frac{2\gamma}{R} \quad (17.8)$$

zeinek h -k, kapilare-beherapenak, gainazal-tentsioa, bi faseen dentsitatea eta azalera kurbatuaren kurbadura-erradioa erlazionatzen bait ditu. 2 fasearen, hots fase likidoaren, gainazala, konbexua dela suposatzen dugu. Kasu honetan kapilare-beherapena dago. Likidoaren gainazala ahurra bada, ordea, R negatiboa da eta orduan kapilare-beherapena negatiboa da, hau da kapilare-gorapena ematen da.

Izan bitez ρ_1 eta ρ_2 bi faseen dentsitateak. Izan bedi p_1 bi faseak bereizten dituen azalera launaren 1 faseko presioa; puntu hau, behe-rantz zuzendurik dagoen z ardatzaren jatorria bezala ($z=0$) kontsideratuko dugu. Beste puntuetako presioak, marrazkian agertzen direnak kontsideratuko ditugu; hots, p_1' eta p_2' , 1 eta 2 faseek interfase kurboan dituzten presioak izango dira, eta (17.6) ekuazioaren bi

(17.8) ekuazioa, hau da, gainazal-tentsioa kapilare-beherapena oinarriturik kalkulatzeko, erabiltzerik izan dadin, R , kurbadura-erradioa, hodiaren erradioarekin erlazionatu beharra dago. 17.4. irudiak kurbadura-erradioa, r , hodiaren erradioa, eta θ , ukipen-angeluaren arteko erlazioa ematen du.



17.4. Irudia.

17.4. iruditik

$$r/R = \sin \psi = \sin (\theta - 90) = -\cos \theta$$

edo $R = -r/\cos \theta$ (17.8) ekuazioan ordezkatzuz $-\gamma \cos \theta = \frac{1}{2}(\rho_2 - \rho_1)grh$ lortzen da.

h kapilare-beherapena jarri ordeztuz $-h$ kapilare-gorapena jar daiteke,

orduan

$$\gamma \cos \theta = \frac{1}{2} (\rho_2 - \rho_1) grH \quad (17.9)$$

H kapilare-gorapena izanik. $\theta < 90^\circ$ bada, meniskoa ahurra da eta H positiboa, hau da, $\theta > 90^\circ$ bada, meniskoa konbexua da eta H negatiboa.

17.5.- GAINAZAL-TENTSIOA ETA ADSORTZIOA.

Demagun 17.2.a. irudian adierazten den sistema, hots bi gainazal interfase laun batez bananduta. Interfasea launa denez $p_1 = p_2 = p$ da, eta sistema deskribatzeko energia askea funtzio egokia izango da. Osagai askoz osatutako sistema bada, osagai bakoitzaren potentzial kimikoak berdina izan behar du faseetan eta interfasean. Sistemaren energi aldaketa osoa honela adieraziko da.

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (17.10)$$

γdA azalera-aldaketari dagokion energia askeko aldaketa izanik. Bi faseei dagozkien energia askeko gehikuntzak zerauek dira:

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dp + \sum_i \mu_i dn_i^{(1)}$$

$$dG_2 = -S_2 dT + V_2 dp + \sum_i \mu_i dn_i^{(2)}$$

Energia askearen aldaketaren ekuazioari bi azken hauek kenduta ondoko hau dugu:

$$d(G - G_1 - G_2) = - (S - S_1 - S_2) dT + (V - V_1 - V_2) dp + \gamma dA + \sum_i \mu_i d(n_i - n_i^{(1)} - n_i^{(2)})$$

Interfaseak eragin fisikorik sortuko ez balu, G , energia osoaren eta $G_1 + G_2$ faseen energia askeen baturaren arteko kendura, zero izango litzateke. Baina interfaseak eragin fisikoak sortzen dituzenez $G - (G_1 + G_2)$ kendurak, gainazalaren presentziari dagokiona, balio bat izango du. Eragin honen kausari, G_g , **gainazal-energia askea** deritzo. Orduan

$$G_g = G - G_1 - G_2; \quad S_g = S - S_1 - S_2; \quad dn_i^{(g)} = n_i - n_i^{(1)} - n_i^{(2)}$$

Irakurlea ohar bedi interfaseak ezin duela $V = V_1 + V_2$ baldintza geometrikoa interferitu eta beraz $V - V_1 - V_2 = 0$ da. Ekuazio diferentzialak ondoko itxura berri hau hartzen du:

$$dG_g = -S_g dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^{(g)} \quad (17.11)$$

Demagun 17.2.a.irudiko B zilindroaren muga-gainazalaren erradioa zerotik balio finitu bateraino handitzen dela tenperatura, presioa eta konposizioa konstante mantendurik. Honela, interfasearen azalera zerotik A-raino zabalduko da eta $n_i^{(g)}$ zerotik $n_i^{(g)}$ -raino ugalduko da, γ eta μ_i konstante mantentzen direlarik. Hau dela eta, (17.

11) ekuazioa integratuz

$$\int_0^{G_g} dG_g = \gamma \int_0^A dA + \sum_i \mu_i \int_0^{n_i^{(g)}} dn_i^{(g)}$$

honako hau lortzen da:

$$G_g = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^{(g)} \quad (17.12)$$

Azken ekuazio hau diferentziatuz

$$dG_g = \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^{(g)} + \sum_i n_i^{(g)} d\mu_i \quad (17.13)$$

(17.11) eta (17.13) ekuazioak kenduz

$$0 = S_g dT + A d\gamma + \sum_i n_i^{(g)} d\mu_i$$

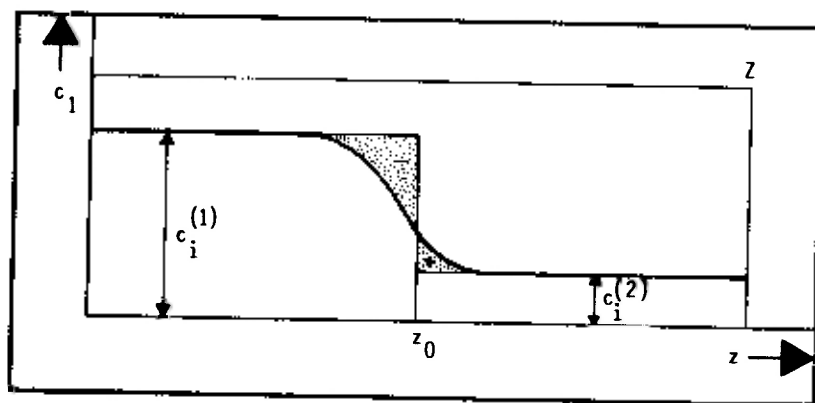
A-z zatituz eta birmoldatuz

$$d\gamma = -\sigma dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (17.14)$$

$\sigma = S_g/A$ azalera-unitatearekiko entropia, eta, $\Gamma_i = \frac{n_i^{(g)}}{A}$, gainazal-gehegia izanik.

Tenperatura eta presioa konstante baldin badira,

$$d\gamma = -(\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + \dots) \quad (17.15)$$



17.5. Irudia.

Gainazal-gehiagiaren esanahia egokiago mamitzeko A zehaztu behar dugu. A azalera konstantea duen zutabe bat kontsidera dezagun. 1 faseak 0 eta z_0 arteko espazioa betetzen du, eta $V_1 = Az_0$ bolumena dauka. 2 faseak z_0 eta Z arteko espazioa betetzen du eta $V_2 = A(Z - z_0)$ bolumena dauka. 17.5. irudian i espeziearen c_i kontzentrazio molarra z altueraren funtzio bezala adierazten da. Bi faseen arteko interfasea z_0 -n dago gutxi gora behera. z_0 inguruko alderdian kontzentrazioa $c_i^{(1)}$ -etik $c_i^{(2)}$ -raino aldatzen da. Sisteman dagoen i espeziearen mol-kopurua kalkulatzeko, c_i , $dV = Adz$, bolumen-elementuaz biderkatzen da eta ondoren integratzen da 0 -tik Z -raino.

$$n_i = \int_0^Z c_i Adz = A \int_0^Z c_i dz \quad (17.16)$$

1 eta 2 faseetako mol-kopuru osoak barne-kontzentrazioen funtzio gisa eman daitezke ere bai.

$$n_i^{(1)} = A \int_0^{z_0} c_i^{(1)} dz$$

$$n_i^{(2)} = A \int_{z_0}^Z c_i^{(2)} dz$$

$n_i^{(g)}$ -ren definizioa erabiliz

$$n_i^{(g)} = n_i - n_i^{(1)} - n_i^{(2)}$$

$$= A \left[\int_0^Z c_i dz - \int_0^{z_0} c_i^{(1)} dz - \int_{z_0}^Z c_i^{(2)} dz \right]$$

Baina $\Gamma_i = n_i / A$ eta

$$\int_0^Z c_i dz = \int_0^{z_0} c_i^{(1)} dz + \int_{z_0}^Z c_i^{(2)} dz$$

orduan

$$\Gamma_i = \int_0^{z_0} (c_i - c_i^{(1)}) dz + \int_{z_0}^Z (c_i - c_i^{(2)}) dz \quad (17.17)$$

Integraletako lehenengoa, 17.5. irudiko z_0 -ren ezkerraldean ilundutako alderdiaren integral negatiboa da, bigarrena, ordea, z_0 -ren eskubialdean ilundutako azalera da. Nabaria da, marrazkia ma-

rrazteko era dela kausa, Γ_1 , bi integralon batura negatiboa dela. Baina halaz ere, Γ_1 balioa z_0 , erreferentzi planuaren aukeraketaz menpekoa da. z_0 ezkererant higituz Γ_1 -k balio negatiboa hartzen du. Erreferentzi planua higituz gainazal-gehiegien zenbakizko balioa nahi adina alda daiteke. Demagun, erreferentzi planua puntu batean ipintzen dela konposagai baten gainazal-gehiegia zero izanik. Eskuarki, konposagai hau disolbatzailetzat jotzen da eta 1 osagai bezala izendatzen da. Orduan:

$$\Gamma_1 = 0$$

Baina, generalean, erreferentzi planuaren posizio honek ez du zero balioa ematen beste osagaientzat. Hau dela eta, bi osagaietako sistema batean (17.15) ekuazioak beheko itxura berria hartzen du:

$$-d\gamma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (17.18)$$

Disoluzioa diluitua bada

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln c_2$$

eta

$$d\mu_2 = RT \left(\frac{dc_2}{c_2} \right)$$

orduan

$$- \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_{T,p} = \Gamma_2 \left(\frac{RT}{c_2} \right)$$

edo

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c_2} \right)_{T,p} \quad (17.19)$$

Honi Gibbs-en adsortzio-isoterma deritzo.

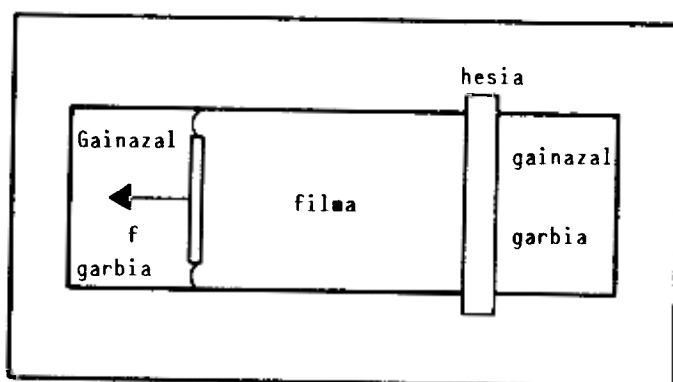
17.6.- GAINAZAL-FILMAK: MONOGERUZAK ETA MULTIGERUZAK.

Badago zenbait substantzia disolbaezin likido baten azale

ran zabaltzen direnean geruza monomolekular bat osatzen dutenak. Kate luzeko azido karboxilikoak hala nola esteariko eta oleikoa, uretan horrelako fenomenoak ematen dute. Urak, katearen mutur batean dagoen -COOH taldea erakartzen du, eta aldiz, kate alifatiko luzea ez du erakartzen.

LANGMUIR, Irving

Iparramerikar fisikaria, (1881-1957)
Zientziari eman dion ekarpen oparoe-
na gainazal-kimikaren azterketa teo-
rikoa eta praktikoa izan da. Balen-
tziaren teoria garatzen laguntza han-
dia eman zuen ere. 1932.urtean Kimi-
kako Nobel Saria jaso zuen.



17.6.Irudia.

Langmuir-en upelatxoa, hots sakonera txikiko upelatxo bat, ertzeraino urez betetzen da, 17.6.irudia. Filma, flotagailu eta hesia-
ren arteko azalera hedatzen da, bentzenotan disolbatutako azido es-
tearikoa erantsiz. Bentzenoa lurrindu egiten da azido estearikoa gai-
nazalean geldituz. Flotagailua upelatxoari zurrunki lotuta da, honela,
f, alboindar bat sortuko da tortsio-alanbre batez neur daitekeena.

Hesia higituz, filmak estaltzen duen azalera nahi adina al-
da daiteke. Azalera zerorantz txikitzen bada hesian dagoen indarra
zero da azalera kritiko bat arte eta hortik aurrera indarra azkarki
handitzen da, 17.7.a.irudia. Azalera kritikoaren balioa molekulako
 $20,5 \text{ \AA}^2$ da.

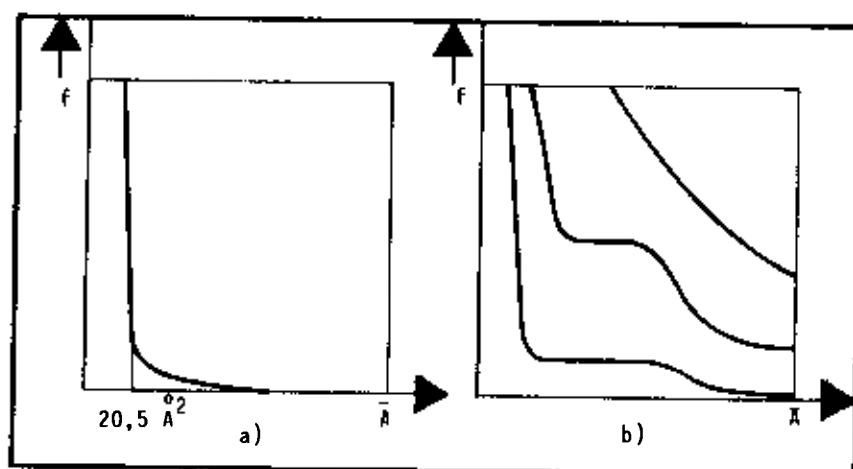
Gainazal garbia duen upelatxoaren zatiarekin gonbaratuz, 1 indarra sortzearen kausa filmaz estalitakoak duen gainazal-tentsioa da. Hesiaren luzera l bada eta hesia $\mathbf{dx}$ distantzia higitzen bada filmaren azalera $l dx$ txikitzen da. Energia handiketa $\gamma_0 l dx - \gamma l dx$ da

γ_0 eta γ ura eta estalitako gainazalaren gainazal-tentsioak izanik. f indarraren aurka dx distantzia higitzean energia sortzen da eta beraz:

$$f dx = (\gamma_0 - \gamma) dx$$

edo

$$f = \gamma_0 - \gamma \quad (17.20)$$



17.7. Irudia.

17.7.irudiko kurbaren arabera, gainazal garbia eta estalitako gainazalaren gainazal-tentsioak ez dira oso desberdinak molekulek paketamentu maximoa lortu arte.

17.8.irudiak gainazal-presioaren jokabidea oso azalera handitan eta gainazal-presio baxutan adierazten du. Kurbek gas idealen isoterma antza handia dute. Berez, kurbaren goikaldeak, antzeko lege bat betetzen du:

$$f \bar{A} = kT \quad (17.21)$$

$\bar{A}$ molekulako azalera eta k Boltzmann-en konstantea izanik. (17.21) ekuazioa berehala lortzen da gasen teoria zinetikoa aplikatuz, "gas"-a bidimentsionala dela suposatu ondoren 17.8.irudiko sapadek likuefakzioaren antzeko fenomeno bat irudikatzen dute.

Badago (17.21) ekuazioa lortzerik Gibbs-en adsortzio-isoterma erabiliz.

$$d\gamma = -RT \Gamma_2 \frac{dc_2}{c_2}$$

baina $d\gamma = \gamma - \gamma_0$, eta

$$dc_2 = c_2^* - 0$$

c_2^* azido estearikoaren kontzentrazioa fase likidoan izanik, eta

$$\frac{dc_2}{c_2} = \frac{c_2^* - 0}{c_2^*} = 1$$

orduan

$$\gamma - \gamma_0 = -RT \Gamma_2$$

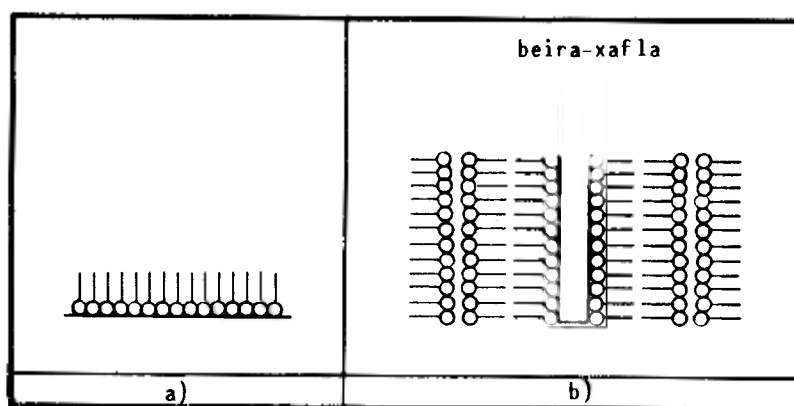
baina $f = \gamma_0 - \gamma$ eta $R = N_0 k$

$$f = kT(N_0 \Gamma_2)$$

$N_0 \Gamma_2$ cm^2 -ko molekula-kopurua denez, $\bar{A} = 1/N_0 \Gamma_2$ molekula batek estaltzen duen azalera da eta azkenik

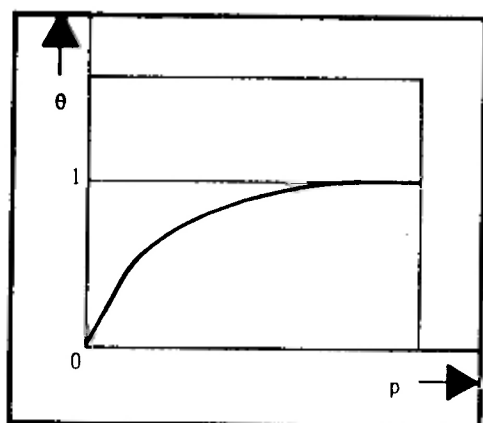
$$f\bar{A} = kT$$

(17.21) ekuazioa hain zuzen.



17.8. Irudia: Gainazal-filmak.

Maximoki paketatuta dagoen filma batetik zehar beira-lamina bat murgiltzen bada, laminatxoa ateratzerakoan, azido esterearioaren mutur polarrak laminari itsasten zaizkio. Lamina murgiltzen bada, ur azaleko mutur hidrokarbonatuak, hidrofobikoak alegia, beira-laminakoekin batzen dira: 17.8.b.irudian laminaren azaleran molekulek hartzen duten ordenamendua ikus daiteke.



17.9.Irudia: Langmuir-en isoterma.

Elkarren segidan egindako murgilketaren bidez laminaren gainean azido estearikozko geruza bat era daiteke zeinek geruzak molekularrezko kopuru jakin bat bait du. Hogeiren bat murgilketa egin ondoren hain lodia eta geruza kolore-interferentziak gerta daitezkeela eta beronen lodiera kalkula ahal dezakegu. Murgilketa-kopurua erabiliz geruza molekularren kopurua jakin daiteke eta lodiera ezagutzen bada berehalakoa da molekulu-

laren luzeraren kalkulaketa. Metodo erraz eta arrunt honek oso emaitza zehatzak ematen ditu, nahiko ados daudenak X izpien difrakzioz lortzen direnekin.

17.7.- **SOLIDOEN ADSORTZIOA.**

Koloratzaile baten disoluzio diluitu batean birrindutako solido bat eragiten badugu, disoluzioaren kolorearen intentsitatea jaitziko da. Birrindutako solidoa presio baxuko gas batekin kontaktuan jartzen bada gasaren presioa bortizki txikitzen da. Bi kasuetan bai gasa eta bai koloratzailea solidoaren gainazalean adsorbituta izaten dira. Fenomenoaren magnitudeak adsorbatoaz, absorbatutako substantziaz alegia, eta adsorbatzaileaz, birrindutako solidoaz hain zuzen, dependatzen du.

Freundlich-en isoterma, fenomeno hau deskribatzeko proposaturiko lehendabizikoetako ekuazioa izan zen.

$$m = K c^{1/n} \quad (17.22)$$

m , adsorbatzaile-gramu batekiko adsorbatutako gramo-kopurua, c , kontzentrazioa eta K eta n konstanteak izanik. m , c -ren funtzio bezala neurtuz eta $\log m$ vs $\log c$ irudikatuz K eta n lortzen dira. Freundlich-en isotermak adsorbatoaren kontzentrazio altutan errazten du.

Adsortzioaren prozesua ekuazio kimiko baten bidez adierazterik badago. Adsorbatoa gasa baldin bada:



A adsorbato gaseosoa, S gainazalean hutsik dagoen leku bat eta AS , S lekuan adsorbatutako A -zko molekula bat izanik. Oreka-konstantea ondoko era honetara adieraziko da:

$$K = \frac{x_{AS}}{x_S p}$$

non x_{AS} betetako lekuen frakzio molarra, x_S hutsik dauden lekuen frakzio molarra eta p gasaren presioa bait dira. x_{AS} -ri σ esaten bazaio, $x_S = (1 - \sigma)$ izango da eta goiko ekuazioak honako itxura berri hau hartzen du.

$$Kp = \frac{\sigma}{1 - \sigma} \quad (17.23)$$

zeini Langmuir-en isoterma esaten bait zaio. (17.23) ekuazioa beste modu batera idazterik badago ere

$$\sigma = \frac{Kp}{1+Kp} \quad (17.24)$$

Adsortzioa disoluzioei badagokie p -ren ordezt c , kontzentrazioa, ipintzen da.

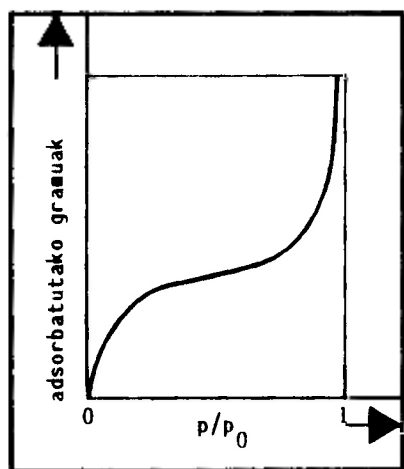
Adsorbatzaile jakin batentzat m adsorbatutako substantzia-kantitatea σ -rekiko proportzionala izango da, hots $m=b\sigma$, b konstante bat izanik. Orduan,

$$m = \frac{bKp}{1+Kp} \quad (17.25)$$

edo

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bKp} \quad (17.26)$$

$1/m$ vs $1/b$ irudikatuz b eta K konstanteak aurki daitezke.



Langmuir-en isoterma Freundlinch-ena baino erabilgarriago izaten da, monoggeruza bat eratzen bada. Presio baxutan $Kp \ll 1$ eta $\sigma \approx Kp$, σ presioarekin linealki handitzen da; baina, presio altutan, ordea, $Kp \gg 1$ eta $\sigma \approx 1$.

17.10. Irudia: Adsorbatzioa multigeruzetan.

17.8.- ADSORTZIO FISIKOA.

Adsorbatoak eta gainazal adsorbatzaileak Van der Waals-en indarrez elkarrekiten badute soilik, adsortzioa fisikoa dela esaten da. Tenperatur igoerak nabariki jaisten du adsortzioa.

Van der Waals-en indarrak likuazioaren eragile direnez, temperatura kritikoaren gainetiko temperaturetan ez da adsorbato gasosoaren adsortziorik ematen. Honela, gasaren presioak adsorbato likidoaren lurrintze-presioaren antzeko balioak baditu, adsortzio geruza anizkoitzetan emango da, 17.10.irudia.

17.9.- **ADSORTZIO KIMIKOA.**

Molekulek gainazalarekin erreakzio kimikorik jasaten badute adsortzioa kimikoa izan dela esaten da. Kasu honetan loturak osatu eta hautsi egiten direnez, adsortzio-beroak altuak dira. Adsortzio kimikoak monogeruza bat besterik ez du osatzen eta Langmuir-en isoterma egokia da kasu honetan.

Adsortzio kimikoa eta fisikoa egokiago ulertzeko, nitrogenoak eta burdinak duten jokabidea adibide zehatza da. Nitrogenoa likidoa denean, 83 K, burdinak nitrogeno, N_2 , gisa adsorbitzen du. Adsorbatutako kantitatea temperaturarekin jaisten da. Giro-tenperaturan burdinak ez du nitrogenorik adsorbitzen. Temperatura altutan, 773 K, burdinak nitrogenoa atomo gisa kimikoki adsorbitzen du.

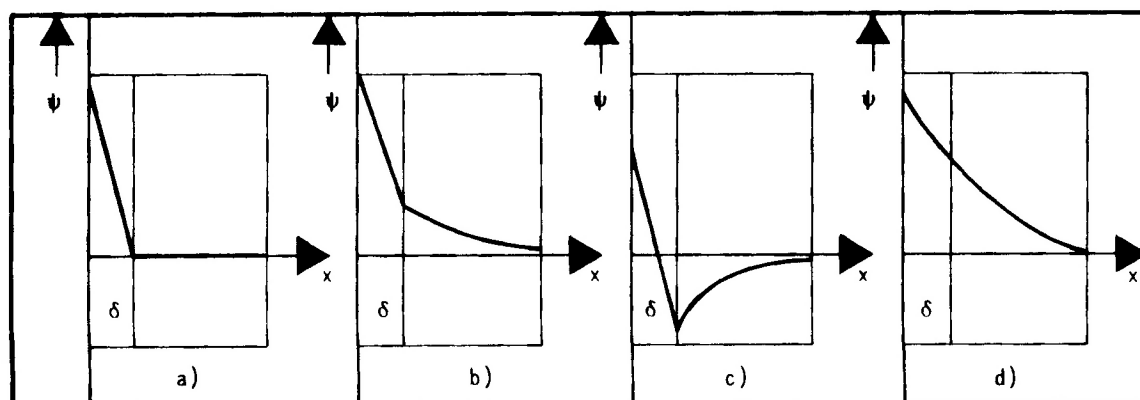
17.10.- **INTERFASEEN FENOMENO ELEKTRIKOAK.**

Konposagarritasun kimiko desberdineko bi fase kontaktuan badaude, bi faseon artean potentzial-diferentzi bat sortzen da. Potentzial-diferentziak kargen banankuntza eragiten du; honela, interfasearen aurpegi bat positiboki eta bestea negatiboki kargatzen dira.

Hauetako fase bat solidoa bada eta bestea disoluzio elektrolitiko bat, geruza bikoitzaren zenbait antolakuntza desberdin posible dira.

Suposa dezagun gainazal solidoa positiboki kargatuta dagoela eta disoluzio elektrolitikoak karga berdina baina negatiboa duela. Lehenengo posibilitatea, karga negatiboa solidoaren gainazale-tik δ distantzia txikira egotea da. 17.11.a.irudian disoluzioaren ψ potentzial elektrikoaren aldaketa distantziaren funtzio bezala ematen da. Geruza bikoitz finko honi "Helmholtz-en geruza bikoitza" deritzo.

Bigarren posibilitate bat zera da: δ distantziara geruza bikoitza finkoa eratzea, baina solidoaren karga positiboa guztiz orekatzen ez duena, eta karga negatiboaren beste zatiak banaketa difusoa izatea; 17.11.b.irudia. Geruza bikoitzaren zati difusoiari Gouy-en geruza" deritzo.



17.11.Irudia: Geruza bikoitzen potentzialak.

Azkenik, geruza finkoak solidoaren karga negatiboa orekatzeko, behar duen baino karga negatibo handiagoa izan dezake. Kasu honetan Gouy-en geruza positiboki kargatuta dago, 17.11.c.irudia. Geruza finko eta difusoen edozein gonbinaketari Stern-en geruza bikoitza deritzo.

STERN, Otto

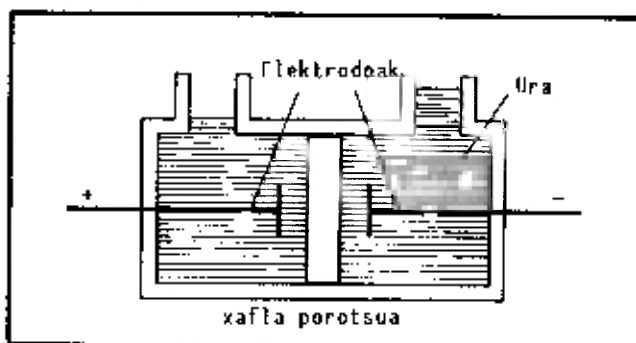
Alemania-ko Sohrau-n jaio zen 1888.urtean. Teknologiazko Carnagie Institutuko irakasle izan zen. Protoien momentu magnetikoa aurkitzeko izpi molekularren bidezko metodo bat asmatu zuelako, 1943.urtean Nobel Saria eman zioten.

Gouy-en geruza huts batek duen itxura 17.11.d.irudian ikus daiteke.

17.11.- ERAGIN ELEKTROZINETIKOAK.

Geruza bikoitzak lau eragin elektroinetiko sor ditzake:elektrosmosia, fluxu-potentziala, elektroforesia eta jalkitze-potentziala (edo Dorn efektua).

Demagun 17.12.irudiko tresna, kuartzoko diska porodun bat duena posizio finko batean eta urez beteta dagoena. Elektrodoen artean potentzial elektrikorik jartzen bada gonbartimendu kationikorantz ur-fluxua sortzen da. Kasu honetan, kuartzoa eta ura, geruza bikoitzaren zati difusoa positiboki kargatuta dago. Karga positibo hau elektrodo negatiborantz higitzen da eta ura honekin batera isurtzen da (elektrosmosia).Tapoi baten poroetan zehar ura pasarazten bada, karga tapoiaren alde batetik bestera garraiatzen da, potentzial-diferentzia bat sortuz elektrodoen artean; hau da, hain zuzen fluxu-potentziala.



17.12.Irudia.

Likido batean esegita eta egokiro birrinduta dauden partikulek karga elektrikoa dute eta hau partikularen berezko karga gehi geruza bikoitzaren zati finkoarena da. Esegidurari, eremu elektriko bat aplikatzen bazaio, partikulek norabide bat hartuko dute daramaten kargaren arabera (**elektroforesia**).

Geruza bikoitzaren zati difusoa higikorra eta aurkako karga duenez beste elektrodoak erakarriko du.

Partikula-esegidura bat jalkitzen uzten bada, beraien karga ontziaren sakonerara eramaten dute eta zati difusoen goikaldean uzten dute. Orduan, ontziaren hondoaren eta goikaldearen artean potentzial-diferentzia bat sortzen da, "**jalkitze-potentziala**" alegia.

Efektu elektrozinetiko hauen magnitudea geruza bikoitzaren zati difusoa gelditzen den kargaren menpekota da. Geruza bikoitzaren zati finko eta higikorraren artean dagoen mugaren potentzialari "**zeta potentziala**" esaten zaio (ξ potentziala) zati higikorraren karga ξ -ren menpekota da eta beraz efektu elektrozinetikoak ere bai.

17.12.- **KOLOIDEAK.**

Ingurune jarrai batean xeheki birrindutako partikulen esegidurei "**dispertsio koloidal**" esaten zaie. Partikulei, fase dispertso edo koloide deritze. Disoluzio arrunt baten eta dispertsio koloidal baten arteko diferentzia partikulen tamainan datza. Disoluzio koloidal baten partikula-tamaina 10^{-4} - 10^{-7} cm tartean dago. Partikulak horren txikiak izanik, bolumen unitatekiko azalera handia dute eta honela gainazalarekin zerrikusia duten fenomenoak oso ondo ematen dituzte.

17-2.Taulan dispertsio koloidalezko mota desberdinak azaltzen dira.

17-2.TAULA: dispertsio koloidalezko motak.

Ingurune dispertsatzailea	Fase dispertsoa		
	Gasa	Likidoa	Solidoa
Gasa	—	lainoa	kea
Likidoa	aparra	emultsioa	esegidura
Solidoa	apar solidoa	?	esegidura

17.13.- **KOLOIDE LIOFILIKOAK ETA LIOFOBIKOAK.**

Koloideen artean bi mota nagusi dago: "liofilikoa" (disolbatzaileaz erakarpen handia dutenak) eta "liofobikoak" (disolbatzaileaz erakarpen gutxi dutenak). Koloide liofilikoei zenbait kasutan "gel" esaten zaie eta liofobikoei "sol". Liofobikoak, generalean, substantzia disolbaezinak dira, metodo bereziaz dispertsatzen direnak disolbatzailean. Liofilikoak, generalean, disolbagarriak dira.

Partikula koloidalak karga elektrikoa garraiatzen dute, zein partikularen berezko karga gehi inguratzen duten kontraioena bait da. Esegidura liofobiko baten egonkortasuna herstuki lotuta dago partikula kargatuta dagoenaren egitearekin; partikulek zeinu bereko karga dutenez elkarkontra egiten dute. Partikulen karga neutralizatzen bada partikulak bildu egiten dira eta esegidura hondatzen da.

Partikula koloidaleen karga neutralizatzeko modu bat, esegidurari elektrolito bat botatzea da.

Koloide liofilikoen egonkortasuna liofobikoena baino handiagoa da.

17.14.- **ELEKTROLITO KOLOIDALAK. XABOIAK ETA DETERGENTEAK.**

Xaboia kate luzea duen gantz-azido baten metal-gatza da. Adibiderik arruntena, sodio estearatoa da ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$) kontzentrazio

baxutan estearato-disoluzioa, banandurik dauden sodio eta estearato ioiez osatuta dago. Kontzentrazio jakin batean estearato ioiak "mizela" izeneko mordotan biltzen dira. Mizelak, 100 bat estearato ioi izan ditzake. Mizelaren itxura esferikoa da; kate hidrokarbonatuak barnealdean daude eta -COO^- talde polarrak gainazalean daude. Gainazalean dauden talde polarrek uretan egonkortzen dute mizela. Mizelak koloiden baten tamaina du eta kargatuta dagoenez ioi koloidal bat da. Mizelak, ioi positibo asko hartzen ditu gainazalean kontraioi gisa.

Mizelaren barnealdeko alderdi hidrokarbonatua hidrokarburuak disolbatzeko gai da eta honetan datza xaboiaren ahalmen garbitzailea.

Detergenteak xaboiaren antzekoak dira egituraren aldetik, bide batez detergente-mota dago, anionikoak, hau da, $\text{ROSO}_3^-\text{Na}^+$ formula dutenak, eta kationikoak, hau da, $(\text{CH}_3)_2\text{R N}^+\text{Cl}^-$ formulakoak.

17.15.- **EMULTSIO ETA APARRAK.**

Ura eta olioak irabiatzen badira olioaren uretango esegidura lortzen da, maionesa adibidez. Fenomeno honi "emultsio" deritzaio. Emultsioa eratzeko, energia asko behar da, hark duen energia askea altua delako. (Fase banaduen energiarekin gonbaratuz, noski). Badaude zenbait substantzia, xaboiak adibidez, emultsioa eratzeko behar den energia txikitzen dutenak; substantziok "emultsionatzaileak" dira.

Gas baten burbuila txiki asko likido batean sakabanatzen direnean "aparra" sortzen da. Aparra eratzeko behar den energia handia da, eta horregatik agente aparsortzaileak erabiltzen dira prozesua errazteko.

ARIKETAK.

- 17.1.- Merkurioaren dentsitatea $13,5 \text{ g/cm}^3$ eta gainazal-tentsioa 480 dina/cm badira; kalkulatu merkurioaren beherapen kapilarra 1 mm -tako barnediametroa duen beina-hodi batean. $\theta = 180^\circ$ dela kontsideratu.
- 17.2.- 10^{-5} cm -tako erradioa duten hamaika tantatan zatitzen da 1 cm^3 ur. Uraren gainazal-tentsioa $72,8 \text{ dina/cm}$ bada, kalkula tanta txikitan barreiatu dagoen uraren energia askea, hasiera batean zuenarekin gonbaratuz. (Hasieran urak itxura esferikoa zuela suposatu).
- 17.3.- Uretako tolueno-emultsio bat prestatzeko, alkoholetan disolbatu dagoen toluenoa uretan disolbatzen da. Alkohola uretan disolbatzen da eta toluenoa tanta txikitan zatikaturik gelditzen da. 15% alkohol eta 85% toluenoz osatuta dagoen disoluzio bat, 10 g urari eranstean zaio. Esegitako tolueno-tanten eta alkohol/ura nahastearen arteko tentsio interfaziala 36 dina/cm , tanten batezbesteko diametroa 10^{-4} cm eta toluenoaren dentsitatea $0,83 \text{ g/cm}^3$ dira. Kalkulatu tanten eraketari dagokion energia askearen aldaketa. Ura eta alkohola nahastean energia askearen aldaketa -129 cal bada, goian deskribatutako prozesua berez ematen al da?.
- 17.4.- Gainazal eta gas baten arteko erreakzio kimiko bat ematen dela kontsideratzen bada Langmuir-en isoterma lortzeko, gasa diatomikoa bada eta atomikoki adsorbitzen bada, ondokoa frogatu:

$$\sigma = \frac{K^{\frac{1}{2}} p^{\frac{1}{2}}}{1 + K^{\frac{1}{2}} p^{\frac{1}{2}}}$$

- 17.5.- Zenbait presio desberdinetan eta 0°C -tan egurrikatz 1 g-k adsorbitzen duen metanozko cm^3 -ak beheko taulan ematen dira. Datuok grafikoki irudikatuz eta Freundlich-en isoterma aplikatu:

tuz, kalkulatu K eta $1/n$ konstanteak.

p cm Hg	10	20	30	40
cm ³	9,75	14,5	18,2	21,4

17.6.- 25°C-tan grafitoak adsorbitzen duen bentzeno-lurrinezko kantitateak Langmuir-en ekuazioa jarraitzen du. Bentzeno-presioa 0,3 mm Hg bada estalitako gainazal frakzioa 0,05 da. Kalkulatu zein bentzeno-presioan estaliko den gainazalaren 50%.

17.7.- Hodi batean urak 2 cm-tako igoera kapilarra izaten du. $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ eta $\gamma = 73 \text{ dina/cm}$ badira, kalkulatu hodiaren diametroa.

17.8.- Azido estearikoaren ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) dentsitatea $0,85 \text{ g/cm}^3$ da. Molekulak 295 Å-tako azalera estaltzen du maximoki paketatutako gainazal-filmean. Kalkulatu molekularen luzera.

I ERANSKINA: ARIKETEN ERANTZUNA

2. Ikasgaia: ERANTZUNAK

2.1.- a) Isotermoak $T=kte$ dela esan nahi du, beraz, egoera-ekuazioa idazten badugu

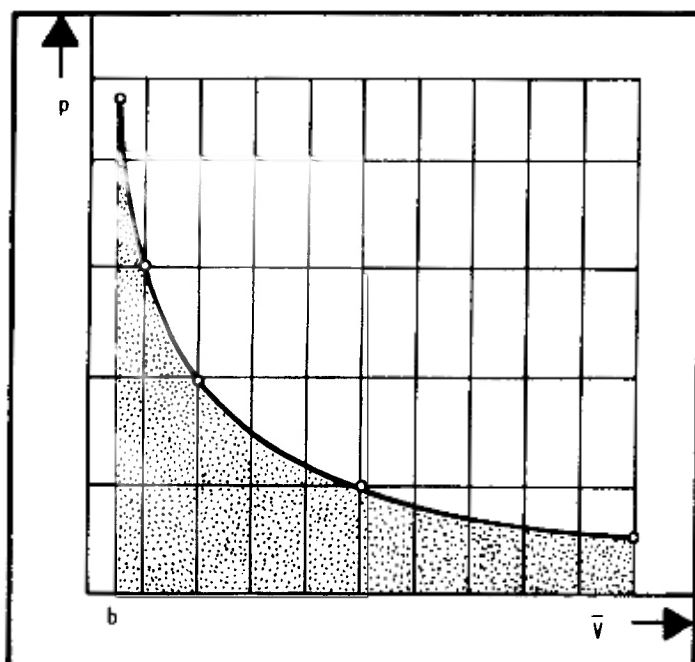
$$p = \frac{RT}{\bar{V}-b}$$

$\bar{V}$ -ren aldaketak nola eragiten dion p -ri ikus dezakegu.

$$\bar{V} \rightarrow b \text{ orduan, } p = \frac{RT}{0}, \text{ hots, } p \rightarrow \infty$$

$$\bar{V} \rightarrow \infty \text{ orduan, } p = \frac{RT}{\infty}, \text{ hots, } p \rightarrow 0$$

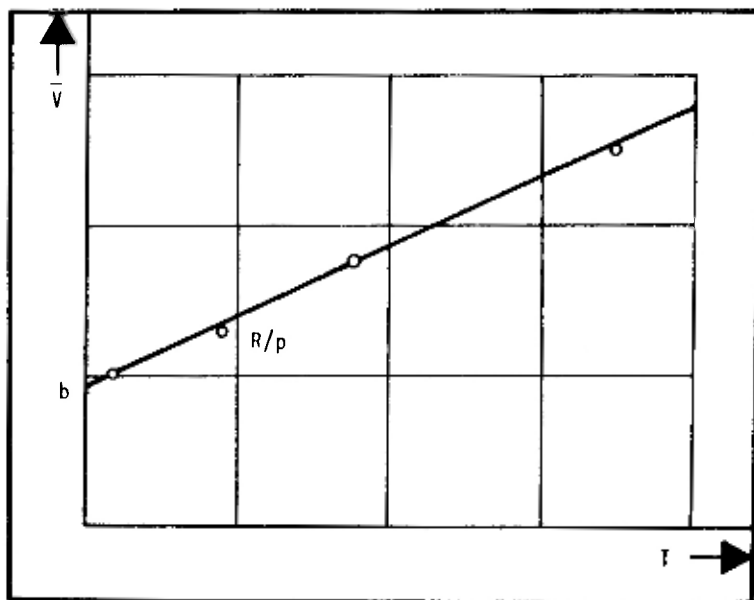
Marraztuz:



b) Isobaroak $p=kte$ esan nahi du, beraz egoera-ekuazioa honela birmolda daiteke:

$$\bar{V} = \frac{R}{p} T + b$$

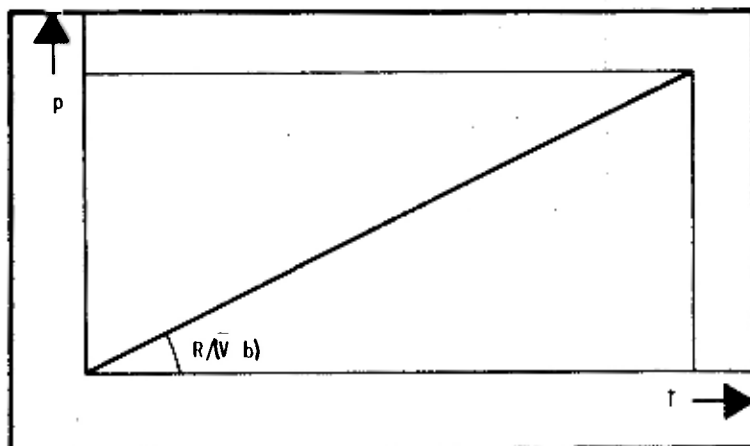
hau da, zuzen baten ekuazioa R/p malda eta b ordenatua jatorrian izanik R eta p beti positiboak direnez malda beti positiboa izango da. Marratzuz:



c) Isokoroak $V=kte$ esan nahi du, beraz, egoera-ekuazioa berregituratuz:

$$p = \frac{R}{\bar{V}-b} T$$

$\bar{V}$ konstante denez, zuzen baten ekuazioa dugu. $R/(\bar{V}-b)$ bere malda positiboa da, zeren R eta $\bar{V}$ positiboak eta $\bar{V} \geq b$ bait dira. Marratzuz:



2.2.- Bai nitrogenoak eta baita ere gas ezezagunak idealki jokatzen dutela suposatuko dugu. Gas idealaren egoera-ekuazioa aplikatuz pisu molekularren adierazpena aurki dezagun lehendabizi

$$pV = nRT ; \quad pV = \frac{\phi}{M} RT \quad \Rightarrow \quad M = \frac{\phi}{V} \cdot \frac{RT}{p}$$

azken ekuazio honetan aldagai guztiak berdinak dira, M , pisu molekularra eta bolumena ezik, beraz kalkula dezagun anpoilaren bolumena.

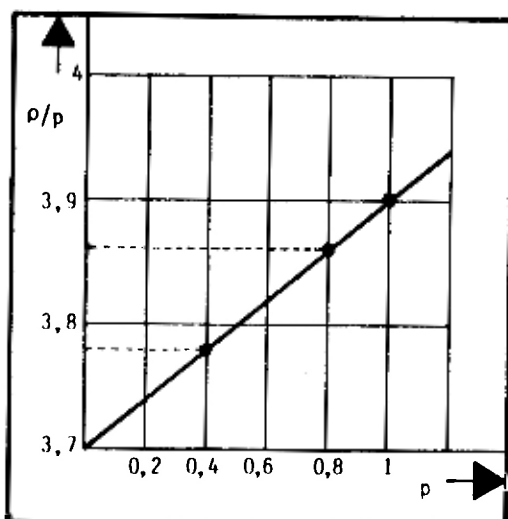
$$V = \frac{\phi_{N_2}}{M_{N_2}} \cdot \frac{RT}{p}$$

orduan, gas ezezagunaren pisu molekularra zera da:

$$\begin{aligned} M_x &= \frac{\phi_x}{V} \cdot \frac{RT}{p} = \frac{\phi_x}{\frac{\phi_{N_2}}{M_{N_2}} \cdot \frac{RT}{p}} \cdot \frac{RT}{p} = \\ &= \frac{\phi_x \cdot M_{N_2}}{\phi_{N_2}} = \frac{0,8 \text{ g} \cdot 28 \text{ g/mol}}{0,4 \text{ g}} = 56 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

$$M_x = 56 \text{ g/mol}$$

2.3.- Dauzkagun datuekin ρ/p vs p adierazpide grafikoa eginez zuzen bat ateratzen da.



ρ/p	3,780	3,860	3,900
p	0,400	0,800	1,000

Zuzen honen ekuazioa zera da:

$$\frac{\rho/p - 3,780}{p - 0,400} = \frac{3,900 - 3,780}{1 - 0,400}$$

birmoldatuz $\rho/p = 0,2 p + 3,70$. Mugan, $p=0$ denean $\rho/p = 3,70$.
 $p=0$ denean gasak idealki jokatzen du, orduan, $pV = \frac{\phi}{M} RT$.

$$p = \frac{\phi}{V} \cdot \frac{RT}{M} = \rho \frac{RT}{M} \quad M = \frac{\rho}{p} RT = 3,70 \cdot 0,0082 \cdot 300$$

$$= 91,09 \text{ g/mol}$$

$$M = 91,09 \text{ g/mol}$$

2.4.- a) Gasek idealki jokatzen dutela suposatuz $\rho = \frac{p \cdot M}{RT}$.

$$\rho_{\text{kanpoko airea}} = \frac{p \cdot M}{RT_{\text{kanpo}}}$$

$$\frac{p \cdot M}{R} = \rho_{\text{kanpoko airea}} \cdot T_{\text{kanpo}} = 1,2 \cdot 298 \text{ g/l. grad}$$

Bai globoaren barruan eta kanpoan presioa eta batezbesteko pisu molekularra berdinak direla suposatzen bada

$$\rho_{\text{aire beroa}} = \frac{p \cdot M}{R} \cdot \frac{1}{T_{\text{aire beroa}}} = 1,2 \cdot 298 \cdot \frac{1}{573} =$$

$$= 0,624 \text{ g/l.}$$

orduan goranzkako ahalmena:

$$GA = V \cdot (\rho_{\text{kanpoko airea}} - \rho_{\text{aire beroa}}) = 1(1,2 - 0,624) = 0,6 \text{ g.}$$

$$GA = 0,6 \text{ g}$$

b) Goranzkako ahalmena 1 kg dela esaten digute, beraz:

$$\begin{aligned}\phi_{\text{kanpoko airea}} - \phi_{\text{aire beroa}} &= 1 \cdot 10^3 \text{ g} = \\ &= \frac{pV}{RT_{\text{kanpoko airea}}} M_{\text{kanpoko airea}} - \frac{pV}{RT_{\text{aire beroa}}} M_{\text{aire beroa}} = \\ &= \frac{1}{0,02} V \left[\frac{29}{298} - \frac{32}{573} \right] \text{ g} \quad \Rightarrow \quad V = 2,0 \cdot 10^3 \text{ l}\end{aligned}$$

c) Helioarentzat:

$$\rho_{\text{He}} = \frac{p}{RT} M_{\text{He}} = \frac{1}{0,082 \cdot 298} \cdot 4 = 0,164 \text{ g/l}$$

Kanpoko airearen dentsitatea 1,2 g/l denez, goranzkako ahalmena,

$$GA = 2(1,2 - 0,164) = 2,1 \text{ g}$$

$$GA = 2,1 \text{ g}$$

d) Altuera bietan:

$$\phi_{\text{airea}} - \phi_{\text{He}} = GA = \frac{pV}{RT} (M_{\text{airea}} - M_{\text{He}})$$

Baina $\frac{pV}{RT} = n_{\text{He}}$ denez, globoa igotzerakoan konstantea mantentzen da. Honela airearen pisu molekularra altuerarekin konstantea mantentzen bada goranzkako ahalmena c) ata lekoa da.

$$2.5.- \quad \rho = 0,59 \text{ g/l}$$

$$2.6.- \quad \rho = 0,255 \text{ g/l}$$

$$2.7.- \quad M = 64,1 \text{ g/mol}$$

$$2.8.- \quad X_{O_2} = \frac{1}{2} \quad p_{O_2} = 3 \text{ atm}$$

$$X_{N_2} = \frac{1}{3} \quad p_{N_2} = 2 \text{ atm}$$

$$X_{CO_2} = \frac{1}{6} \quad p_{CO_2} = 1 \text{ atm}$$

$$2.9.- \quad a) \quad \alpha = 1/T$$

$$b) \quad \beta = 1/T$$

$$c) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \alpha / \beta$$

$$2.10.- \quad z = \frac{RT}{Mg} \ln 2$$

3. Ikasgaia: ERANTZUNAK

3.1.- a) Gas idealaren ekuazioa aplikaturik:

$$p = \frac{RT}{\bar{V}} = \frac{0,082 \cdot 273}{10} = 2,24 \text{ atm}$$

$$p = 2,24 \text{ atm}$$

b) Van der Waals-en ekuazioa aplikaturik:

$$p = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2} = \frac{0,082 \cdot 273}{10 - 0,03219} - \frac{1,345}{100} = 2,24 \text{ atm}$$

$$p = 2,24 \text{ atm}$$

c) Dieterici-ren ekuazioa aplikatuz:

$$p = \frac{RT}{\bar{V}-b} e^{-a/\bar{V}RT} = \frac{0,082 \cdot 273}{10 - 0,035} e^{-1,73/10 \cdot 0,082 \cdot 273} = 2,23 \text{ atm}$$

$$p = 2,23 \text{ atm}$$

3.2.- Z eta T_b -ren definizioak aplikatuz,

$$Z = 1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) p + \dots$$

$$T_b = \frac{a}{Rb}$$

$$1,00054 = 1 + \frac{1}{0,082 \times 273} \left(b - \frac{a}{0,082 \times 273} \right) \left. \begin{array}{l} \text{Bi ezezaguneko bi} \\ \text{ekuazio hauek as-} \\ \text{katuz, } a \text{ eta } b \text{ lor-} \\ \text{tzen ditugu} \end{array} \right\}$$

$$107 = \frac{a}{0,082 \cdot b}$$

$$a = 1,75 \cdot 10^5 \text{ atm} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 20 \text{ m.l/mol}$$

3.3.- Mol-kopuru totala $n = \frac{2000 \text{ l}}{22,4 \text{ l/mol}}$ da, hots $n=89,28 \text{ mol}$

a) Gas idealen ekuazioa aplikatuz, $p = \frac{nRT}{V}$

$$p = 89,28 \cdot \frac{0,082 \cdot 291}{10}$$

$$p = 213,2 \text{ atm}$$

b) Van der Waals-en ekuazioa aplikatuz eta a , b eta R -ren definizioak kontutan harturik

$$\left. \begin{aligned} p &= \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \\ a &= 3 p_c \bar{V}_c^2 \\ b &= \frac{\bar{V}_c}{3} \\ R &= \frac{8 p_c \bar{V}_c}{3 T_c} \end{aligned} \right\}$$

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 p_c} = \frac{27 \cdot 0,082^2 \cdot 126^2}{64 \cdot 33,5} = 1,346 \text{ atm.l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = \frac{RT_c}{8 p_c} = \frac{0,082 \cdot 126}{8 \cdot 33,5} = 0,0386 \text{ l.mol}^{-1}$$

$$\bar{V} = \frac{10}{89,28} = 0,112 \text{ l.mol}^{-1}$$

$$p = \frac{0,082 \cdot 291}{0,112 - 0,0386} - \frac{1,346}{(0,112)^2}$$

$$p = 218 \text{ atm}$$

3.4.- a) Z , honelako polinomio baten bidez adieraz daiteke p txikita rako

$$Z = 1 + \frac{1}{RT} \left[b - \frac{a}{RT} \right] p + \frac{a}{(RT)^3} \left[2b - \frac{a}{RT} \right] p^2 + \dots$$

Temperatura konstanteetan presioarekiko deribatuz

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{RT} \left[b - \frac{a}{RT} \right] + \frac{2a}{(RT)^3} \left[2b - \frac{a}{RT} \right] p + \dots$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T,p=0} = \frac{1}{RT} \left[b - \frac{a}{RT} \right]$$

$$-\frac{d}{dT} \left[\frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right] = 0$$

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

$$T = \frac{2a}{Rb}$$

$$b) \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T,p=0}^{\text{maximoa}} = \frac{1}{R \frac{2a}{Rb}} \left[b - \frac{a}{R \frac{2a}{Rb}} \right] = \frac{b^2}{4a}$$

$$3.5.- a) \quad p = \frac{p \cdot pM}{Z \cdot RT}$$

$$b) \quad \frac{dp}{p} = \frac{-g \cdot pM}{Z \cdot RT} dZ$$

$$c) \quad \ln \frac{p}{p_0} + B(p-p_0) = \frac{-pM}{RT} Z$$

$$3.6.- \bar{V}_c = 3b ; \quad T_c = \left[\frac{8a}{27Rb} \right]^{\frac{1}{2}} ; \quad p_c = \frac{1}{12b} \left[\frac{2aR}{3b} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$3.7.- \bar{V}_{CH_4} = 22,34 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$3.8.- \Delta \delta = 0,007 \text{ g.l}^{-1}$$

$$3.9.- \alpha = \frac{R}{P\bar{V} - \frac{a}{\bar{V}} - \frac{2ab}{\bar{V}^2}} ;$$

$$\beta = \frac{\bar{V}-b}{P\bar{V} - \frac{a}{b} + \frac{2ab}{\bar{V}^2}}$$

4. Ikasgaia: ERANTZUNAK

4.1.- Definizioz,

$$c_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

bestalde gasa idealtzat joz,

$$pV = nRT = nkN_0 T \quad \Rightarrow \quad kT = \frac{pV}{nN_0} = \frac{pV}{\frac{\rho}{M} \cdot N_0} = \frac{p \cdot M}{\rho N_0}$$

orduan:

$$C_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3pM}{\rho N_0}}$$

baina $mN_0 = M$ eta

$$C_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$$

abiadurak berdinak dira bion dentsitatea berdina denez irakite-puntu normalean.

4.2.- Molekulen abiadura probabileena (C_{mp}) probabilitate-dentsitatearen funtzioa maximoa egiten duena da; eta hau definizioz zera da:

$$\frac{1}{N} \frac{dn_c}{dc} = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2$$

c-rekiko deribatuz eta zeroarekin berdinduz:

$$4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \left[2c e^{-\frac{mc^2}{2kT}} - c^2 \frac{2mc}{2kT} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} \right] = 0$$

$$2c - \frac{c^3 m}{kT} = 0$$

$$c_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

* Bestalde,

$$\frac{1}{2} m \overline{c^2} = \epsilon = \frac{3}{2} kT \quad \Rightarrow \quad \overline{c^2} = \frac{3kT}{m}$$

Beraz,

$$c_{rcm} = \sqrt{\overline{c^2}}$$

$$c_{rcm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

* Definizioz, batezbesteko abiadura, $\overline{c}$,

$$\overline{c} = \frac{1}{M} \int_0^{\infty} c \, dn_c \quad da,$$

hau da,

$$\overline{c} = \frac{1}{M} \int_{c=0}^{c=\infty} c \, 4\pi M \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} c^2 \, dc =$$

$$= 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \int_{c=0}^{c=\infty} c^3 e^{-\frac{mc^2}{2kT}} \, dc$$

Integrala ezabatuz

$$\overline{c} = 4\pi \left[\frac{m}{2\pi kT} \right]^{3/2} \left[\frac{1}{2} \cdot 1! \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-2} \right] = 2 \frac{1}{\pi^{1/2}} \left[\frac{m}{2kT} \right]^{-1/2}$$

$$\overline{c} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}$$

Erantzuna beraz, hau da: $c_{mp} < \overline{c} < c_{rcm}$

4.3.- a) Definizioz, $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} 1,3805 \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}$$

$$\bar{\epsilon} = 6,17 \cdot 10^{-21} \text{ J/molekula}$$

b) $E = N_0 \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} RT$

$$E = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ molekula/mol} \cdot 6,17 \cdot 10^{-21} \text{ J/molekula}$$

$$E = 3716 \text{ J/mol}$$

4.4.- Gas idealen ekuazioa gasen teoria zinetikoaren arabera ondoko hau da:

$$PV = \frac{1}{3} Nmc^2$$

Bestalde, $PV = nRT$

Orduan,

$$\frac{1}{3} Nmc^2 = nRT = \frac{N}{N_0} RT \quad \Rightarrow \quad \overline{c^2} = \frac{3kT}{m}$$

$$\frac{\overline{c_{Ne}^2}}{\overline{c_{Ar}^2}} = \frac{3 kT/m_{Ne}}{3 kT/m_{Ar}} = \frac{39,984}{20,183}$$

$$\frac{\overline{c_{Ne}^2}}{\overline{c_{Ar}^2}} = 1,9811$$

4.5.- E balio bat baino energia handiago edo berdina izateko gas-molekula batek duen probabilitatea zera da, $e^{-E/kT}$

$$4.6.- \quad \bar{\epsilon} = \frac{kT}{2}$$

$$4.7.- \quad \bar{c}_{O_2} = 445 \text{ m/s} \quad \bar{c}_{H_2} = \bar{c}_{O_2} \times 4$$

$$\bar{c}_{mp}(O_2) = 395 \text{ m/s} \quad \bar{c}_{mp}(H_2) = \bar{c}_{mp}(O_2) \times 4$$

$$4.8.- \quad \frac{\bar{c}_{O_2}}{\bar{c}_{H_4}} = 1,66$$

6. Ikasgaia: ERANTZUNAK

6.1.- a) Definizioz $W = \int_{V_1}^{V_2} P_{op} dV$ orduan

$$W = \int_{V_1}^{V_2} 2 \text{ atm } dV = 2 \text{ atm } (V_2 - V_1)$$

baina $V_2 = \frac{nRT_2}{p}$ eta $V_1 = \frac{nRT_1}{p}$ dira gasa ideala izanik

$$W = 2 \text{ atm } \frac{nR}{p} (T_2 - T_1) = 1 \text{ mol} \cdot 2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (-75) \text{ K} =$$

$$= -150 \text{ cal}$$

b) Gas idealentzat E tenperaturaren funtzioa da, orduan

$$dE = n \bar{C}_V dT$$

$$\Delta E = \int n \bar{C}_V dT = n \bar{C}_V \Delta T$$

$$\Delta E = 1 \text{ mol } 3 \text{ cal } \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (-75) \text{ K} = -225 \text{ cal}$$

$$\text{Bestalde } \Delta E = Q - W \quad Q = \Delta E + W$$

$$Q = -225 - 150 = -375 \text{ cal}$$

Definizioz:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(pV) = \Delta E + V\Delta p + p\Delta V$$

$$\begin{aligned} \text{eta } \Delta H &= -225 \text{ cal} + p(V_2 - V_1) = -225 \text{ cal} + p \left[\frac{nRT_2}{p} - \frac{nRT_1}{p} \right] = \\ &= -225 \text{ cal} + nR(T_2 - T_1) = -225 \text{ cal} - 150 \text{ cal} = -375 \text{ cal} \end{aligned}$$

6.2.- a) Energia egoera-funtzio bat izanik

$$E_b - E_a = Q^{acb} - W^{acb} = 20.000 - 7000 = 13000 \text{ cal}$$

$$E_b - E_a = 13000 \text{ cal} = Q^{adb} - W^{adb} = Q^{adb} - 2500 \text{ cal}$$

$$Q^{adb} = 15500 \text{ cal}$$

$$\begin{aligned} b) \quad E_a - E_b &= -13000 \text{ Cal} = Q_{kurba}^{ba} - W_{kurba}^{ba} = \\ &= Q_{kurba}^{ba} - (-5000 \text{ cal}) \Rightarrow Q_{kurba}^{ba} = -18000 \text{ cal} \end{aligned}$$

$$c) \quad E_d - E_a = 10000 \text{ cal} = Q^{ad} - W^{ad}$$

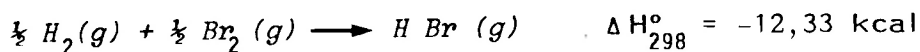
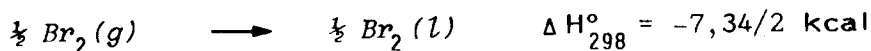
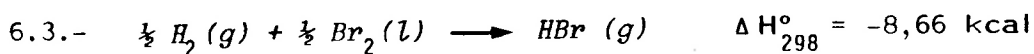
$$E_b - E_d = 3000 \text{ cal} = Q^{db} - W^{db} \Rightarrow Q^{db}$$

$$E_b - E_a = 13000 \text{ cal} = (Q^{ad} + Q^{db}) - (W^{ad} + W^{db})$$

$$\text{baina } W^{ad} + W^{db} = W^{adb} = 2500 \text{ cal}$$

$$Q^{ad} + Q^{db} = (13000 + 2500) \text{ cal} = 15500 \text{ cal}$$

$$\text{baina } Q^{db} = 3000 \text{ cal} \Rightarrow Q^{ad} = 15500 - 3000 = 12500 \text{ cal}$$



$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^\circ &= \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{1000} \Delta C_p^\circ dT = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{1000} \left[1 \bar{C}_p^\circ(HBr) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \bar{C}_p^\circ(Br) - \frac{1}{2} \bar{C}_p^\circ(H_2) \right] dT = -12939 \text{ cal} \end{aligned}$$

Bestalde,

$$\begin{aligned}\Delta H_{1000}^{\circ} &= \Delta E_{1000}^{\circ} + \Delta(pV) \quad \Rightarrow \quad \Delta E_{1000}^{\circ} = \Delta H^{\circ} - p \Delta \left[\frac{nRT}{p} \right]_{1000} = \\ &= \Delta H_{1000}^{\circ} - p \frac{RT}{p} \Delta n_{1000}\end{aligned}$$

baina,

$$\Delta n = 1 \text{ mol} - \frac{1}{2} \text{ mol} - \frac{1}{2} \text{ mol} = 0$$

orduan:

$$\Delta E_{1000}^{\circ} = \Delta H_{1000}^{\circ}$$

$$\begin{aligned}6.4.- \quad \Delta H^{\circ} &= 1 \bar{H}_{298}^{\circ}(\text{CO}_2, g) + 1 \bar{H}_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) + 1 \bar{H}_{298}^{\circ}(\text{N}_2, g) - \\ &- 1 \bar{H}_{298}^{\circ}(\text{CH}_2\text{N}_2, s) - \frac{3}{2} \bar{H}_{298}^{\circ}(\text{O}_2, g)\end{aligned}$$

Elementuen $\bar{H}_{298}^{\circ}$ -a definizioz zero da

$$\bar{H}_{298}^{\circ}(\text{CO}_2, g) = \Delta H_f^{\circ}(298)(\text{CO}_2, g) = -94,05 \text{ Kcal/mol}$$

$$\bar{H}_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) = \Delta H_f^{\circ}(298)(\text{H}_2\text{O}, l) = -68,32 \text{ Kcal/mol}$$

$$-177,20 \text{ Kcal} = 1 \text{ mol} (-94,05) \text{ Kcal/mol} + 1 \text{ mol} (-68,32) -$$

$$- 1 \text{ mol } \bar{H}_{298}^{\circ}(\text{CH}_2\text{N}_2, s)$$

$$\bar{H}_{298}^{\circ}(\text{CH}_2\text{N}_2, s) = 14,83 \text{ Kcal/mol}$$

6.5.- a) Definizioz:

$$\begin{aligned}C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{eta} \quad H = E + pV \\ C_p &= \left[\frac{\partial(E+pV)}{\partial T} \right]_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p &= C_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p\end{aligned}$$

b) Definizioz

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p ; \quad C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

Beraz,

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \\ &= \left[\frac{\partial (E + pV)}{\partial T} \right]_p - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \end{aligned}$$

Baina $E=E(T,V)$, beraz $dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$, dT -rekin zatikatuz eta p konstante eginez, zera lortzen dugu:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Eta ekuazio hau $C_p - C_v$ expresioan ordezkatzuz,

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

c) Definizioz,

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

Bestalde,

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$

E konstante baterako,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v dT = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{edo}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{-(\partial E / \partial V)_T}{-(\partial T / \partial V)_E}$$

Beraz, zera ondoriozta daiteke:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E = \frac{1}{(\partial V / \partial T)_E} ; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E \left(\frac{\partial V}{\partial E} \right)_T = -1$$

d) Definizioz,

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v ; \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T ; \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$E=E(T,V)$ denez, zera dugu:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$

dp -rekin zatikatuz eta V konstante mantenduz, zera dugu:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v$$

Baina,

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

beraz,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = -\frac{(\partial V / \partial p)_T}{(\partial V / \partial T)_p} = \frac{-(1/V)(\partial V / \partial p)_T}{(1/V)(\partial V / \partial T)_p} = \frac{\beta}{\alpha} ,$$

eta hemendik

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_v = \frac{\beta C_v}{\alpha}$$

6.6.- $\Delta T = -813 \text{ K}$

$$6.7.- \quad W = -585,8 \text{ Kcal}$$

$$6.8.- \quad a) \quad Q = \Delta H$$

$$W = 1 \text{ Kcal}$$

$$\Delta E = 4,8 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H = 5,8 \text{ Kcal}$$

$$b) \quad Q = \Delta E$$

$$\Delta E = 4,8 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H = 5,8 \text{ Kcal}$$

$$W = 0$$

$$6.9.- \quad a) \quad W = 1,065 \text{ atm.l}$$

$$b) \quad W = 1,4 \text{ atm.l}$$

$$c) \quad W = 0,43 \text{ atm.l}$$

$$6.10.- \quad W = 26,7 \text{ atm.l}$$

$$6.11.- \quad \Delta H = -850 \text{ cal}$$

$$6.12.- \quad a) \quad W = 0,0011 \text{ atm.l}$$

$$b) \quad Q = 5.000 \text{ cal}$$

$$6.13.- \quad a) \quad \Delta H_{298}^{\circ} = 101,19 \text{ Kcal/mol}$$

$$b) \quad \Delta H_{298}^{\circ} = 221,19 \text{ Kcal/mol}$$

$$c) \quad \Delta E_1 = 100,60 \text{ Kcal} ; \quad E_2 = 219,96 \text{ Kcal}$$

$$6.13.- \quad a) \quad \Delta H_{573}^{\circ} = -58300 \text{ cal}$$

$$b) \quad \Delta H_{573}^{\circ} = -58200 \text{ cal}$$

$$c) \quad \Delta H_T^{\circ} = -56820 + (-2,9 T + 5,5 \cdot 10^{-2} T^2 + 9 \cdot 10^{-8} T^3) \text{ cal}$$

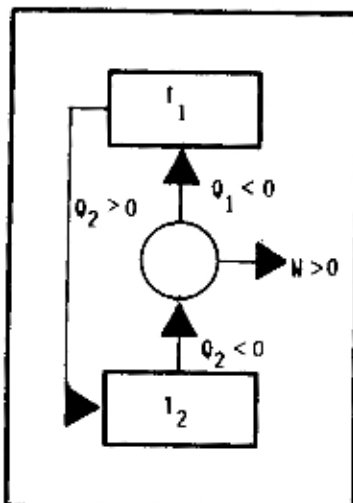
$$d) \quad \Delta H_{373}^{\circ} = 10520 \text{ cal}$$

7. Ikasgaia: ERANTZUNAK

7.1.- Demagun $Q_2 = 0$ dela. Orduan iturriari Q_1 bero positiboa dario eta W lana egiten da. Makinak, ziklo bat jarraituz, bero-kantitate jakin bat lan-kantitate baliokide batean bihurtzen du. Egi te honek Bigarren Printzipioari Kelvin-ek emandako adierazpena bortxatuko luke. Orduan $Q_2 \neq 0$. Demagun, orain, $Q_2 < 0$ dela. Bi iturriren artean sistemari beroa emango liokete, eta sistemak lanean bihurtuko luke; honela ere, Kelvin-en adierazpena bortxatuko litzateke. Orduan, $Q_2 > 0$ izatea da beste posibilitatea, eta beraz $Q_2 > 0$.

$Q_2 > 0$ izateak ez duela Kelvin-en adierazpena bortxatzen ohar bedi irakurlea. Kanpo-inguruneak lana irabazten du baina hau T_1 tenperaturako iturriak galdutako beroa baino txikiagoa da. T_2 iturrian lanean bihurtu ez den beroa irabazten du.

7.2.- $W > 0$ duen ziklo bat osa dezagun. Suposa dezagun $Q_1 < 0$. Baina $Q_1 = Q_2 + W$ orduan $Q_2 < 0$. Zikloaren bukaeran kanpo-ingurunean W lan positiboa egin dugu, 2 iturritik beroa ateratzen da eta 1 iturriari ematen. Ondoren 2 iturria 1 iturriarekin kontaktuan ipintzen dugu eta 1etik 2ra Q_2 beroa igarotzen uzten dugu. Momentu honetan 1 iturritik hartutako beroa zero da. 2 iturriak irabazitako beroa $Q_2 + (-Q_1)$ da. Halaz ere, $Q_2 - Q_1 = -W < 0$ eta 2 iturriak beroa galdu du. (Ikus irudia)



Honela, une honetan ziklo bat osatuz 2 iturritik beroa ateratzea, W lan-kantitate baliokidean bihurtzeko, helburu soilak duen makina bat daukagu. Honek Kelvin-en adierazpena kontratuatu du, beraz, $Q_1 \geq 0$ beharko du izan. Orduan $Q_1 = 0$ bada $-Q_2 = W$ eta Q_2 negatiboa da; berriz Kelvin-en enuntziatua kontratuatu da. Azkenik, gelditzen den posibilitatea bakarra $Q_1 > 0$ izatea da eta honen ondorioz $W > 0$ denez ere bai, Q_2 -k positiboa izan behar du.

7.3.- a) Definizioaren arabera

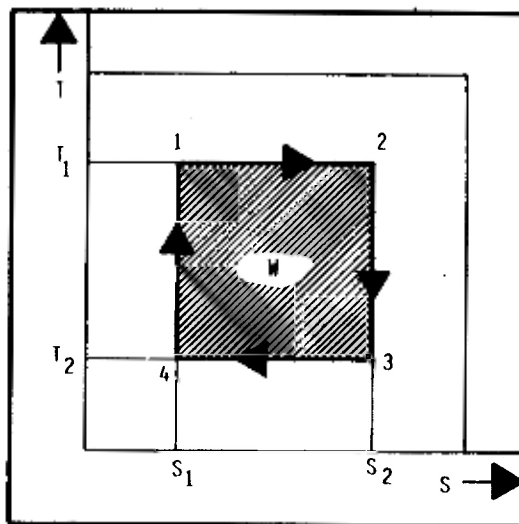
$$\begin{aligned} * \text{ 1-2 isoterma } \Rightarrow T_1 = \text{cte eta } \Delta S &= S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{itzul}}}{T_1} = \\ &= \frac{\int_1^2 \delta Q_{\text{itzul}}}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1} \end{aligned}$$

$$* \text{ 2-3 adiabatikoa } \Rightarrow \delta Q = 0 \text{ eta } \Delta S = \int_2^3 \frac{\delta Q_{\text{itzul}}}{T_2} = 0$$

$$* \text{ 3-4 isoterma } \Rightarrow T_2 = \text{cte eta } \Delta S = \frac{Q_2}{T_2}$$

$$* \text{ 4-1 adiabatikoa } \Rightarrow \delta Q = 0 \text{ eta } \Delta S = 0$$

Orduan, irudikapen grafikoa ondokoa izango da:



$$b) \quad W = Q_1 - Q_2 = \Delta S(T_1 - T_2) = \Delta S \Delta T \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_1 = \Delta S T_1 \\ Q_2 = \Delta S T_2 \end{array} \right.$$

aurreko grafikan irudikatuta dagoena hain zuzen ere.

$$c) \quad \epsilon = \frac{W}{Q_1}; T_2 \text{ goratzen bada } \Rightarrow W \text{ txikiagotzen da } \Rightarrow \epsilon \text{ gutxi-}$$

tzen da, Q_1 konstante izanik

$$T_1 \text{ beheratzen bada } \Rightarrow W \text{ txikiagotzen da } \left. \begin{array}{l} Q_1 \text{ txikiagotzen da} \end{array} \right\} \epsilon = \frac{W}{Q_1} =$$

$$= \frac{\Delta S(T_1 - T_2)}{\Delta S T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{orduan etekina jaisten da } T_1 \text{ jais-}$$

ten bada T_2 konstante mantenduz

$$7.4.- a) \quad \oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ}{T}$$

$T = \text{kte izanik,}$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{\int_1^2 dQ + \int_2^1 dQ}{T} = \frac{Q_{1.\text{etapa}} + Q_{2.\text{etapa}}}{T}$$

Tenperatura konstantea bada gas idealetan energia temperatu-
raren funtzioenez $\Delta E = 0$ eta lehenengo printzipioa aplikatuz
 $Q = W$. Orduan,

$$W_{1.\text{etapa}} = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{op}} dV = \int_{V_1}^{V_2} 0 dV = 0$$

$$W_{2.\text{etapa}} = \int_{V_2}^{V_1} P_{\text{op}} dV \quad (\text{itzulgarria}) \int_{V_2}^{V_1} p dV = \int_{V_2}^{V_1} RT \frac{dV}{V} =$$

$$= RT \ln \frac{V_1}{V_2} = 2.298 \ln \frac{V_1}{2V_1} = -596 \ln 2 \text{ cal.}$$

Datu hau gorako expresiora eramanez,

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{-596 \ln 2}{298} = -2 \ln 2 \text{ cal/K}$$

$$\begin{aligned} b) \quad \Delta S_{2.\text{etapa}} &= S_1 - S_2 = \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{itzul}}}{T} = \frac{1}{T} \int_2^1 \delta Q_{\text{itzul}} = \\ &= -\frac{Q_{\text{itzul}}}{T} = \frac{-596 \ln 2}{298} = -2 \ln 2 \text{ cal/K} \end{aligned}$$

c) Ziklo osoan $\Delta S=0$

$$\Delta S = \Delta S_{1.\text{etapa}} + \Delta S_{2.\text{etapa}} = \Delta S_{1.\text{etapa}} + -2 \ln 2 \text{ cal/K}$$

orduan

$$\Delta S_{1.\text{etapa}} = 2 \ln 2 \text{ cal/K}$$

d) Lehenengo etapan $Q=0 \Rightarrow \frac{Q}{T} = 0$ baina

$$S_{1.\text{etapa}} = 2 \ln 2 \neq \frac{Q}{T}$$

7.5.- a) $\epsilon = 8,93$

b) $W = -0,112 \text{ cal}$

$$7.6.- W_{\text{osoa}} = n R \ln \frac{V_2}{V_4} (T_1 - T_2)$$

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

7.7.- a) $\epsilon = 80\%$

b) $T_1 = 1500 \text{ K}$

7.8.- $Q_2 = 9210 \text{ cal/min}$

8. Ikasgaia: ERANTZUNAK

8.1.- Gasak idealtzat jotzen direnez independenteki higitzen dira. Beraz, hedapenari dagokion entropi gehikuntza osoa, bakoitzaren hedapenari dagokion entropi gehikuntzaren batura da. Baina, hedapen isotermikoan gas idealaren mol batentzat.

$$\Delta S = -R \ln \frac{p_a}{p_h} = R \ln \frac{V_a}{V_h}$$

Orduan bai Neonaren eta baita ere Argonaren entropi gehikuntza $R \ln 2$ da eta haien ondorioz entropi gehikuntza osoa $2 R \ln 2$.

8.2.- Gasa ideala denez, energia tenperaturaren funtzioa da:

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_v dT \quad \text{gas idealarentzat } \bar{C}_v = 3/2 R$$

$$\Delta E_1 = \int_{300}^{300} 2 \cdot \frac{3}{2} R dT = 0$$

$$\Delta E_2 = \int_{300}^{400} 2 \cdot \frac{3}{2} R dT = 600 \text{ cal}$$

$$\Delta E_3 = \int_{400}^{300} 2 \cdot \frac{3}{2} R dT = -600 \text{ cal}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta E_2 = 600 \text{ cal} \\ \Delta E_3 = -600 \text{ cal} \end{array} \right\} \Delta E = 0$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}_v}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV$$

$$\Delta S_1 = \underbrace{\int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}_v}{T} dT}_0 + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

baina gas idealetan prozesu isotermikotan

$$pV = Kte \Rightarrow p_1 V_1 = p_2 V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{1}{2}$$

$$\Delta S_1 = 2 R \ln \frac{1}{2} = -2,76 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = 2 \cdot \frac{3}{2} R \ln \frac{400}{300} + 2 R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Gas idealen ekuazioa aplikatuz:

$$p_1 V_1 = n R T_1 \quad \Rightarrow \quad V_1 = \frac{n R T_1}{p_1} = \frac{2 R \cdot 300}{2} = 300 R$$

$$p_2 V_2 = n R T_2 \quad \Rightarrow \quad V_2 = \frac{n R T_2}{p_2} = \frac{2 R \cdot 400}{2} = 400 R$$

orduan

$$\Delta S_2 = 2 \cdot \frac{3}{2} R \ln \frac{4}{3} + 2 R \ln \frac{4}{3} = 2,86 \text{ cal/K}$$

Bestalde ziklo bat egiten denez eta entropia egoera-funtzioa denez $\Delta S_{\text{ziklo}} = 0$

$$\Delta S_{\text{ziklo}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_3 = -(\Delta S_1 + \Delta S_2)$$

$$\Delta S_3 = 0,10 \text{ cal/K}$$

8.3.- Gasa ideala eta prozesua isotermikoa direnez

$$p_1^A V_1^A = k T \quad \text{eta} \quad p_1^B V_1^B = k T$$

$$\left. \begin{array}{l} p_1^A V_1^A = p_2^A V_2^A \\ p_1^B V_1^B = p_1^B V_1^B \\ p_2^A = p_2^B \\ V_1^A + V_2^B = 2 \text{ l.} \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} p_2^A = \frac{p_1^A V_1^A}{V_2^A} = \frac{2}{V_2^A} \\ p_2^B = \frac{p_1^B V_1^B}{V_2^B} = \frac{1}{V_2^B} \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{2}{V_2^A} &= \frac{1}{V_2^B} \\ V_1^A + V_2^B &= 2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} V_2^A &= \frac{4}{3} \text{ l} \\ V_2^B &= \frac{2}{3} \text{ l} \end{aligned} \right\} \Rightarrow P_2^A = P_2^B = \frac{1}{V_2^B} = \frac{3}{2} \text{ atm}$$

Bestalde

$$\Delta S = \Delta S^A + \Delta S^B$$

$$\Delta S^A = \underbrace{\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT}_0 + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV = \int_1^{4/3} \frac{nR}{V} dV$$

$$\text{gas idealaren ekuazioaren arabera } n = \frac{PV}{RT} = \frac{2.1}{R \cdot 300}$$

$$\Delta S^A = \frac{1}{150} \ln \frac{4}{3} \text{ cal/K}$$

$$\Delta S^B = \underbrace{\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT}_0 + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV = \frac{1}{300} \ln \frac{2}{3} \text{ cal/K}$$

$$\Delta S = 0,0005 \text{ cal/K}$$

$$8.4.- \quad \bar{S}_{1500}^\circ = \bar{S}_{298}^\circ + \int_{298}^{1500} \frac{\bar{C}_p^\circ}{T} dT$$

$$\begin{aligned} \bar{S}_{1500}^\circ &= 1,3609 + \int_{298}^{1500} (-1,265 + 14,008 \cdot 10^{-3} T - 103,31 \cdot 10^{-7} T^2 + \\ &\quad + 2,751 \cdot 10^{-9} T^3) \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

$$\bar{S}_{1500}^\circ = 8,059 \text{ ue}$$

$$8.5.- a) \quad Q = 1370 \text{ cal}$$

$$W = -1370 \text{ cal}$$

$$\Delta E = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta S = 4,60 \text{ cal/grad.}$$

$$b) \quad Q = 1370 \text{ cal}$$

$$W = -1370 \text{ cal}$$

$$\Delta E = 0$$

$$\Delta H = 3,52 \text{ cal}$$

$$\Delta S = 4,60 \text{ cal/grad}$$

$$c) \quad Q = 1383 \text{ cal}$$

$$W = -1370 \text{ cal}$$

$$\Delta E = 13 \text{ cal}$$

$$\Delta H = 16,5 \text{ cal}$$

$$\Delta S = 4,65 \text{ cal/grad}$$

$$8.6.- \quad T_2 = 59,86 \text{ K}$$

$$8.7.- \quad \Delta S = 2,43 \text{ ue}$$

$$8.8.- \quad a) \quad \Delta S = -0,088 \text{ ue}$$

$$b) \quad \Delta S = -0,086 \text{ ue}$$

$$8.9.- \quad Q = 0$$

$$W = 218,6 \text{ cal}$$

$$\Delta E = -218,6 \text{ cal}$$

$$\Delta S = 0$$

$$8.10.- \quad Q=0; \quad W=180 \text{ cal}; \quad \Delta E = -180 \text{ cal}; \quad \Delta S = 0,27 \text{ cal/K}$$

9.1. ERANTZUNAK

9.1.- Gas idealaren hedapen aske adiabatikoan ($P_{op}=0$) $\Delta E=0$ da. Definizioz $\Delta E=Q-W$ eta prozesua adiabatikoa izanik $Q=0$; bestalde hedapena ere askea da, beraz $W=0$ eta orduan $\Delta E=0$. Gainera, gas idealarentzat $E(T)$ denez $\Delta E=0$ bada, $\Delta T=0$ izan behar du:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(pV) = \Delta E + \Delta(nRT) = \Delta E + nR\Delta T = 0$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - S\Delta T - T\Delta S = -T\Delta S$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= nR \ln 2 \end{aligned}$$

$$\Delta G = -nRT \ln 2$$

$$\Delta \mu = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial (-nRT \ln 2)}{\partial n} \right)_{T,p} = -RT \ln 2$$

9.2.-
$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$

prozesua isotermikoa delako.

$$dE = TdS - pdV \quad \Rightarrow \quad (dE)_T = T(dS)_T - p(dV)_T$$

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

orduan,

$$\Delta E = \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV$$

baina

$$dH = -SdT - pdV \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

goian ordezkatzuz eta gasaren ekuazioa aplikatuz

$$\begin{aligned} \Delta E &= \int_{V_1}^{V_2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV = \int_{V_1}^{V_2} \left[T \frac{nR}{V-nB} - \frac{nRT}{V-nB} \right] dV = \\ &= 0 \end{aligned}$$

Lehenengo printzipioa aplikatuz:

$$dE = Q - W = 0 \quad \Rightarrow \quad Q = W$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p_{op} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V-nB} dV = nRT \ln \frac{V_2-nB}{V_1-nB}$$

Bestalde

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= \frac{nRT}{V_1-nB} \\ p_2 &= \frac{nRT}{V_2-nB} \end{aligned} \right\} \quad \frac{V_2-nB}{V_1-nB} = \frac{p_1}{p_2}$$

orduan,

$$W = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = nRT \ln \frac{1}{2}$$

$$Q = nRT \ln \frac{1}{2}$$

Definizioz

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{itzul}}{T} = \frac{\int dQ_{itzul}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{1}{2}}{T}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{1}{2}$$

Definizioz

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(pV) = \Delta E + (p_2 V_2 - p_1 V_1) = p_2 \frac{n(RT + Bp_2)}{p_2} - p_1 \frac{n(RT + Bp_1)}{p_1} = nB(p_2 - p_1)$$

$$\Delta H = nBp$$

Azkenik

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T = \Delta H - T\Delta S = nBp - nRT \ln \frac{1}{2}$$

$$\Delta G = nBp - nRT \ln \frac{1}{2}$$

9.3.- Berdintasunaren bigarren atala garatuz:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p &= G \frac{(\partial 1/T)}{(\partial 1/T)} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial(1/T)} \right)_p = \\ &= G + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \left(\frac{dT}{d(1/T)} \right)_p \end{aligned}$$

baina

$$\frac{dT}{d(1/T)} = \frac{1}{d(1/T)/dT} = -T^2$$

orduan:

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_p = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

Azken hau frogatu nahi dugunarekin gonbaratuz

$$G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = H$$

$G+TS=H$ dela dakigunez. Arazoa, $S=-(\partial G/\partial T)_p$ dela frogatzen utzi.

Baina bestalde $dG=-SdT+Vdp$ nondik $\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S$ $dp=0$ denez; eta honela goiko arazoa frogatu dugu.

9.4.- $W = 658,24 \text{ cal}$

$Q = 7221 \text{ cal/mol}$

$\Delta E = 6562,76 \text{ cal}$

$\Delta H = 7221 \text{ cal}$

$\Delta S = 21,95 \text{ cal/K}$

$\Delta A = -658,24 \text{ cal}$

$\Delta G = 0$

9.5.- a) $\Delta E = 1435,961 \text{ cal}$

$\Delta H = 1435,961 \text{ cal}$

$\Delta S = 5,26 \text{ cal/K}$

$\Delta A = 0,039 \text{ cal}$

$\Delta G = 0$

b) $\Delta E = 0$

$\Delta H = 0$

$\Delta S = 2 \text{ cal/K}$

$\Delta A = -600 \text{ cal}$

$\Delta G = -600 \text{ cal}$

c) $\Delta E = -396 \text{ cal}$

$\Delta H = -660 \text{ cal}$

$\Delta S = 0$

$\Delta A = (3/2 R-S)\Delta T$

$\Delta G = (5/3 R-S)\Delta T$

d) $\Delta E = 9320 \text{ cal}$

$\Delta H = 10510 \text{ cal}$

$\Delta S = 26,17 \text{ cal/K}$

$\Delta H = -2790 \text{ cal}$

$\Delta G = -1960 \text{ cal}$

9.6.- $\Delta H = 1059 \text{ cal/atomog}$

10. Ikasgaia: ERANTZUNAK

$$10.1.- a) \quad \Delta G_{298}^{\circ} (\text{erreakzioa}) = 1 \text{ mol } \bar{G}_{298}^{\circ} (\text{CO}_2) + 1 \text{ mol } \bar{G}_{298}^{\circ} (\text{CaO}) - \\ - 1 \text{ mol } \bar{G}_{298}^{\circ} (\text{CaCO}_3) = 1(-94,2598) + 1(-144,4) - 1(-269,78)$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} (\text{erreak.}) = 31,12 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} (\text{erreakzioa}) = 1 \text{ mol } \bar{H}_{298}^{\circ} (\text{CO}_2) + 1 \text{ mol } \bar{H}_{298}^{\circ} (\text{CaO}) - \\ - 1 \text{ mol } \bar{H}_{298}^{\circ} (\text{CaCO}_3) = 1(-94,0518) + 1(-151,9) - 1(-288,45) =$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} (\text{erreak.}) = 42,5 \text{ Kcal}$$

$$b) \quad \Delta G_{298}^{\circ} = -RT \ln K_p$$

$$\frac{\Delta G_{298}^{\circ}}{RT} = -\ln K_p \quad \Rightarrow \quad K_p = \frac{-31120}{298,2} = -52,2$$

Gibbs-Helmholtz-en ekuazioa kontutan harturik

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}(T)}{RT^2}$$

integratuz:

$$\ln (K_p)_T = \ln (K_p)_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^{\circ}(T)}{RT^2} dT$$

baina kasu honetan ΔH° T-ren funtzio ez denez

$$\ln (K_p)_T = \ln (K_p)_{298} + \frac{42500}{R} \int_{298}^T \frac{dT}{T^2}$$

Bestalde dagoen gas bakarra CO_2 -a denez

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

eta

$$\ln 1 = -52,2 + \frac{42500}{2} \left[\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right]$$

$$T = 1110 \text{ K}$$

$$10.2.- \Delta G_{298}^{\circ}(\text{erreak.}) = 1 \text{ mol } G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{S}) - 1 \text{ mol } G_{298}^{\circ}(\text{H}_2) - 1 \text{ mol } G_{298}^{\circ}(\text{S})$$

baina elementuen $G_{298}^{\circ} = 0$ da agregazio-egoera egonkorrean

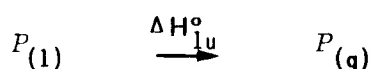
$$\Delta G_{298}^{\circ}(\text{erreak.}) = 1(-7,892) \text{ Kcal}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -RT \ln K_p \quad \Rightarrow \quad K_p = \frac{7,892 \cdot 10^3}{2 \cdot 298} = 13,24$$

Bestalde

$$\left. \begin{aligned} V_p &= \frac{X_{\text{H}_2\text{S}} p}{X_{\text{H}_2} p} = \frac{X_{\text{H}_2}}{X_{\text{H}_2}} \\ X_{\text{H}_2\text{S}} + X_{\text{H}_2} &= 1 \end{aligned} \right\} \Rightarrow X_{\text{H}_2} = 1,5 \cdot 10^{-6}$$

10.3.- a) Lurrinketan ematen den prozesua hau da:



prozesuaren oreka-konstantea zera da:

$$K_p = p_{pg} = p_{lu} \quad (\text{fosforoaren lurrin-presioa})$$

Gibbs-Helmholtz-en ekuazio integratua aplikatuz:

$$\ln p_{T_1} = \ln p_{T_0} + \frac{\Delta H_{lu}^{\circ}}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Bi modu daude ΔH_{lu}° lortzeko: grafikoa eta analitikoa.

* grafikoa: $\ln p$ vs $1/T$ irudikatuz malda $-\frac{\Delta H_{lu}^\circ}{R}$ da.

* analitikoa:

$$\ln \frac{100}{760} = \ln \frac{10}{760} + \frac{\Delta H_{lu}^\circ}{2} \left[\frac{1}{273+128} - \frac{1}{273+197,3} \right]$$

$$\Delta H_{lu}^\circ = 12,518 \text{ Kcal/mol}$$

b) Irakiketan $p = 1 \text{ atm}$.

$$\ln 1 = \ln \frac{100}{760} + \frac{12518}{2} \left[\frac{1}{273+197,3} - \frac{1}{T} \right]$$

$$T = 559 \text{ K}$$

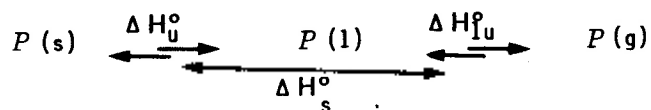
$$c) \ln (p_{lu})_u = \ln p_{470,3} + \frac{\Delta H_{lu}^\circ}{R} \left[\frac{1}{470,3} - \frac{1}{T_u} \right]$$

$$\ln (p_{lu})_u = \ln \frac{100}{760} + \frac{12518}{2} \left[\frac{1}{470,3} - \frac{1}{317,2} \right]$$

$$\ln (p_{lu})_u = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

$(p_{lu})_u$ = lurrin-presioa urtze-puntuan.

d) Hiru faseak orekan daudenez:



$$\Delta H_s^\circ = \Delta H_u^\circ + \Delta H_{lu}^\circ$$

$$\Delta H_s^\circ = 150 + 12518 = 12668 \text{ cal/mol}$$

Fusio-temperaturan solidoa, likidoa eta gasa orekan daudenez: likidoaren lurrin-presioa = solidoaren lurrin-presioa.

$$(P_{lu})_l = (P_{lu})_s = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

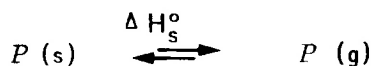
Gibbs-Helmholtz-en ekuazio integratua erabiliz:

$$\ln (P_{lu})_s (298) = \ln (p_{lu})_s (273+44,2) + \frac{\Delta H_s^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_u} - \frac{1}{T} \right]$$

$$\ln (p_{lu})_s (298) = \ln 2,1 \cdot 10^{-4} + \frac{12668}{2} \left[\frac{1}{273+44,2} - \frac{1}{299} \right]$$

$$\ln (p_{lu})_s (298) = 5,9 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$$

e) Prozesua hau da:



$$\Delta G_{(298)}^\circ = \bar{G}_{298}^\circ (P_{(g)}) - \bar{G}_{298}^\circ (P_{(s)}) = \bar{G}_{298}^\circ (P_{(g)})$$

$\bar{G}_{298}^\circ (P_{(s)}) = 0$ elementuen $\bar{G}_{298}^\circ$ zero denez bere agregazio-egoera egonkorrean.

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{298}^\circ &= \bar{G}_{298}^\circ (P_{(g)}) = -RT \ln K_p (298) \\ K_p &= (p_{lu})_s \end{aligned} \right\}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -82.298 \ln 5,9 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = 5793,12 \text{ cal/mol}$$

10.4.- a)



$$\Delta G_{298}^\circ = 2 \cdot \bar{G}_{298}^\circ (NO_2(g)) - \bar{G}_{298}^\circ (N_2O_4(g)) =$$

$$= 12,392 - 23,491 = 1,29 \text{ Kcal/mol}$$

Bestalde

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -RT \ln K_p(298)$$

$$\ln K_p(298) = - \frac{\Delta G_{298}^{\circ}}{RT} = - \frac{1,29 \cdot 10^3}{2 \cdot 298}$$

$$K_p = \frac{(x_{\text{NO}_2} p)^2}{x_{\text{N}_2\text{O}_4} p}$$

α disoziazio-maila bada N_2O_4 -zko mol-kopurua = $1-\alpha$ eta NO_2 -zko mol-kopurua = 2α

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot 1 \right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot 1}$$

$$- \frac{1,29 \cdot 10^3}{2 \cdot 298} = \ln \left[\frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} \right] \quad \Rightarrow \quad \alpha = 0,16$$

b) Mol-kopuru osoa = $(1-\alpha) + 2\alpha + 5 = 6+\alpha$ orduan

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{6+\alpha} \quad x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\alpha}{6+\alpha}$$

$$- \frac{1,29 \cdot 10^3}{2 \cdot 298} = \ln \left[\frac{\left(\frac{2\alpha}{6+\alpha} \right)^2}{\frac{1-\alpha}{6+\alpha}} \right] \quad \Rightarrow \quad \alpha = 0,34$$

c) Gasak idealtzat jotzen badira $pV = nRT$

$$\left. \begin{array}{l} \text{a) } 1 \cdot V = (1+\alpha)RT \\ \text{b) } p \cdot V = (6+\alpha)RT \end{array} \right\} \quad V \text{ eta } T \text{ berdinak izanik}$$

Orduan:

$$\frac{1}{p} = \frac{1+\alpha}{6+\alpha} \quad \Rightarrow \quad p = \frac{6+\alpha}{1+\alpha}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{6+\alpha} \cdot \frac{6+\alpha}{1+\alpha} \right)^2}{\frac{1-\alpha}{6+\alpha} \cdot \frac{6+\alpha}{1+\alpha}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \right)^2}{\frac{1-\alpha}{6+\alpha}}$$

Hau a) kasuko konstantea da, beraz:

$$\alpha = 0,16$$

10.5.- a) $M = 36,7 \text{ g/mol}$

b) $\alpha = 0,19$

c) $K_p = 0,04$

10.6.- $\Delta S = 0,0914 \text{ cal/K l}$

10.7.- $M = 76,5 \text{ g/mol}$

10.8.-

Substantzia	$\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{s})$	$\text{CO} (\text{g})$	$\text{FeO} (\text{s})$	$\text{CO}_2 (\text{g})$
mol-kopurua	0,07	1,07	3,29	1,23

10.9.- a) $\alpha = 6,32 \cdot 10^{-5}$

b) $\Delta H_{(373)}^\circ = 24,8 \text{ Kcal}$

c) $T = 448 \text{ K}$

10.10.- $G_{298}^\circ (\text{Br}_2 (\text{g})) = 778,16 \text{ cal/mol}$

11. Ikasgaia: ERANTZUNAK

11.1.- $2 I(l) \rightarrow I_2(g)$ transformazioari Gibbs-Helmoltz-en ekuazio integratua aplikaturik

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H_{lu}}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right]$$

$$\ln \frac{100/760}{1} = -\frac{\Delta H_{lu}}{2} \left[\frac{1}{273+180} - \frac{1}{273+116,5} \right]$$

$$\Delta H_{lu} = 11,27 \text{ Kcal}$$

Puntu hirukoitzean:

$$\Delta H_s^\circ = \Delta H_u^\circ + \Delta H_{lu}^\circ$$

ΔH_u eta ΔH_{lu} tenperaturarekin aldatzen ez badira:

$$\Delta H_s = 3740 + 11270 = 15010 \text{ cal/mol}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{lurrinketarako } \ln p/1 = -\frac{\Delta H_{lu}}{2} \left[\frac{1}{273+180} - \frac{1}{T} \right] \\ \text{sublimaziorako } \ln \frac{p}{\frac{1}{760}} = -\frac{\Delta H_s}{2} \left[\frac{1}{273+38,7} - \frac{1}{T} \right] \end{array} \right\}$$

puntu hirukoitzean likidoaren lurrin-presioa eta solidoa-rena berdinak direnez:

$$\begin{aligned} \ln 1 - \frac{\Delta H_{lu}}{R} \left[\frac{1}{273+180} - \frac{1}{T} \right] &= \ln \frac{1}{760} + \\ &+ \frac{\Delta H_s}{2} \left[\frac{1}{273+38,7} - \frac{1}{T} \right] \end{aligned}$$

$$T = 386 \text{ K}$$

balioa goiko edozein ekuazioan ordezkatzuz:

$$p = 89/760 \text{ atm}$$

11.2.- Orekan

$$\mu_D(T, p) = \mu_G(T, p)$$

bestalde,

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T &= \bar{V} \\ T &= \text{cte} \end{aligned} \right\} d\mu = \bar{V} dp$$

Integratuz:

$$\mu(T, p) = \mu(T, 1 \text{ atm}) + \int_1^p \bar{V} dp = \mu^\circ(T) + \bar{V}(p-1)$$

Solidotan $\bar{V}$, p -ren menpekoa dela kontsidera bait daiteke.

$$\mu_D(T, p) = \mu_D^\circ(T) + \bar{V}_D(p-1)$$

$$\mu_G(T, p) = \mu_G^\circ(T) + \bar{V}_G(p-1)$$

orekan 25°C -tan

$$\mu_D(25^\circ\text{C}, p) = \mu_G(25^\circ\text{C}, p)$$

$$\mu_D^\circ(25^\circ\text{C}) + \bar{V}_D(p-1) = \mu_G^\circ(25^\circ\text{C}) + \bar{V}_G(p-1)$$

$$\mu_D^\circ(25^\circ\text{C}) - \mu_G^\circ(25^\circ\text{C}) = (\bar{V}_G - \bar{V}_D)(p-1)$$

baina prozesurako,

$$G^\circ(25^\circ\text{C}) = \mu_D^\circ(25^\circ\text{C}) - \mu_G^\circ(25^\circ\text{C})$$

bestalde

$$\bar{V}_0 = \frac{M}{\rho} = \frac{12}{3,52} \cdot 10^{-3} \text{ l}$$

$$\bar{V}_6 = \frac{12}{2,25} \cdot 10^{-3} \text{ l}$$

$$\Delta G^\circ(25^\circ\text{C}) = 685 \text{ cal} \cdot \frac{1}{24,18 \text{ cal/atm.l}} = \left[\frac{1}{2,25} - \frac{1}{3,52} \right] 12 \cdot 10^{-3} (p-1)$$

$$p = 14.600 \text{ atm}$$

11.3.- Lehendabizi Clapeyron-en ekuazioa aplikatuz:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H_{lu}}{T_{lu} \Delta V}$$

$$\Delta H_{lu} = \frac{dp}{dT} \cdot T_{lu} \Delta V$$

$$\Delta H_{lu} (383 \text{ K}) = 36,14 \text{ mm/K} \cdot \frac{1}{760} \text{ atm/mm} \cdot 383 \text{ K} \cdot$$

$$\cdot (12,09 - 1,05) \text{ cm}^3/\text{g} \cdot \frac{1}{10^3} \text{ l/cm}^3 \cdot$$

$$\cdot 24,2 \text{ cal/atm.l} = 533 \text{ cal/g}$$

$$\Delta H_{lu} (383 \text{ K}) = 533 \text{ cal/g}$$

Bigarren, entalpi gehikuntzaren aldaketak T-rekiko ematen digun ekuazioa aplikatuz.

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{lu} (383 \text{ K}) = \Delta H_{lu} (373 \text{ K}) + \int_{373}^{383} (\bar{C}_p(\text{lurrin}) - \bar{C}_p(l)) dT$$

$$\Delta H_{lu} (383 \text{ K}) = 534,2 \text{ cal/g}$$

11.4.- a) $c = 2$; $f = c+2-p = 2$

b) $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ erreakzio kimiko heterogeneoa ematen denez, C, O_2 eta CO_2 erabiliz lor daitezkeen egoerak a) atalekoak dira. Honen ondorioz, $c=2$ eta $f=2$

c) $c = 2 \triangleright f = 2$

d) Giro-tenperaturan $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ erreakzioa ez da ematen eta orduan ez dago orekarik. Hau dela eta, $c = 3$ eta $f = (c+2-p) = 3$.

e) Adierazten denez karbonoa eta CO_2 -a erabili behar da sistema osatzeko. Orduan, osagai-kopurua 2 da eta $f=2$.

11.5.- a) Ur-masa = 9,11 g

b) $T = 390 \text{ K}$

11.6.- $T = 258,07 \text{ K}$

11.7.- a) $T = 195,2 \text{ K}$
 $p = 0,29 \text{ atm}$

b) $\Delta H_{lu} = 6126 \text{ cal/mol}$

$\Delta H_s = 7508 \text{ cal/mol}$

$\Delta H_u = 1382 \text{ cal/mol}$

11.8.- a) $p = 15,3 \text{ atm}$

b) 52,2%

11.9.- a) $p = 3400 \text{ atm}$

b) $T = -24,5^\circ\text{C}$

11.9.- $\Delta p = 0,0169 \text{ mm}$

12. Ikasgaia: ERANTZUNAK

12.1.- Izan bedi ΔT benetako beherapena eta $\delta \Delta T$, neurketan egin den errorea. Kalkulatutako molalitatea ondokoa da:

$$\frac{1}{K_u} (\Delta T + \delta \Delta T) = e + \frac{\delta \Delta T}{K_u}$$

orduan, δ_e molalitateak duen errorea $\frac{\delta \Delta T}{K_n}$ da. Baina $\delta_e = 0,005$ izan behar duenez.

$$\delta \Delta T = 0,005 \cdot 4,9^\circ\text{C} = 0,025^\circ\text{C}$$

Honek izozte-puntuaren beherapena $\pm 0,025^\circ\text{C}$ -tako zehaztasunarekin neurtu behar dela esan nahi du.

12.2.-

$$\ln x_2 = - \frac{\Delta H_u}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

$$\ln x_2 = \frac{-20,5 \text{ cal/g} \cdot 236 \text{ g/mol}}{2} \left[\frac{1}{300} - \frac{1}{273+86} \right]$$

$$x_2 = 0,38$$

12.3.- Disoluzioa idealtzat jotzen da.

Irakite-puntuaren garapena zera da:

$$\sigma_i = K e \quad \triangleright \quad e = \frac{\sigma_i}{K_i} = \frac{0,6}{5,03} = 0,119$$

orduan izozte-puntuaren beherapena

$$\sigma_u = K_u e \quad \triangleright \quad \sigma_u = 31,8 \cdot 0,119 = 3,81^\circ\text{C}$$

Lurrin-presioaren beherapenerako Raoult-en legea aplikatzen da.

$$p = p_0 \cdot x$$

bi ataletan p_0 kenduz eta p_0 zatituz

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{p_0 - p_0 \cdot x}{p_0} \quad \frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{p_0 (1-x)}{p_0} = x_2$$

$$x_2 = \frac{3/M_2}{3/M_2 + 100/M_1}$$

definizioz

$$e = \frac{\Phi_2 / M_2}{\Phi} \cdot 1000 \quad 0,119 = \frac{3/M_2}{100} \cdot 1000$$

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = 0,018$$

Presio osmotikoari dagokionez:

$$\pi = \frac{n_2 RT}{V} ; \quad \pi = \frac{3/252 \cdot 0,082 \cdot 298}{V} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \pi = 4,63 \text{ atm}$$

$$V = \frac{\Phi}{\rho} = \frac{100}{1,59}$$

12.4.- a) Disoluzioa ideala bada Raoult-en legea aplikatu daiteke

$$p = x p_0 \quad \triangleright \quad x = \frac{p}{p_0} = \frac{22,41}{23,76} = 0,943$$

$$x = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{100/18}{100/18 + 20/M_2} \quad \triangleright \quad M_2 = 59,8 \text{ g/mol}$$

$$b) \quad p = \frac{1}{2} p_0 \quad \triangleright \quad x = p/p_0 = \frac{\frac{1}{2} p_0}{p_0} = \frac{1}{2}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{100/18}{100/18 + e/598} \quad \triangleright \quad e = 332 \text{ g}$$

12.5.- $\pi = 2,46 \text{ atm}$

12.6.- a) $\sigma_i = 0,10^\circ\text{C}$

b) $\sigma_u = 0,37^\circ\text{C}$

c) $\Delta p = 2,73 \text{ mm Hg}$

d) $\pi = 4,9 \text{ atm}$

12.7.- M_2 (kalkulatua) = 242

M_2 (benetakoa) = 122

honek disoluzioa ez dela behar bezain bat diluitu idealtzat jotzeko esan nahi du. Hau dela eta ezin zaizkio ikasitako ekuazioak aplikatu.

12.8.-

Substantzia	K_i
Azetona	1,71
Bentzenoa	2,53
Ura	0,51
Metanola	0,86
Etil bromuroa	2,93
Ziklohexanoa	2,79

12.10.- $a = K_u$

$$b = \frac{1}{2} K_u \left[K_u \Delta C_p / \Delta H_0 - (2K_u/T) - (M/1000) \right]$$

13. Ikasgaia: ERANTZUNAK

13.1.- a) Nahastea ideala bada bi osagaiek Raoult-en legea bete dute. Alde batetik:

$$p = p_{T_0} + p_{ben}$$

bestetik

$$x_{ben} = 1 - x_{T_0} ; \quad x_{ben} = 1 - 0,6 = 0,4$$

orduan,

$$p_{T_0} = p_{o\ T_0} \cdot x_{T_0} = 32,06 \cdot 0,6 = 19,236 \text{ mm Hg}$$

$$p_{ben} = p_{o\ ben} \cdot x_{ben} = 103,01 \cdot 0,4 = 41,204 \text{ mm Hg}$$

eta

$$p = 19,236 + 41,204 = 60,44 \text{ mm Hg}$$

$$p = 60,44 \text{ mm Hg}$$

b) Gas-fasean Dalton-en legea betetzen da.

$$p_{T_0} = p \cdot y_{T_0}$$

eta,

$$y_{T_0} = \frac{p_{T_0}}{p} = \frac{19,236}{60,44} = 0,318$$

$$y_{T_0} = 0,318$$

13.2.- Dalton-en legearen arabera

$$p_A = p \cdot y_A$$

$$y_A = 0,5 \text{ denez } p_A = 0,5 \cdot p \quad (1)$$

Bestalde Raoult-en legearen arabera

$$\left. \begin{aligned} p_A &= p_{oA} x_A \\ p_B &= p_{oB} x_B \end{aligned} \right\} \begin{aligned} p &= p_{oA} x_A + p_{oB} x_B = p_{oA} x_A + p_{oB} (1-x_A) = \\ &= p_{oB} + x_A (p_{oA} - p_{oB}) \end{aligned} \quad (2)$$

(1) ekuazioan p_A eta p -ren balioak ordezkatzuz:

$$x_A p_{oA} = 0,5 \left[p_{oB} + x_A (p_{oA} - p_{oB}) \right]$$

zenbaki-balioak ipiniz

$$x_A \cdot 300 = 0,5 \left[100 + x_A (300 - 100) \right]$$

eta

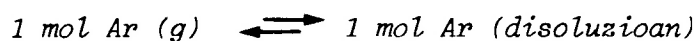
$$x_A = 0,25$$

presio osoa orduan,

$$p = p_{oB} + x_A (p_{oA} - p_{oB}) = 100 + 0,25(300 - 100) = 150 \text{ mm Hg}$$

$$p = 150 \text{ mm Hg}$$

13.3.- Demagun beheko oreka



Honen oreka-baldintza ondorengoa izango da:

$$\mu_{Ar} (\text{disoluzioan}) - \mu_{Ar} (\text{g}) = 0$$

Bestalde disoluzioa diluitua dela suposatuz Henry-ren legea beteko du, eta, potentzial kimikoa,

$$\mu_{Ar} (\text{disoluzioan}) = \mu^* + RT \ln x_{Ar}$$

$$\mu_{Ar} (\text{g}) = \mu^\circ (T) + RT \ln p_{Ar}$$

orduan,

$$\mu^* - \mu^{\circ}(T) + RT \ln \frac{x_{Ar}}{p_{Ar}} = 0$$

baina $\mu^* - \mu^{\circ}(T) = \Delta G_{disol}^{\circ}$ eta

$$\ln \frac{x_{Ar}}{p_{Ar}} = - \frac{\Delta G_{disol}^{\circ}}{RT}$$

baina Henry-ren legearen arabera

$$p_{Ar} = K_{Ar} x_{Ar} \quad \Delta \quad \frac{p_{Ar}}{x_{Ar}} = \frac{1}{K_{Ar}}$$

$$\ln \frac{1}{K_{Ar}} = - \frac{\Delta G_{disol}^{\circ}}{RT}$$

T-rekiko deribatuz eta Gibbs-Helmholtz-en ekuazioa aplikatuz

$$d \ln 1/K_{Ar} = \frac{\Delta H_{disol}^{\circ}}{RT^2} dT$$

T_0/T tartean integratuz

$$\ln \frac{1/K_{Ar}(T)}{1/K_{Ar}(T_0)} = \frac{\Delta H_{disol}^{\circ}}{R} \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right]$$

Zenbaki-balioak ordezkatzuz:

$$\ln \frac{2,17 \cdot 10^4}{3,97 \cdot 10^4} = \frac{\Delta H_{disol}^{\circ}}{2} \left[\frac{1}{273} - \frac{1}{303} \right]$$

$$\Delta H_{disol}^{\circ} = -3,35 \text{ Kcal/mol}$$

13.4.- a) 1,68 ml

b) 16,8 ml

c) $n_{N_2}/n_{O_2} = 2,29$

$$13.5.- a) \quad x_1 = \frac{(p_1^\circ p_2^\circ)^{\frac{1}{2}} - p_2^\circ}{p_1^\circ - p_2^\circ}$$

$$b) \quad p = (p_1^\circ p_2^\circ)^{\frac{1}{2}}$$

13.6.- 380 ml

13.8.- a) $p = 67,54 \text{ mm Hg}$

$$b) \quad y_{T_0} = 0,24$$

$$y_{\text{ben}} = 0,76$$

c) $p = 48,90 \text{ mm Hg}$

$$d) \quad x_{T_0} = 0,76$$

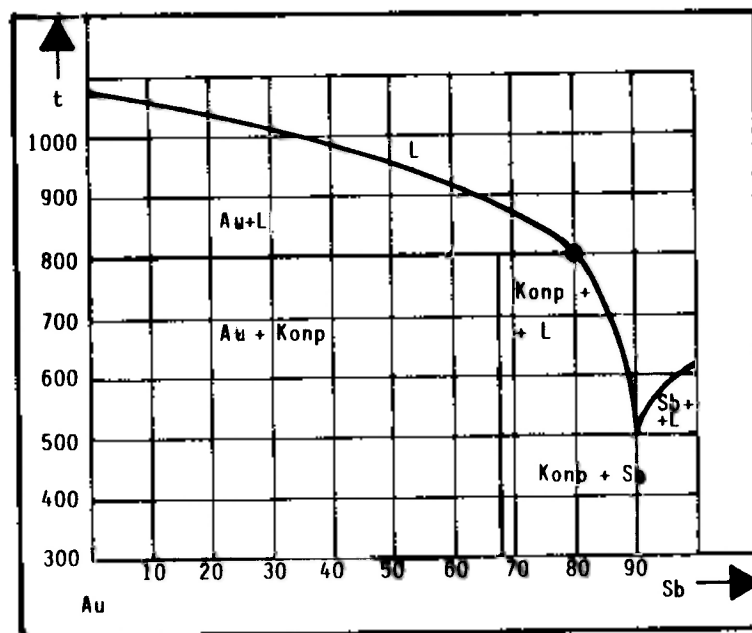
$$x_{\text{ben}} = 0,24$$

$$e) \quad x_{\text{ben}} = 0,36 \quad y_{\text{ben}} = 0,64$$

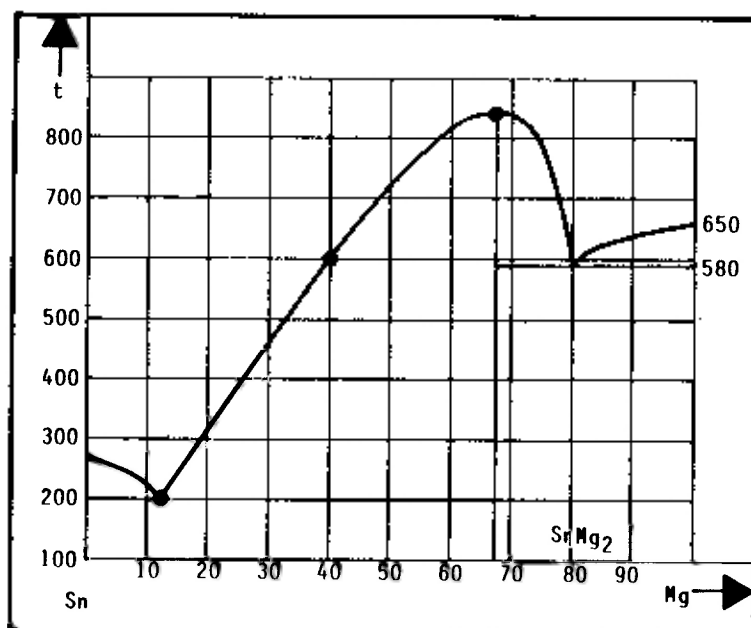
$$x_{T_0} = 0,64 \quad y_{T_0} = 0,36$$

$$p = 57,60 \text{ mm Hg}$$

12.9.-

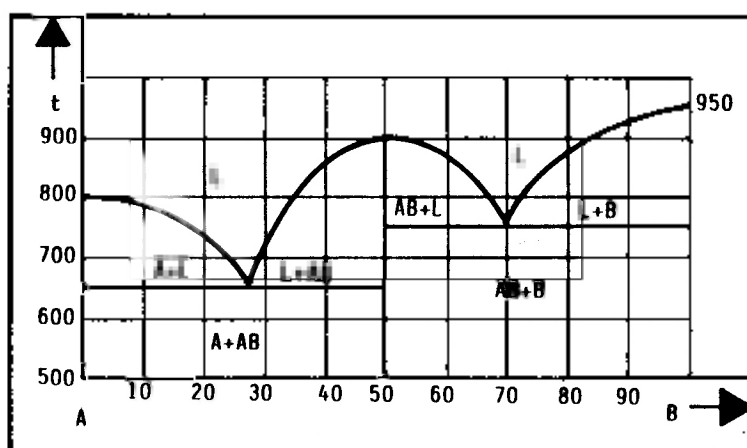


13.10.-



Konposatu bat eratzen da Sn Mg_2 formulakoa

13.11.-



15. Ikasgaia: ERANTZUNAK

15.1.- Disoluzio errealeen kasuan Henry-ren legeak itxura hau hartzen du:

$$p = K a \quad \triangleright \quad a = \frac{p}{K}$$

$$a = \gamma X \quad \triangleright \quad \gamma = \frac{a}{X}$$

$$\text{lehenengo disoluzioan: } a = \frac{9,5}{1,5 \cdot 10^2} = 0,061 \quad \gamma = \frac{0,061}{0,059} = 1,03$$

$$\text{bigarren disoluzioan: } a = \frac{20,4}{1,5 \cdot 10^2} = 0,136 \quad \gamma = \frac{0,136}{0,123} = 1,10$$

$$\text{hirugarren disoluzioan: } a = \frac{31,9}{1,5 \cdot 10^2} = 0,212 \quad \gamma = \frac{0,212}{0,185} = 1,14$$



$$\left. \begin{array}{l} v_+ = 1 \\ v_- = 1 \end{array} \right\} v = 2$$

Definizioz,

$$e_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v} e$$

$$e_{\pm} = (1^1 1^1)^{1/2} 0,1 = 0,1$$

Bestalde

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} e_{\pm} = 0,769 \cdot 0,1 = 0,0769$$

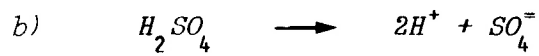
eta

$$a = a_{\pm}^v = (0,0769)^2 = 5,91 \cdot 10^{-3}$$

Laburtuz:

$$e_{\pm} = 0,1$$

$$a = 5,91 \cdot 10^{-3}$$



$$\left. \begin{array}{l} v_+ = 2 \\ v_- = 1 \end{array} \right\} v = 3$$

$$e_{\pm} = (2^2 \cdot 1^1)^{1/3} \cdot 0,1 = 0,1587$$

$$a_{\pm} = 0,265 \cdot 0,1587 = 0,0421$$

$$a = (0,0421)^3 = 7,42 \cdot 10^{-5}$$

Laburtuz

$$e_{\pm} = 0,1587$$

$$a = 7,42 \cdot 10^{-5}$$

15.3.- Definizioz:

$$\kappa^2 = \frac{8 \pi N_0 j^2}{1000 K \epsilon T} \mu \quad 1/\kappa = \left[\frac{1000 \epsilon K T}{8 \pi N_0 j^2 \mu} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Bestalde,

$$\mu = \frac{1}{2} \sum e_i z_i^2$$

egin dezakegu disoluzioa diluitua delako

$$e = 0,01 \text{ denean} \quad \mu = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 1^2 + 0,01(-1)^2) = 0,01$$

$$e = 1 \text{ denean} \quad \mu = \frac{1}{2} (1 \cdot 1^2 + 1(-1)^2) = 1$$

orduan:

$$e=0,01 \text{ denean} \quad 1/\kappa = \left[\frac{1000 \cdot 81 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 298}{8 \cdot 3,14 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} (4,8 \cdot 10^{-10})^3 0,01} \right]^{\frac{1}{2}} = 31 \text{ \AA}$$

$$e=1 \text{ denean} \quad 1/\kappa = 3,1 \text{ \AA}$$

15.4.- a) (HCl)

$$10^{-4} \text{ e} \longrightarrow s_{\pm} = 0,989$$

$$10^{-3} \text{ e} \longrightarrow s_{\pm} = 0,964$$

b) (CaCl₂)

$$10^{-4} \text{ e} \longrightarrow s_{\pm} = 0,972$$

$$10^{-3} \text{ e} \longrightarrow s_{\pm} = 0,915$$

c) (ZnSO₄)

$$10^{-4} \text{ e} \longrightarrow s_{\pm} = 0,931$$

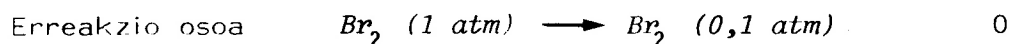
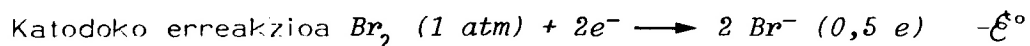
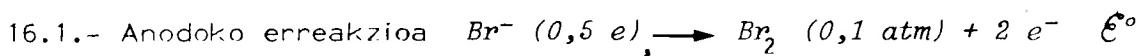
$$10^{-3} \text{ e} \longrightarrow s_{\pm} = 0,814$$

15.5.- a) Ca(NO₃)₂ $e_{\pm} = 0,0795$

b) NaOH $e_{\pm} = 0,05$

c) Mg SO₄ $e_{\pm} = 0,05$

$$15.6.- \left. \begin{array}{l} \alpha_0 = 1,32 \cdot 10^{-2} \\ \alpha = 1,37 \cdot 10^{-2} \end{array} \right\} \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_0} \cdot 100 = 3,7\% \text{ handiagoa.}$$

16. Ikasgaia: ERANTZUNAK

Nernst-en ekuazioa aplikaturik

$$\mathcal{E} = 0 - \frac{0,059}{2} \log \frac{0,1}{1}$$

$$\mathcal{E} = 0,0295 \text{ V}$$

16.2.- Teoriaren arabera:

$$\Delta G = -n F \mathcal{E}$$

$$\Delta G = -2(96487) 1,018410 = -197527 \text{ joule}$$

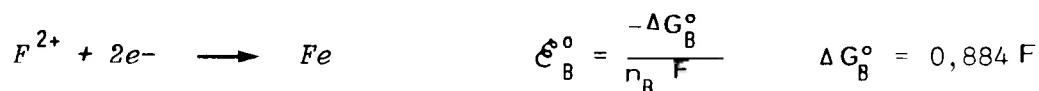
$$\Delta S = n F \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)$$

$$\Delta S = 2(96487)(-4,93 \cdot 10^{-5}) = -9,51 \text{ joule K}^{-1}$$

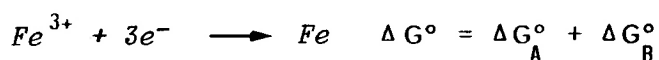
eta

$$\Delta H = -n F \mathcal{E} + n F T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)$$

$$\Delta H = -2(96487) 1,018410 + 2(96487)(298,15)(-4,93 \cdot 10^{-5}) \text{ joule}$$



Biok baturik elektrodo berri bat izango dugu:

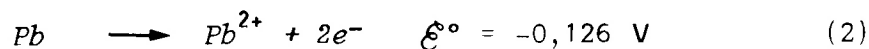
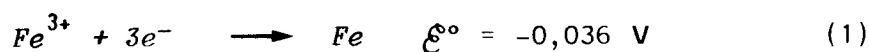


$$\Delta G^{\circ} = 0,109 F$$

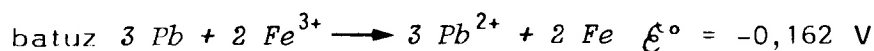
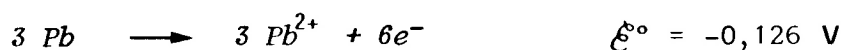
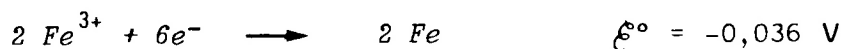
eta elektrodo berri honen erredukzio-potentzial estandarda

$$\mathcal{E}^{\circ} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{n F} = \frac{-0,109 F}{3 F} = -0,036 V$$

Orduan:



(1) biz biderkatuz eta (2) hiruz biderkatuz



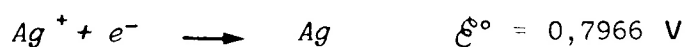
Sistemaren Nernst-en ekuazioa:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{(a_{Pb^{2+}})^3}{(a_{Fe^{3+}})^2}$$

orekan $\mathcal{E}=0$ eta

$$\mathcal{E}^{\circ} = \frac{0,059}{n} \log K \quad \log K = 1,65$$

16.4.- Dakigunez:



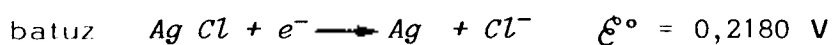
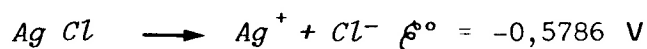
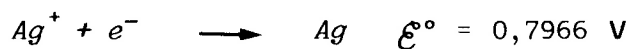
Bestalde $AgCl \longrightarrow Ag^+ + Cl^-$ erreakzioari Nernst-en ekuazioa aplikatuz:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ - \frac{0,059}{n} \log (a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-})$$

baina $K_{db} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$ orduan orekan:

$$\mathcal{E}^\circ = \frac{0,059}{1} \log 1,56 \cdot 10^{-10} \quad \triangleright \quad \mathcal{E}^\circ = -0,5786 \text{ V}$$

eta



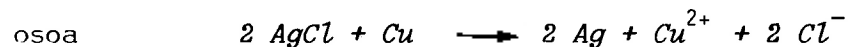
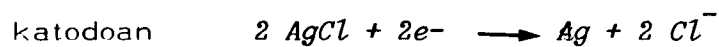
16.5.- a) $K = 3,1 \cdot 10^{29}$

b) $\Delta G^\circ = 9,5 \text{ Kcal}$

$\Delta S^\circ = 23,16 \text{ cal/K}$

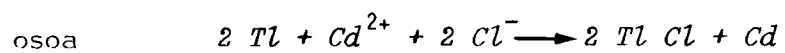
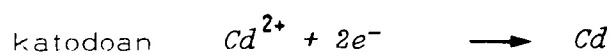
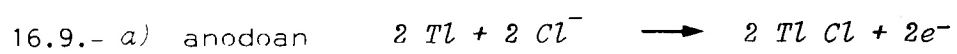
$\Delta H^\circ = 16,4 \text{ Kcal}$

16.6.- $s_{\pm} = 0,17$



b) $s_{\pm} = 0,044$

16.8.- $\mathcal{E}^\circ = 1,03 \text{ V}$



b) $\mathcal{E}^\circ = 0,73 \text{ V}$

$\mathcal{E} = 0,15 \text{ V}$

16.10.- $K = 4,89 \cdot 10^{21}$

17. Ikasgaia: ERANTZUNAK

17.1.- Teoriaren arabera

$$\gamma \cos \theta = \frac{1}{2} (\rho_2 - \rho_1) g H r$$

baina airearen dentsitatea arbuiagarria denez $\rho_1 = 0$

$$\gamma \cos \theta = \frac{1}{2} \rho_2 g H r$$

$$H = \frac{2 \gamma \cos \theta}{\rho_2 g r} = \frac{2(-1) 480 \text{ dina/cm}}{13,5 \text{ g/cm}^3 980 \text{ dina/g } 0,05 \text{ cm}}$$

$$H = -1,45 \text{ cm}$$

17.2.- Ikusi denez,

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i$$

Kasu honetan osagai bakarra dago, ura, mol-kopurua aldatzen ez denez $dn=0$. Bestalde T eta p konstanteak dira eta $dT=dp=0$; orduan,

$$dG = \gamma dA$$

integratuz:

$$\Delta G = \gamma \Delta A$$

$$V_{\text{tanta handia}} = \frac{4}{3} \pi R^3 = 1 \text{ cm}^3 \triangleright R = \sqrt[3]{3/4 \pi}$$

$$A_{\text{tanta handia}} = 4 \pi R^2 = 4 \pi (3/4 \pi)^{2/3} \text{ cm}^2$$

$$V_{\text{tanta txikia}} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi 10^{-15} \Rightarrow A_{\text{tanta txikia}} = 4 \pi r^2 = 4 \pi 10^{-10} \text{ cm}^2$$

$$\begin{aligned} \text{tanta txikizko kopurua} &= \frac{V_{\text{tanta handia}}}{V_{\text{tanta txikia}}} = \\ &= \frac{1 \text{ cm}^3}{\frac{4}{3} \pi 10^{-15} \text{ cm}^3} = \frac{3}{4} \pi 10^{15} \end{aligned}$$

$$\text{tanta txikien } A_{\text{osoa}} = 4 \pi 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \frac{3}{4} \pi 10^{15} = 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^2$$

Orduan:

$$\left. \begin{aligned} \Delta A &= 3 \cdot 10^5 - 4 \pi \left(\frac{3}{4 \pi} \right)^{2/3} \\ \text{baina } 3 \cdot 10^5 &\gg 4 \pi \left(\frac{3}{4 \pi} \right)^{2/3} \end{aligned} \right\} \Delta A \approx 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^2$$

eta

$$\begin{aligned} \Delta G &= \gamma \Delta A = 72,8 \text{ dina/cm} \cdot 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 = 218,4 \cdot 10^5 \text{ dina.cm} = \\ &= 218,4 \cdot 10^5 \text{ ergio} \end{aligned}$$

$$\Delta G = 218,4 \cdot 10^5 \text{ ergio}$$

17.3.- a) Tolueno-pisua = 10 g 85% = 0,85 g

$$\text{Tolueno-bolumena} = \frac{0,85 \text{ g}}{0,87 \text{ g/cm}^3} = 9,77 \text{ cm}^3$$

$$\text{Tanta txikiaren bolumena} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{10^{-4}}{2} \right)^3$$

$$\text{toluenozko tanta-kopurua} = \frac{9,77}{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{10^{-4}}{2} \right)^3}$$

$$\begin{aligned} \text{toluenozko tanten azalera osoa} &= \frac{9,77}{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{10^{-4}}{2}\right)^3} \cdot 4 \pi \left(\frac{10^{-4}}{2}\right)^2 = \\ &= 58,62 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

$$\Delta G = \gamma \Delta A$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= 36 \text{ dina/cm} \cdot 58,62 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 = 2110,34 \cdot 10^4 \text{ ergio} = \\ &= 0,506 \text{ cal} \end{aligned}$$

$$\Delta G = 0,506 \text{ cal}$$

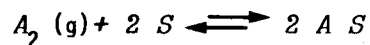
b) Prozesua berez eman den ezagutzeko ΔG_{osoa} behar da jakin

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$$

$$\Delta G = 0,506 + (-129) = -128,494 \text{ cal}$$

ΔG negatiboa denez prozesua berez emango da.

17.4.-



$$K = \frac{x_{AS}^2}{x_S^2 \cdot p}$$

baina $x_{AS} = \sigma$ bada $K_S = 1 - \sigma$ eta oreka-konstanteak ondoko itxura berria hartzen du:

$$K = \frac{\sigma^2}{(1-\sigma)^2 p}$$

$$\sigma^2 = Kp(1-2\sigma+\sigma^2) \quad \triangleright \quad (1-Kp) \sigma^2 + 2 Kp \sigma - Kp = 0$$

askatuz:

$$\sigma = \frac{K^{\frac{1}{2}} p^{\frac{1}{2}}}{1+K^{\frac{1}{2}} p^{\frac{1}{2}}}$$

$$17.5.- \quad \Gamma = 6,05 \cdot 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$$

$$17.6.- \quad p = 5,88 \text{ mm Hg}$$

$$17.7.- \quad d = 1,48 \text{ mm}$$

$$17.8.- \quad d = 27,1 \text{ \AA}$$

$$17.9.- \quad K = 1,82 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{1}{n} = 0,54$$

II ERANSKINA: TAULAK

1. TAULA: ELEMENTUEN SISTEMA PERIODIKOA.

TALDEA	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb				
1	1 H Hidrogenoa 1,00797 s ¹															2 He Helioa 4,0026 s ²	1		
2	3 Li Litioa 6,939 s ² s ¹	4 Be Berilioa 9,0122 s ² s ²						7 N Nitrogenoa 14,007 s ² s ² p ³				5 B Boroa 10,811 s ² s ² p ¹	6 C Karbonoa 12,011 s ² s ² p ²	7 N Nitrogenoa 14,0067 s ² s ² p ³	8 O Oxigenoa 15,9994 s ² s ² p ⁴	9 F Fluorua 18,9984 s ² s ² p ⁵	10 Ne Neona 20,183 s ² s ² p ⁶	2	
3	11 Na Sodioa 22,9898 (Ne)3s ¹	12 Mg Magnesia 24,312 (Ne)3s ²										13 Al Aluminioa 26,9815 (Ne)3s ² 3p ¹	14 Si Silizioa 28,086 (Ne)3s ² 3p ²	15 P Fosforoa 30,9738 (Ne)3s ² 3p ³	16 S Sufrea 32,064 (Ne)3s ² 3p ⁴	17 Cl Kloroa 35,453 (Ne)3s ² 3p ⁵	18 Ar Argona 39,948 (Ne)3s ² 3p ⁶	3	
4	19 K Potasioa 39,102 (Ar)4s ¹	20 Ca Kaltzioa 40,08 (Ar)4s ²	21 Sc Eskandioa 44,956 (Ar)3d ¹ 4s ²	22 Ti Titanioa 47,88 (Ar)3d ² 4s ²	23 V Vanadioa 50,9415 (Ar)3d ³ 4s ²	24 Cr Kromoa 51,996 (Ar)3d ⁵ 4s ¹	25 Mn Manganesoa 54,938 (Ar)3d ⁵ 4s ²	26 Fe Burdina 55,847 (Ar)3d ⁶ 4s ²	27 Co Kobaltia 58,933 (Ar)3d ⁷ 4s ²	28 Ni Nikela 58,71 (Ar)3d ⁸ 4s ²	29 Cu Kobre 63,546 (Ar)3d ¹⁰ 4s ¹	30 Zn Zinka 65,37 (Ar)3d ¹⁰ 4s ²	31 Ga Galioa 69,72 (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	32 Ge Germanioa 72,59 (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	33 As Artsenioa 74,922 (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	34 Se Selenioa 78,96 (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	35 Br Bromoa 79,904 (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	36 Kr Kriptona 83,80 (Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	4
5	37 Rb Rubidioa 85,47 (Kr)5s ¹	38 Sr Estrontzioa 87,62 (Kr)5s ²	39 Y Itrioa 88,905 (Kr)4d ¹ 5s ²	40 Zr Zirkonioa 91,224 (Kr)4d ² 5s ²	41 Nb Niobioa 92,906 (Kr)4d ⁴ 5s ¹	42 Mo Molibdenoa 95,94 (Kr)4d ⁵ 5s ¹	43 Tc Teknezioa 98 (Kr)4d ⁵ 5s ²	44 Ru Rutenioa 101,07 (Kr)4d ⁷ 5s ¹	45 Rh Rodioa 102,905 (Kr)4d ⁸ 5s ¹	46 Pd Paladioa 106,42 (Kr)4d ¹⁰ 5s ⁰	47 Ag Zilarra 107,870 (Kr)4d ¹⁰ 5s ¹	48 Cd Kadmioa 112,40 (Kr)4d ¹⁰ 5s ²	49 In Indioa 114,82 (Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	50 Sn Estainua 118,69 (Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	51 Sb Antimonioa 121,75 (Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	52 Te Telurioa 127,60 (Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	53 I Iodoa 126,904 (Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	54 Xe Xenona 131,30 (Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶	5
6	55 Cs Zesioa 132,905 (Xe)6s ¹	56 Ba Barioa 137,34 (Xe)6s ²	57 L Lantanoa 138,905 (Xe)4f ¹ 5d ⁰ 6s ²	58 Ce Zerioa 140,12 (Xe)4f ¹ 5d ¹ 6s ²	59 Pr Praseodimioa 140,907 (Xe)4f ² 5d ⁰ 6s ²	60 Nd Neodimioa 144,24 (Xe)4f ³ 5d ⁰ 6s ²	61 Pm Prometioa 144,912 (Xe)4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	62 Sm Samarioa 150,36 (Xe)4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	63 Eu Europioa 151,96 (Xe)4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	64 Gd Gadolinoia 157,25 (Xe)4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	65 Tb Terbioa 158,924 (Xe)4f ⁸ 5d ⁰ 6s ²	66 Dy Disprobioa 162,50 (Xe)4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	67 Ho Holmioa 164,93 (Xe)4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	68 Er Erbioa 167,26 (Xe)4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	69 Tm Tulioa 168,934 (Xe)4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	70 Yb Iterbioa 173,04 (Xe)4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	71 Lu Lutezioa 174,967 (Xe)4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	6	
7	87 Fr Frantzioa 223 (Rn)7s ¹	88 Ra Radioa 226 (Rn)7s ²	89 A Aktinioa 227 (Rn)5f ¹ 6d ¹ 7s ²	90 Th Torioa 232,038 (Rn)6d ² 7s ²	91 Pa Protoaktinioa 231 (Rn)5f ² 6d ¹ 7s ²	92 U Uranioa 238,04 (Rn)5f ³ 6d ¹ 7s ²	93 Np Neptunioa 237 (Rn)5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	94 Pu Plutonioa 242 (Rn)5f ⁶ 6d ⁰ 7s ²	95 Am Amerizioa 243 (Rn)5f ⁷ 6d ⁰ 7s ²	96 Cm Kurioa 247 (Rn)5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	97 Bk Berkelioa 247 (Rn)5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	98 Cf Kalifornioa 251 (Rn)5f ¹⁰ 6d ⁰ 7s ²	99 Es Einsteinioa 254 (Rn)5f ¹¹ 6d ⁰ 7s ²	100 Fm Fermioa 257 (Rn)5f ¹² 6d ⁰ 7s ²	101 Md Mendeleeioa 258 (Rn)5f ¹³ 6d ⁰ 7s ²	102 No Nobelioa 259 (Rn)5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ²	103 Lw Lawrentzioa 262 (Rn)5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	7	

2. TAULA.- Funtsezko konstanteak

Gas idealaren bolumen molarra (0°C, 1 atm)	22.413,8 cm ³ /mol
Izotzaren puntua	273,15 K
Avogadroren zenbakia	6,0230.10 ²³
Gasen konstantea	0,082054 atm l K ⁻¹ mol ⁻¹ 82,057 atm cm ³ K ⁻¹ mol ⁻¹ 8,3144.10 ⁷ erg K ⁻¹ mol ⁻¹ 8,3144 joule K ⁻¹ mol ⁻¹ 1,9872 cal K ⁻¹ mol ⁻¹
Boltzmann-en konstantea	1,38044.10 ⁻¹⁶ erg K ⁻¹
Faráday-ren konstantea	96.490 coulomb/baliokide
Planck-en konstantea	6,6252.10 ⁻²⁷ erg s ⁻¹

3. TAULA: Konbertsio-faktoreak

	Btu	joule	oinbete lb	cm ⁻¹	cal	kw h	elek.volt.	kg*	uam*
1 Btu	1	1,055x10 ³	778,2	5,312x10 ²⁵	252	2,930x10 ⁻⁴	6,585x10 ²¹	1,174x10 ⁻¹⁴	7,074x10 ¹²
1 joule	9,481x10 ⁻⁴	1	7,376x10 ⁻¹	5,035x10 ²²	2,389x10 ⁻¹	2,778x10 ⁻⁷	6,242x10 ¹³	1,113x10 ⁻¹⁷	6,705x10 ⁹
1 oinbete lb	1,285x10 ⁻³	1,356	1	6,828x10 ²²	3,239x10 ⁻¹	3,766x10 ⁻⁷	8,464x10 ¹³	1,507x10 ⁻¹⁷	9,092x10 ⁹
1 cm ⁻¹	1,883x10 ⁻²⁶	1,986x10 ⁻²³	1,465x10 ⁻²³	1	4,745x10 ⁻²⁴	5,517x10 ⁻³⁰	1,240x10 ⁻⁴	2,210x10 ⁻⁴⁰	1,332x10 ⁻¹³
1 cal	3,968x10 ⁻³	4,187	3,088	2,108x10 ²³	1	1,163x10 ⁻⁶	2,613x10 ¹⁹	4,659x10 ⁻¹⁷	2,807x10 ¹⁰
1 kwh	3412	3,600x10 ⁶	2,65x10 ⁶	1,813x10 ²⁹	8,598x10 ⁵	1	2,247x10 ²⁵	4,007x10 ⁻¹¹	2,414x10 ¹⁶
1 elektroi volta	1,519x10 ⁻²²	1,602x10 ⁻¹⁹	1,182x10 ⁻¹⁹	8,066x10 ³	3,827x10 ⁻²⁰	4,450x10 ⁻²⁶	1	1,783x10 ⁻³⁶	1,074x10 ⁻⁹
1 kg*	8,521x10 ¹³	8,987x10 ¹⁶	6,629x10 ¹⁶	4,525x10 ³⁹	2,147x10 ¹⁶	2,497x10 ¹⁰	5,610x10 ³⁵	1	6,025x10 ²
1 uam*	1,415x10 ⁻¹³	1,492x10 ⁻¹⁰	1,100x10 ⁻¹⁰	7,513x10 ¹²	3,564x10 ⁻¹¹	4,145x10 ⁻¹⁷	9,31x10 ³	1,660x10 ⁻²⁷	1

* E = mc² masa eta energia erlazionatzen dituen ekuaziotik

4. TAULA: Zenbait konposaturen propietate kritiko eta irakite-puntu normalak

Konposatua	Formula	Irak-pun- tu norma- la °C	Propiet. kritikoa t_c , °C	p_c , atm
Azetilenoa (Etinoa).....	C_2H_2	- 84*	36,0	62,0
Azetona (propanona).....	C_3H_6O	56,5	235,0	47,0
Ura.....	H_2O	100	374,15	218,4
Airea.....	—	—	-140,7	37,2
Amoniakoa.....	NH_3	- 33,4	132,4	111,5
Anilina.....	C_6H_7N	184,4	426	52,4
Bentzenoa.....	C_6H_6	80,1	288,5	47,7
Butanoa (n).....	C_4H_{10}	- 0,6	153	36,0
Butanola (n).....	C_4H_9OH	117	287	48,4
Ziklohexanoa.....	C_6H_{12}	80-81	281,0	40,4
Kloroa.....	Cl_2	- 34,6	144,0	76,1
Hidrogeno kloruroa.....	HCl	- 85	51,4	81,6
Metil kloruroa.....	CH_3Cl	- 24	143,1	65,8
Sufre(IV)oxidoa.....	SO_2	- 10,0	157,2	77,7
Karbono(IV)oxidoa.....	CO_2	- 78,5*	31,1	73,0
Etanoa.....	C_2H_6	- 88,6	32,1	48,8
Etanola.....	C_2H_5OH	78,4	243,1	63,1
Etilenoa (etenoa).....	C_2H_4	-103,9	9,7	50,9
Fenola.....	C_6H_5OH	181,4	419,0	60,5
Helioa.....	He	-268	-267,9	2,26
Hexanoa (n).....	C_6H_{14}	69	234,8	29,5
Hidrogenoa.....	H_2	-252,7	-239,9	12,8
Isobutanoa(2-metilpropanoa)....	C_4H_{10}	- 10	134,0	37,0
Isopentanoa(2-metilbutanoa)....	C_5H_{12}	27,95	187,8	32,8
Merkurioa.....	Hg	356,9	>1550	>200
Metanoa.....	CH_4	-161,4	- 82,5	45,8
Metanola.....	CH_3OH	64,7	240,0	78,7
Karbono(II)oxidoa.....	CO	-192	-139,0	35,0
Nitrogenoa.....	N_2	-195,8	-147,1	33,5
Oktanoa.....	C_8H_{18}	125,7	296,0	24,6
Nitrogeno(II)oxidoa.....	NO	-151	- 94,0	65,0
Nitrogeno(I)oxidoa.....	N_2O	- 90,7	36,5	71,7
Oxigenoa.....	O_2	-183	-118,8	49,7
Pentanoa (n).....	C_5H_{12}	36,3	197,2	33,0
Piridina.....	C_5H_5N	115-116	344,0	60,0
Propanoa.....	C_3H_8	- 42,2	96,8	42,0
Propenoa.....	C_3H_6	- 48	92,3	45,0
Hidrogeno sulfuroa.....	H_2S	- 59,6	100,4	88,9
Karbono(IV)kloruroa.....	CCl_4	76,8	283,1	45,0
Toluenoa.....	$C_6H_5CH_3$	110,8	320,6	41,6
Sufre(VI)oxidoa.....	SO_3	44,6	218,3	83,6

* Sublimazio-puntua.

5.TAULA: Zenbait konposaturen propietate krioskopikoak

Konposatua	T_i K	T_u K	K_i $K \text{ mol}^{-1}$	K_u $K \text{ mol}^{-1}$	M
Ura	373,15	273,15	0,51	1,86	18,0
Azido etanoikoa	391,45	289,75	3,07	3,57	60,0
Bentzenoa	353,35	278,60	2,53	5,07	78,1
Dioxanoa	—	284,85	—	4,71	88,1
Naftalenoa	—	353,25	—	6,98	128,3
p-diklorobentzenoa	—	325,85	—	7,11	147,0
Alkanforra	—	451,55	—	37,7	152,2
p-dibromobentzeno	—	359,15	—	12,5	235,9
Karbono(II)sulfuroa	319,4	164,2	2,34	3,83	76,0
Etil Eterra	307,8	156,9	2,02	1,79	74,0
Metanola	337,85	—	0,86	—	32,0
Etanola	351,45	—	1,23	—	46,1
Propanona (azetona)	329,25	—	1,71	—	58,1
Ziklohexanoa	357,55	—	2,79	—	84,2
Etil bromuroa	382,15	—	2,93	—	109,0
Karbono(IV) kloruroa	350,0	250,5	5,03	30,00	154,0
Kloroformoa	334,4	209,6	3,63	4,70	119,5

6. TAULA: Elektrolitoen batezbesteko
aktibitate-koefizienteak.

e	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0
HCl	0,966	0,928	0,904	0,830	0,796	0,758	0,809	1,01
HNO ₃	0,965	0,927	0,902	0,823	0,785	0,715	0,720	0,783
H ₂ SO ₄	0,830	0,639	0,544	0,340	0,265	0,154	0,130	0,124
NaOH	—	—	0,90	0,82	0,77	0,69	0,68	0,70
AgNO ₃	—	0,92	0,90	0,79	0,72	0,51	0,40	0,28
CaCl ₂	0,89	0,785	0,725	0,57	0,515	0,52	0,71	0,79
CuSO ₄	0,74	0,53	0,407	0,206	0,150	0,062	0,043	—
KCl	0,965	0,927	0,901	0,815	0,769	0,651	0,606	0,576
KBr	0,965	0,927	0,903	0,822	0,777	0,665	0,625	0,602
KI	0,965	0,927	0,905	0,84	0,80	0,71	0,68	0,69
LiCl	0,963	0,921	0,89	0,82	0,78	0,73	0,76	0,91
NaCl	0,966	0,929	0,904	0,823	0,780	0,68	0,66	0,67

III. ERANSKINA: IKUR ETA LABURDURAK

A

a = Van der Waals-en konstantea

a_i = aktibitatea

atm = atmosfera

$atomog$ = atomogramo

A = azalera; Helmholtz-en energia askea

$\bar{A}$ = azalera molekularra

$\text{\AA}$ = angstrom

B

b = Van der Waals-en bigarren konstantea; $0K$ -tan gasak duen bolumena

C

c = molekularen abiadura

$\overline{c^2}$ = batezbesteko abiadura koadratikoa

c_{rcm} = abiadura molekularren batezbesteko erro koadratikoa

c_{mp} = molekulen abiadura probableena

c_i = kontzentrazio molarra

C_v = bolumen konstantepeko bero-ahalmena

C_p = presio konstantepeko bero-ahalmena

C_p° = presio konstantepeko bero-ahalmena estandarda

$cal.$ = kaloria

cm^2 , cm^3 , cm = zentimetro

$^\circ C$ = gradu zentigrado

D

$dina$ = dina

dm = dezimeto

D_p = presioen koefiziente propioa

E

e_i = molalitatea

erg. = ergio

E = energia (barne-energia)

E_a = amaierako energia

E_k = energia zinetikoa

E_h = hasierako energia

E_s = azalera-unitatearen energia

E_v = bolumen-unitatearen energia

F

f = molekulen arteko erakartze-indarra; indarra; iheskortasuna

F = pisua; askatasun-mailak; Coulomb-en indarra

G

g = eremu grabitazionalaren azelerazioa

g = gramo

grad = gradu

G = energia askea

G^+ = nahaste-energia askea

G° = energia aske estandarda

G_a = amaierako energia askea

G_g = gainazal-energia askea

G_h = hasierako energia askea

G_{lu} = lurrintze-energia askea

G_u = urtze-energia askea

ΔG_f = formazio-energia askea

ΔG_f° = formazio-energia aske estandarda

GA = goranzko ahalmena

H

h = Planck-en konstantea; kapilare-beherapena

H = entalpia; kapilare-gorapena

$\bar{H}$ = entalpia molarra

$\bar{H}^\circ$ = entalpia molar estandarda

$H^\dagger$ = nahaste-entalpia

H_a = amaierako entalpia

H_h = hasierako entalpia

H_i^∞ = entalpia molar partziala diluzio infinitoan

$\Delta H_{\text{erretz}}^\circ$ = errekuntz . bero estandarda

ΔH_f° = formazio-bero estandarda

ΔH_d° = disoluzio-beroa

ΔH_{lu} = lurrintze-entalpia

ΔH_s = sublimazio-beroa

ΔH_s° = sublimazio-bero estandarda

ΔH_u = urtze-entalpia

I

I = inertzia momentua; indar ionikoa; korrante elektrikoaren erresistentzia

J

j = elektroiaren karga elektrikoa

joule

K

k = Boltzmann-en konstantea

K = Kelvin

Km = kilometro

$kcal$ = kilokaloria

k_t = konstante

K_i = konstante ebulioskopikoa

K_u = konstante krioskopikoa

K_x = banatze-konstantea

L

l = litro

M

m = molekularen masa; masa (orokorrean)

m_i = kontzentrazio molarra

ml = mililitro

mol

M = pisu molekularra

N

n = mol-kopurua

n_{er} = errektiboen mol-kopurua

n_{pr} = produktuen mol-kopurua

n_t = mol-kopuru totala

N_0 = Avogadro-ren zenbakia

O

O = osagai-kopurua

P

p = presioa
 p_c = presio kritikoa
 p_h = presioa puntu hirukoitzean
 p_i = presio partziala
 p_i^d = presio partzial ideala
 p_{lu} = lurrintze-presioa
 P = fase-kopurua
 P_{op} = kontrako presioa

Q

q = ioien karga; karga elektrikoa
 Q = beroa
 Q_{ls} = lurrinketazko-bero sorra
 Q_{lu} = lurrintze-bero
 Q_p = presio konstantepeko beroa
 Q_u = urtze-bero
 Q_{us} = urtze-bero sorra
 Q_v = bolumen konstantepeko beroa
 $Q_{zicl.}$ = ziklo batean ekoizten den beroa
 dQ_{itzul} = prozesu itzulgarri batean ekoizten den beroa

R

r_i = arrazoi molarra
 R = gasen konstantea; erresistentzia
 R_b = barne-erresistentzia
 R_k = kanpo-erresistentzia

S

s = segundu

S = entropia

S^+ = nahaste-entropia

$\bar{S}$ = entropia molarra

$\bar{S}^\circ$ = entropia molar estandarda

S_g = gainazal-entropia

S_{lu} = lurrintze-entropia

S_u = urtze-entropia

ΔS_d = disoluzio-entropia

T

t = tenperatura $^\circ\text{C}$; denbora

tor = torricelli

T = tenperatura K

T_a = bukaerako tenperatura;ugar-tenperatura adiabatikoa

T_B = Boyleren tenperatura

T_C = tenperatura kritikoa

T_e = oreka-tenperatura

T_h = tenperatura puntu-hirukoitzean

T_i = irakite-tenperatura

T_l = lurrintze-tenperatura

T_o = hasierako tenperatura

T_s = sublimatze-tenperatura

T_u = urtze-tenperatura

U

u = abiadura

U = energia; energia prozesu itzulgarrietan

V

V = bolumena, Volta

$\bar{V}$ = bolumen molarra

V^+ = nahaste-bolumena

V_h = bolumena amaieran

$\bar{V}_c$ = bolumen kritikoa

V_h = bolumena hasieran

$\bar{V}_i^\infty$ = bolumen molarra diluzio infinitoan

$\bar{V}_{id}$ = gas idealaren bolumen molarra

V_k = fase kondentsatuaren bolumena

ΔV_u = urte-bolumenaren gehikuntza

W

w = pisua

W = lana

W_{exp} = expantsio-lana

W_{kon} = konpresio-lana

W_m = lan maximoa

$W_{zicl.}$ = ziklo batean zehar ekoizten den lana

X

x_i = zatiki molarra

X = distantzia

X^E = exzesofuntzioa

Y

y_i = lurrianen frakzio-molarra

Z

- z = altuera; desbidazioa
 $\bar{z}$ = batezbesteko desbidazioa
 Z = konprimagarritasun-faktorea

GREKOAK

- α = disoziazio-maila; zabalkuntza termikoa
 β = konpresibilitate koefizientea
 γ = bolumen laburtua; bero-ahalmenen arrazoia; zentimetro koadroko gainazal-energia
 Γ_i = gainazal-gehiegia
 ϵ = konstante dielektrikoa; molekulen energia
 $\mathcal{E}$ = voltaia
 $\mathcal{E}_{es}$ = eskuineko elektrodoaren potentziala
 $\mathcal{E}_{ez}$ = ezkerreko elektrodoaren potentziala
 $\mathcal{E}^o$ = indar elektroeragile estandarda
 κ = Debye-ren luzera
 μ = energia aske molarra; momentu lineala; gas idealaren energia aske molarra
 μ_i = potentzial kimikoa
 μ_i^o = potentzial kimiko estandarda
 μ_i^* = likido hutsaren potentzial kimikoa
 μ_{ib} = i-ren potentzial kimikoa lurrinean
 μ_{il} = i-ren potentzial kimikoa likidoan
 μ_{gas} = gasaren potentzial kimikoa
 μ_{JT} = Joule-Thomson-en koefizientea
 μ_{lik} = likidoaren potentzial kimikoa
 μ_{lu} = lurrinaren potentzial kimikoa
 μ_s = solidoaren potentzial kimikoa
 ξ = erreakzio-unitatea, erreakzio-aurrerapena
 ξ_o = erreakzio-aurrerapena orekan
 ν = ioi-kopurua, koefiziente estekiometrikoa
 ν_+ = katioi-kopurua
 ν_- = anioi-kopurua
 π = presio laburtua

ρ = dentsitatea; karga-dentsitatea

τ = tenperatura laburtua

Φ = gramo-kopurua

θ = ukipen-angelua

σ = azalera-unitatearekiko entropia

σ_i = gorapen ebuiloskopikoa

σ_u = beherapen krioskopikoa

ψ = potentzial elektrikoa

ω = abiadura angeluarra; angelu solidoa

∇ = Laplacetarra

ξ_i = aktibitate-koefizientea

IV. ERANSKINA:

UZEI-REN HIZTEGIETATIK HARTUTAKO BIOGRAFIAK

Amagat, Emile Hilaire (F.H.)
Avogadro, Amadeo (K.H.)
Bernouilli, Daniel (F.H.)
Berthelot, Marcelin (K.H.)
Berzelius, Jöns Jakob (K.H.)
Boltzmann, Ludwig (F.H.)
Boyle, Robert (K.H.)
Cannizzaro, Stanislao (K.H.)
Charles, J.Alexandre (K.H.)
Dalton, John (K.H.)
Daniell, John Fred (K.H.)
Debye, Peter J.W. (K.H.)
Descartes, René (M.H.)
Fahrenheit, Daniel Gabriel (K.H.)
Galvani, Lurgi (F.H.)
Gay-Lussac, Joseph-Louis (K.H.)
Gibbs, Josiah Willard (K.H.)
Helmhotz, Hermann Ludwig Von (F.H.)
Henry, Joseph (F.H.)
Hooke, Robert (F.H.)
Joule, James Prescott (F.H.)
Kelvin, William Thomson (K.H.)