

# 1. TERMODINAMIKA KIMIKOA

*Termodinamikoaren Legeen Birpasaketa. Maxwell-en Erlazioak. Erreakzio-Entalpiak, -Entropiak eta -Gibbs Energiak; Taula Termodinamikoaren Erabilpenak. Potentzial Kimikoak. Oreka Baldintzak*

## ➤ 1º Lege Termodinamikoa

- Lana eta Beroa
- Termokimika (Barne Energia eta Entalpia)

## ➤ 2º Lege Termodinamiko

- Entropia

## ➤ 3º Lege Termodinamikoa

- Gibbs eta Helmholtz-en Energia

## ➤ Termodinamikaren Funtsezko Ekuazioak

- Gibbs-en ekuazioak eta Maxwell-en erlazioak

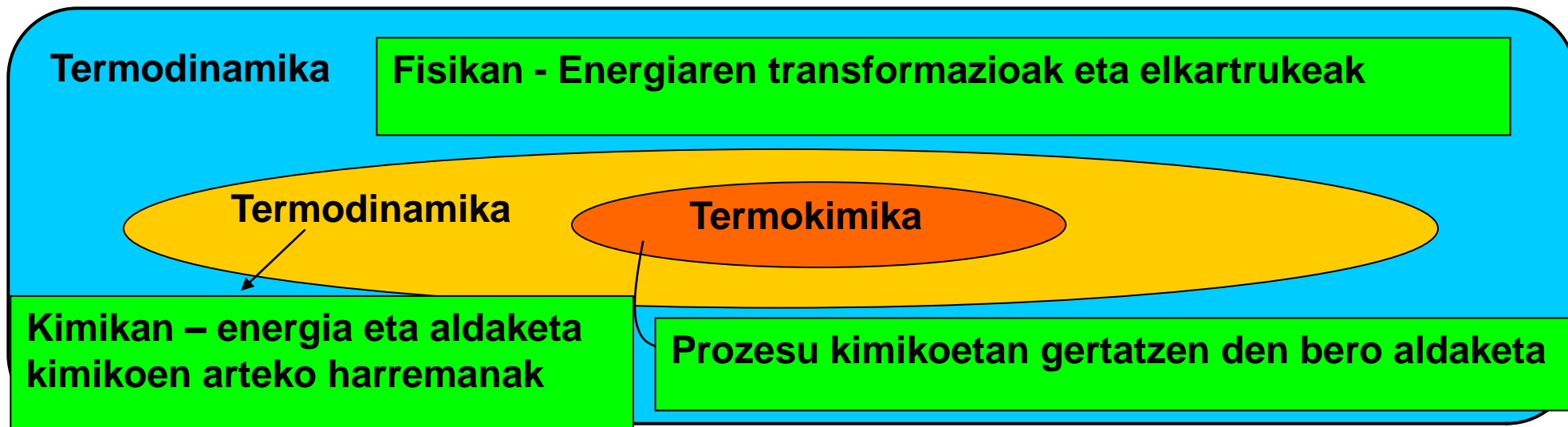
## ➤ Taula Termodinamikoak

- Erreakzio Entalpia, Entropia eta Gibbs-en Energia

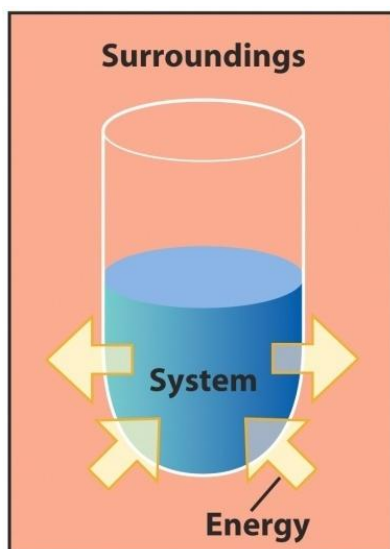
## ➤ Potentzial Kimikoa

- Oreka Baldintza





**Energiaren kontserbazio printzipio** – Unibertsoko energia konstantea da.



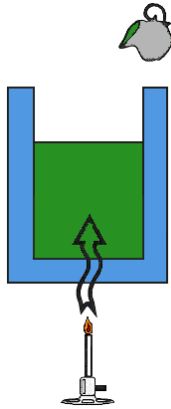
**Homogeneoa**



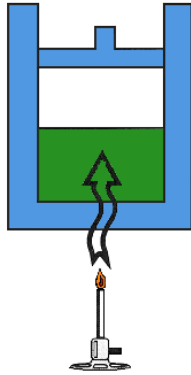
**Heterogeneoa**



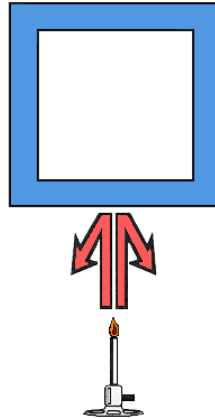
## Sistema Motak: (“horma” motaren arabekoa)



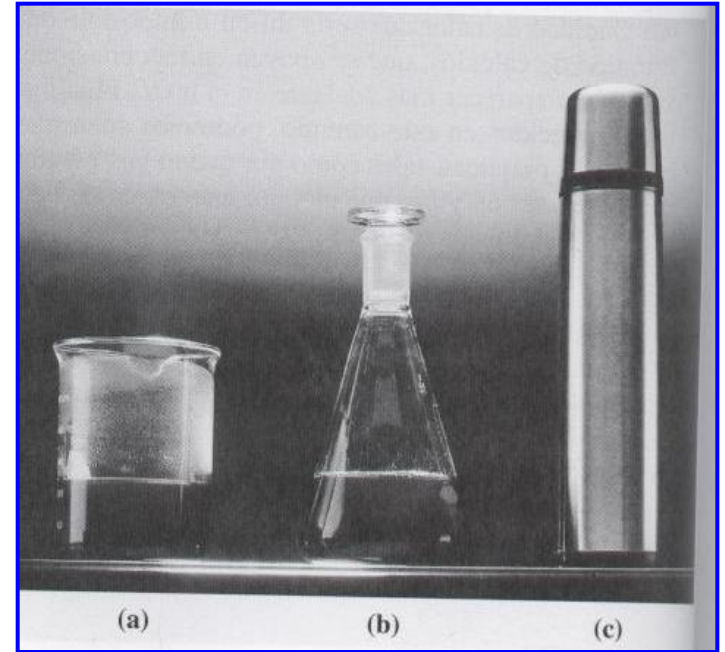
Irekia



Itxia



Aislatua



Sisteman gerta daitezke **prozesuak**:

- itzulgarriak (aldaketak oso txikiak, orekatik hurbil)
- itzulezinak
- isotermikoak ( $T = \text{kte}$ )

- isobarikoak ( $P = \text{kte}$ )
- isokoroak ( $V = \text{kte}$ )
- adiabatikoak ( $q = 0$ )



Sustantzia beraren bi laginek aldagai termodinamiko berdinak = egoera termodinamiko berdina

**EGOERA** Definituta aldagai termodinamikoak balio finkoak dituenean

### Aldagai hedakorrak/estentsiboak

Bere balioa da sistemaren puntu guztietako balioaren gehiketa. Sistemaren materia-kantitatearen menpean daude: **masa**, **bolumena**, **barne-energia**, **entropia**

### Aldagai intentsiboak

Ez daude sistemaren materia-kantitatearen menpean: **presioa**, **dentsitatea** eta **tenperatura**.

Termodinamikak  oreka-egoerak

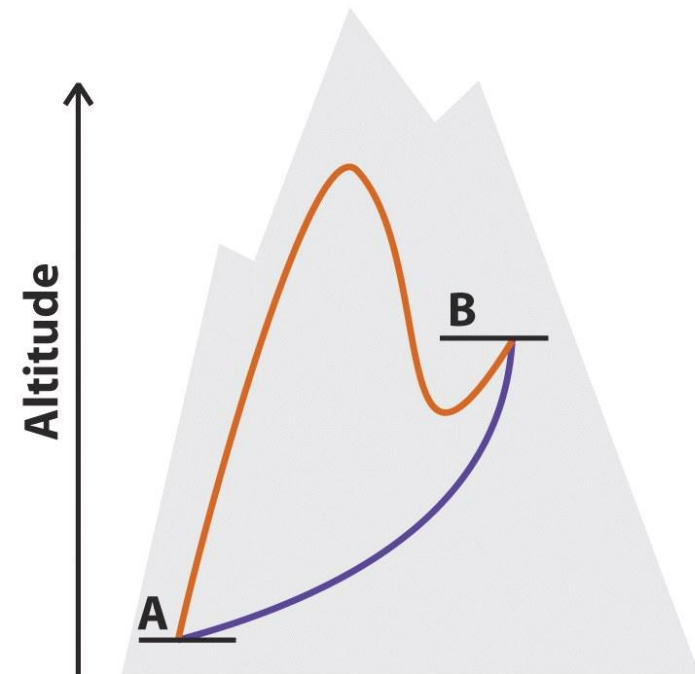
(propietate makroskopikoak konstanteak)



egoera-aldagaiak aldagai termodinamikoak



Aldagai termodinamikoak **egoera-funtzioak**  
( $T$ ,  $P$ ,  $U$ ,  $H$ , ...) dira.



- Ez dute bidearekiko dependentziarik, soilik hasierako eta bukaerako egoerekiko.
- Nahikoa da egoera-funtzio gutxiren balioa jakitea beste guztiena jakiteko

Aldagai termodinamikoak definituak orekan:

## OREKA TERMODINAMIKA

### Oreka materiala

Konposizio kimikoa,  
egonkorra  
denborarekin

+

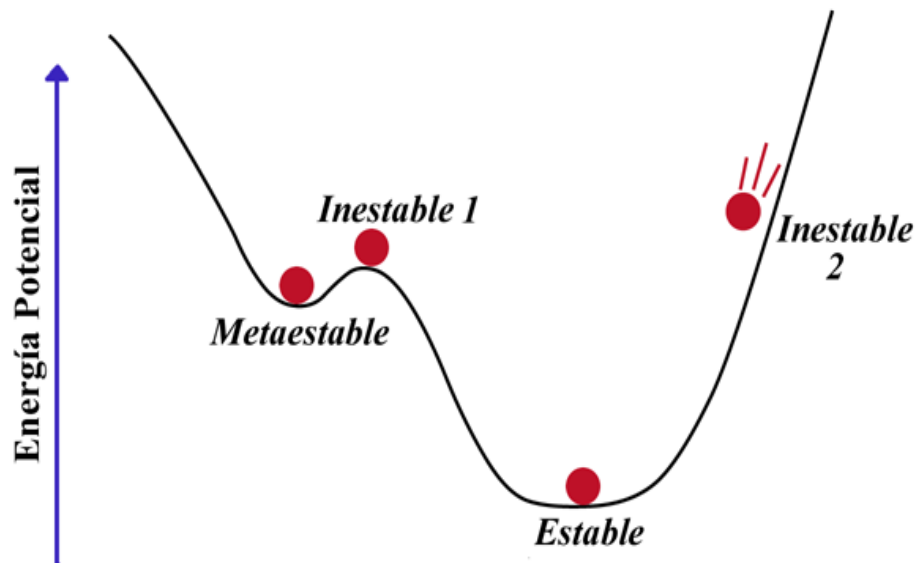
### Oreka termikoa

T<sup>a</sup> egonkorra  
denborarekin

+

### Oreka mekanikoa

Ez dago mugimendu  
makroskopikorik ez sisteman  
ezta ingurutik banatzen duen  
azalean ere.



Oreka egonkorra: benetako oreka

Oreka metaegonkorra: oreka faltsua,  
sistemaren aldaketa-abiadura oso motela  
da eta badirudi aldagaiak ez direla  
aldatzen denborarekin

## ➤ 1º Lege Termodinamikoa

**Energiaren kontserbazio** legean oinarritzen da – **energia aldatu** ahal da hainbat motatan, **baina ez da desagertzen ezta sortzen ere**.

$$\Delta E_{\text{sist}} + \Delta E_{\text{ingurune}} = 0 \Rightarrow \Delta E_{\text{sist}} = - \Delta E_{\text{inguru}}$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w$$

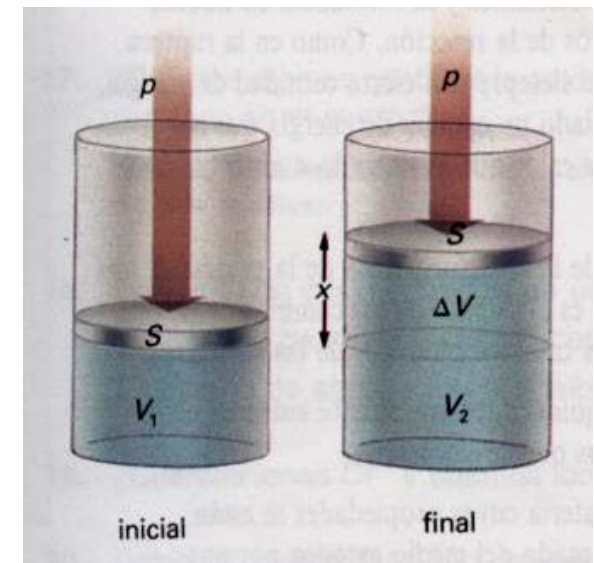
U – barne energia (sistemaren energi osoa)

w – Indar baten kontra sistema mugiarazteko lana behar da

$$w = -P \Delta V$$

(lan mekanikoa, ez elektrikoa)

q – tenperatura aldaketak eragiten duen energi trukea (termokimika)

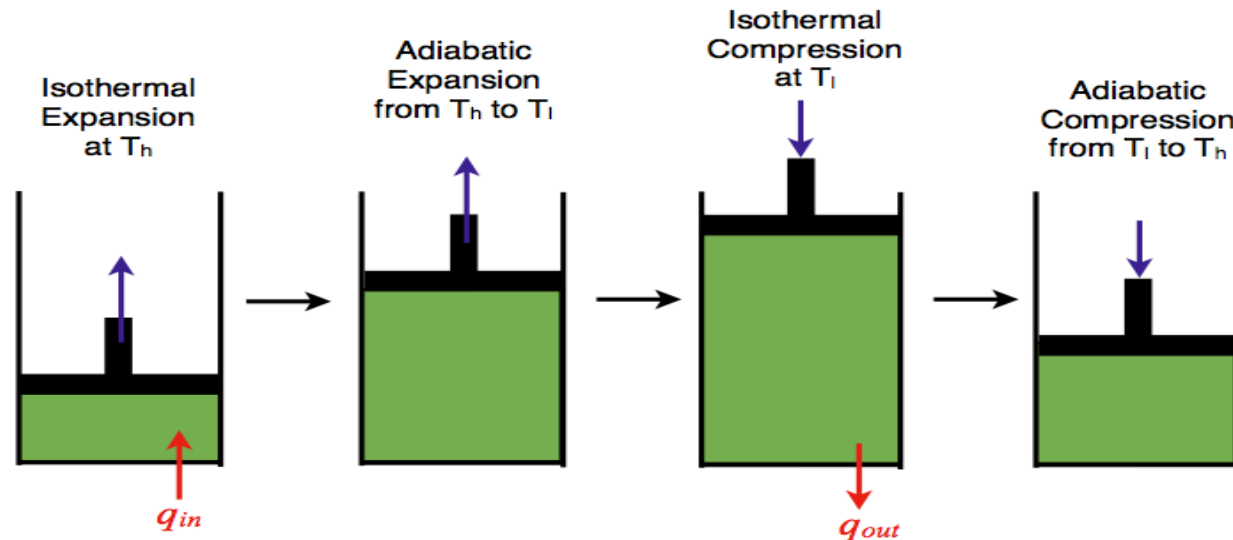


$$dU = dq - P dV$$

## • Lana

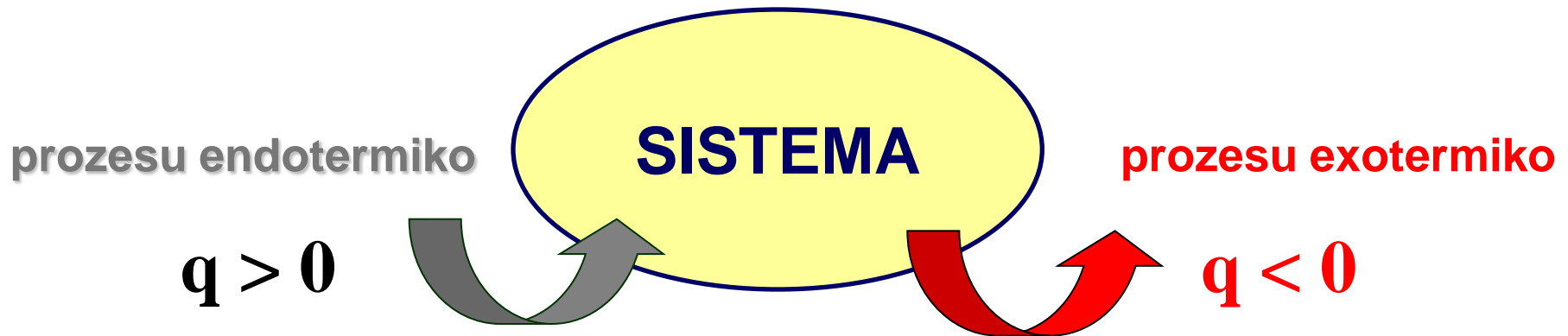
Lana sistemaren gainean egin  $\rightarrow$  sistemaren  $U$  igo  $\rightarrow w > 0$  (*konprimazioa*)

Lana sistemak egin  $\rightarrow$  sistemaren  $U$  jaitsi  $\rightarrow w < 0$  (*hedapena*)





- Beroa



Beroa = f(substantzia, kantitatea, tenperatura-aldaketa)

$$q = n \cdot C \cdot \Delta T$$

**C, bero-ahalmena:** substantziaren mol baten tenperatura gradu bat igotzeko behar den bero kantitatea (J/K mol).

**C, bero espezifikiko:** kantitatea gramotan (J/K g).

**Sistema isolatuetan beroa = 0**

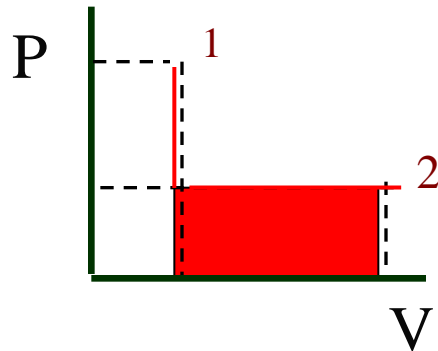
q eta W ez dira egoera-funtzioak baina bai U

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

a. Hedapen itzulezina  $P_{\text{ext}} \approx P_2$

$$V = kT \quad P_1 \rightarrow P_2$$

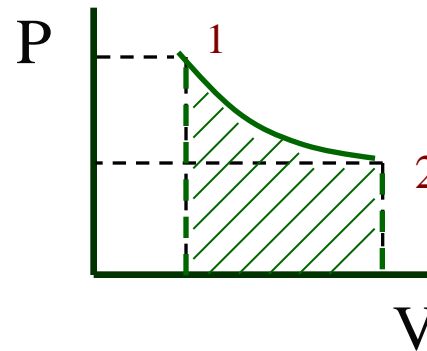
$$P = kT \quad V_1 \rightarrow V_2$$



$$w = w_1 + w_2 \begin{cases} w_1 = 0 & V \text{ kte delako} \\ w_2 = -P_2(V_2 - V_1) \end{cases}$$

$$w = -P_2(V_2 - V_1)$$

b. Hedapen itzulgarria  $P_{\text{ext}} \approx P_{\text{gas}}$



$$w = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{gas}} dV$$

• Gas Ideala  $w = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$

• T = kte  $w = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$

$$w = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

# • Termokimika

1º legetik abiatuz {  $V = \text{kte} \rightarrow \Delta U = q_v$  (gasak)  
 $P = \text{kte} \rightarrow \Delta H = q_p$  (erreakzio gehienak) non  $H = U + PV$

**Entalpia (H)** egoera funtzioa

$\Delta U$  eta  $\Delta H$ -ren arteko erlazioa

- Erreakzioan substantziak solidoak edo likidoak badira:

ia konprimaezinak dira  $\Delta V \approx 0 \rightarrow \Delta H \approx \Delta U$

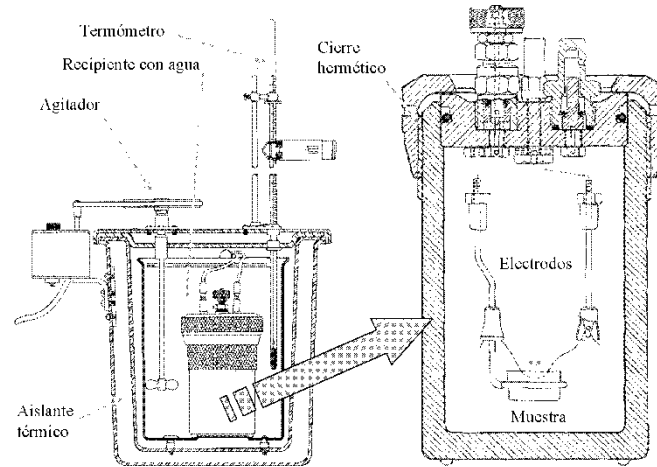
- Erreakzioan substantziak gasak badira:

$$\Delta PV = \Delta n_g RT \rightarrow \Delta H = \Delta U + RT \Delta n_g$$

# Kalorimetria

## Pompa Kalorimetrikoa

$V = kte$  (gasak)  
(EKF)



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

## Adiabatikoa

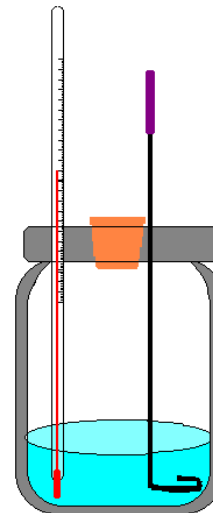
$q_{\text{sistema}} = 0$

kalorimetroaren bero-  
ahalmena jakin behar da ( $C_{\text{kalo}}$ )

$$\rightarrow q_{\text{ezaguna}} = C_{\text{kalo}} \cdot \Delta T$$

## Kalorimetro Adiabatikoa

$P = kte$  (gasik gabe)



$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \Rightarrow dH = C_P dT$$

## ➤ 2º Lege Termodinamikoa

Prozesu baten berezko noranzkoa aztertzen du. Espontaneitatea aurreratzeko beste **egoera funtzioa** definitzen da, **Entropia** (S).

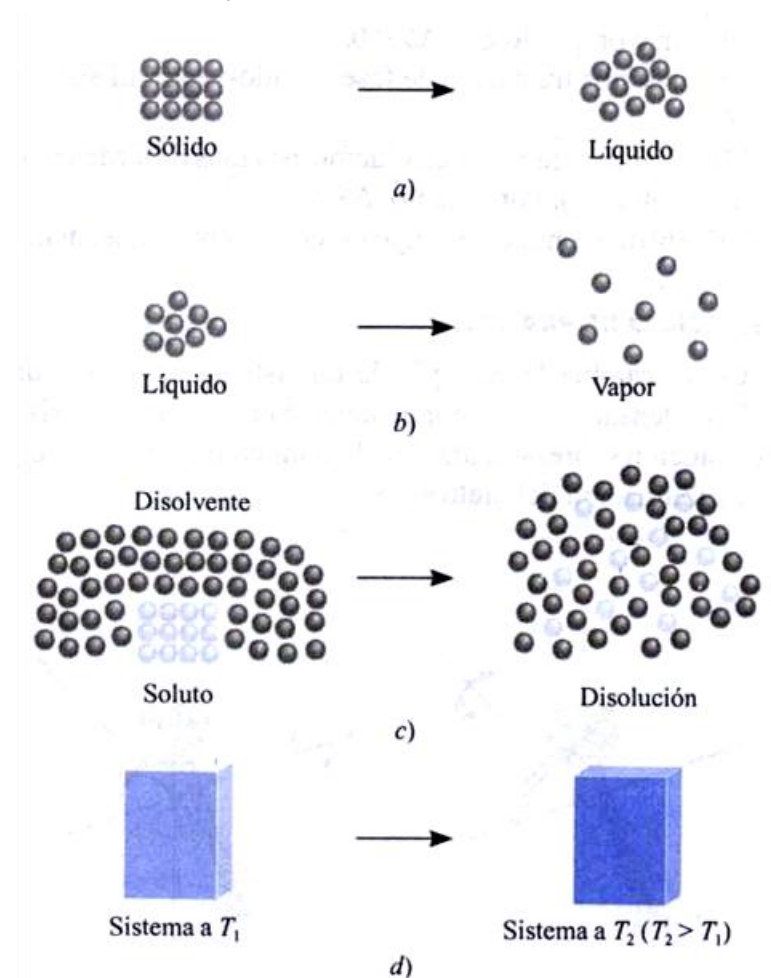
Entropia desordenarekin (handitzen doa desordenarekin) erlazionatuta dago

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q_{\text{itzul}}}{T}$$

Sistemak desordenatzera jotzen dira

$$\Delta S = \Delta S_{\text{UNIBERTSOA}} = \Delta S_{\text{SIS}} + \Delta S_{\text{INGUR}} > 0$$

Ordena (indar intramolekularrak)



**$\Delta S_{\text{UNIBERTSOA}} > 0$  Prozesu espontaneo**  
 **$\Delta S_{\text{UNIBERTSOA}} < 0$  Prozesu ez espontaneo**

## ➤ 3º Lege Termodinamikoa

Konposatu kristalino perfektuan  $T = 0K \rightarrow S=0$ .  
Orduan  $S$  absolutua determina dezakegu.  
(entalpia eta barne energia ez, soilik haien aldaketa)

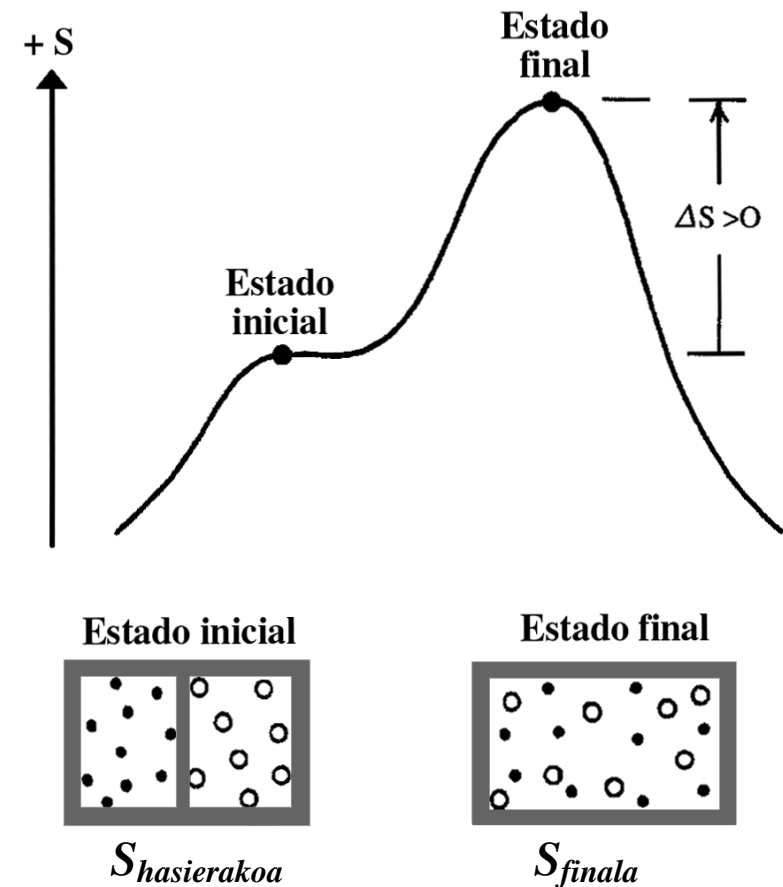
Jakin ahal dugu prozesu bat posiblea den ala ez, baina ezer ez abiadurari buruz (zinetika)

Sistema isolatuetan

$$\Delta S_{\text{unibertso}} = \Delta S_{\text{sistema}}$$

Sistema itxietan

$\Delta S_{\text{unibertso}}$  ebaluatzeko  $\Delta S_{\text{inguru}}$  determinatu behar da



Beste egoera funtzioak (soilik sistemaren ezaugarrien menpean) espontaneitatea neurtzeko:

*Inguruarekin trukaturiko beroa*

$$dS \geq \frac{dq_{\text{itzul}}}{T}$$

Espontaneoa  
Sistema itxietan

*Inguruko tenperatura*

$$dU = dq - pdV \text{ (1º lege)}$$

$$dU + p dV - T dS \leq 0$$

## • Gibbs eta Helmholtz-en Energiak

V eta T kte  $\Rightarrow dU - T dS \leq 0 \Rightarrow d(U - TS) \leq 0 \Rightarrow A = U - TS$   
Helmholtz-en funtzioa

**Espontaneoa  $dA \leq 0$  A minimoa edo 0 orekan**

P eta T kte  $\Rightarrow H = U + PV \Rightarrow d(H - TS) \leq 0 \Rightarrow G = H - TS$   
Gibbs-en funtzioa

**Espontaneoa  $dG \leq 0$  G minimoa edo 0 orekan**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (P = \text{kte})$$

$\Delta G < 0$  espontaneoa

$\Delta G > 0$  ez espontaneoa

$\Delta G = 0$  oreka

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	
—	+	—	Beti espontaneoa
—	—	+/-	Espontaneo T baxuetan
+	+	+/-	Espontaneo T altuetan
+	—	+	Beti ez espontaneoa

*Gauza bera  $\Delta A$  (beraz  $\Delta U$  erabiliz) prozesua  $V = \text{kte}$*

### Oreka Termodinamiko

- oreka mekaniko (lan netorik ez)
- oreka termiko (bero trukearik ez)
- oreka kimiko (erreakzio kimiko netorik ez)



## ➤ Termodinamikaren Funtsezko Ekuazioak

Orekan dagoen sistema batentzat, egoera-funtzioen arteko erlazioak atera daitezke hurrengo sei oinarritzko ekuazio erabiliz:

$$dU = TdS - PdV (*) \quad 1 \text{ eta } 2 \text{ legeak} \quad (1)$$

$$H = U + PV \quad \text{Entalpia} \quad (2)$$

$$A = U - TS \quad \text{Helmholtz-en funtzioa} \quad (3)$$

$$G = H - TS \quad \text{Gibbs-en funtzioa} \quad (4)$$

$$C_v = (\delta U / \delta T)_v \quad \text{Bero-kapazitatea bolumen konstantean} \quad (5)$$

$$C_p = (\delta H / \delta T)_p \quad \text{Bero-kapazitatea presio konstantean} \quad (6)$$

## • Gibbs-en Ekuazioak

Lehengo ekuazioak erabiliz, beste hiru lortu daitezke:

$$dH = TdS + VdP \quad (7)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (8)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (9)$$

$$dU = TdS - PdV \quad (1)$$

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

$$H = H(S, P)$$

$$A = A(T, V)$$

$$G = G(T, P)$$

**Aldagai naturalak**

## • Maxwell-en Erlazioak

Tratamendu matematikoa non **deribatu partzialen** propietateak eta Euler-en elkarrekikotasun erlazioak erabiltzen dira (Gibbs-en ekuaziotik abiatuz).

$$\left. \begin{array}{l} dz = M dx + N dy \\ \text{Aldagai naturalak: } x, y \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \\ M = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad N = \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \end{array}$$

### Eulerren erlazioa

$$\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y = \left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x \quad \Rightarrow \quad \boxed{\left( \frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \left( \frac{\partial M}{\partial y} \right)_x}$$

Adibidea: Gibbs-en ekuazioa -  $dU = TdS - PdV$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad \Rightarrow \quad T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad -P = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y = \left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x \quad \Rightarrow \quad \left[ \frac{\partial}{\partial V} \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}_T \right]_S = \left[ \frac{\partial}{\partial S} \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S}_{-P} \right]_V$$

Maxwell-en erlazioa

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

Gibbs-en gainontzeko ekuazioekin

### MAXWELL-EN ERLAZIOAK

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (10)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad (11)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (12)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (13)$$

## ➤ Taula Termodinamikoak

### • Erreakzio Entalpiak

Egoera estandarra ( $\Delta H_r^0$ ):  
 $P = 1 \text{ atm}$  (erreferentzia  $T = 298 \text{ K}$ )

Elkartze-indarrak edo loturen indarrak kontuan edukiz aurrean daiteke prozesu edo erreakzio bat endo edo exotermikoa izango den

- $\Delta H < 0 \Rightarrow H_{\text{Produktu}} < H_{\text{erreaktibo}} \Rightarrow \text{Indarrak}_{\text{Produktu}} > \text{Indarrak}_{\text{Erreaktibo}}$
- $\Delta H > 0 \Rightarrow H_{\text{Produktu}} > H_{\text{erreaktibo}} \Rightarrow \text{Indarrak}_{\text{Produktu}} < \text{Indarrak}_{\text{Erreaktibo}}$

Egoera Funtzioa  $\rightarrow \Delta H_r^0 = \sum mH^0(\text{produktuak}) - \sum nH^0(\text{erreaktiboak})$

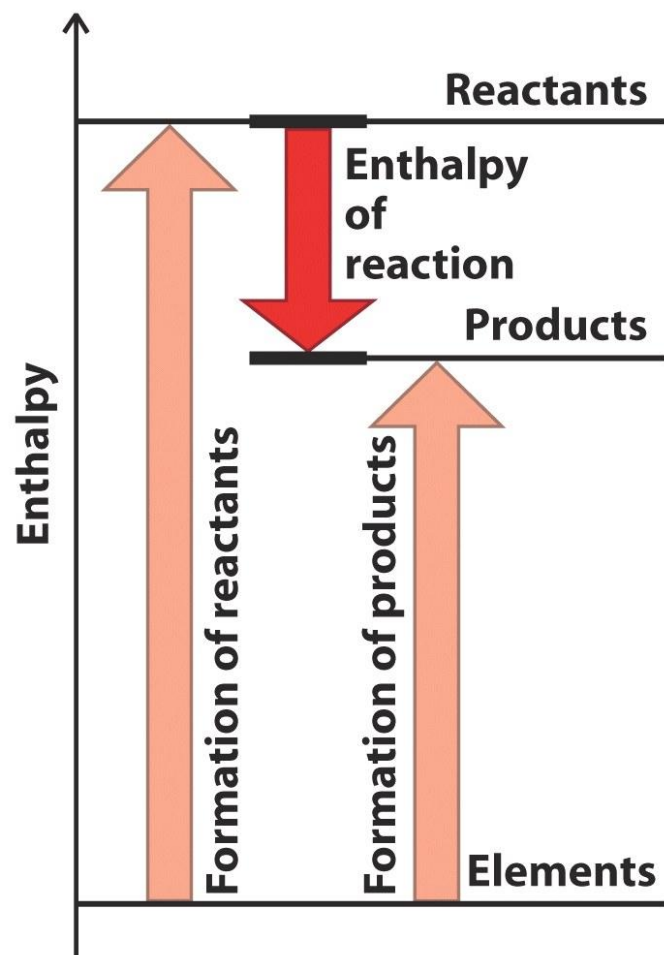
Ezinezkoa da  $H$  absolutua neurtu, horregatik balio erlatiboak (erreferentzia):

$\Delta H_f^0$  – trukutzen den beroa konposatuaren mol bat sortzen denean bere elementuetik abiatuz egoera egonkorrean (taula termodinamikoa,  $T = 298\text{K}$ ).

$\Delta H_f^0 = 0$  – elementuak bere izaera egonkorrean

## Formazio Entalpiak

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\textit{produktuak}) - \sum \Delta_f H^\circ(\textit{erreaktiboak})$$

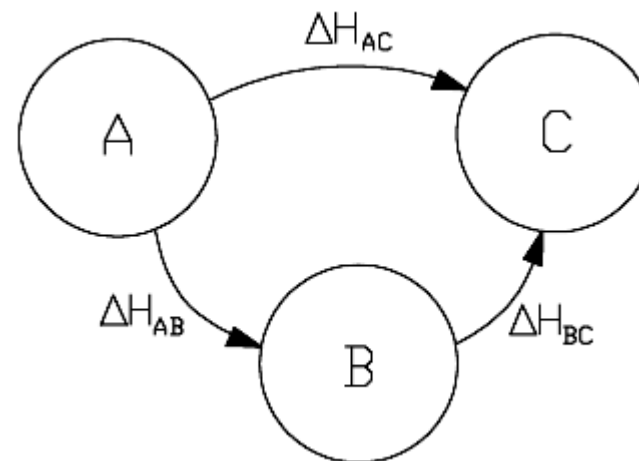
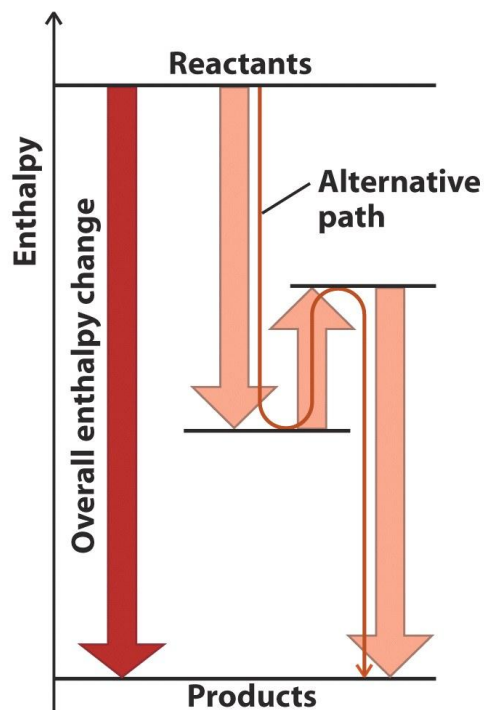


## Hess Legea

H propietate termodinamiko eta estentsiboa:

- Erreakzio faktore batekin biderkatzen bada,  $\Delta H$  ere
- Prozesuaren norabidea aldatzean,  $\Delta H$ -ren zeinua ere aldatzen da

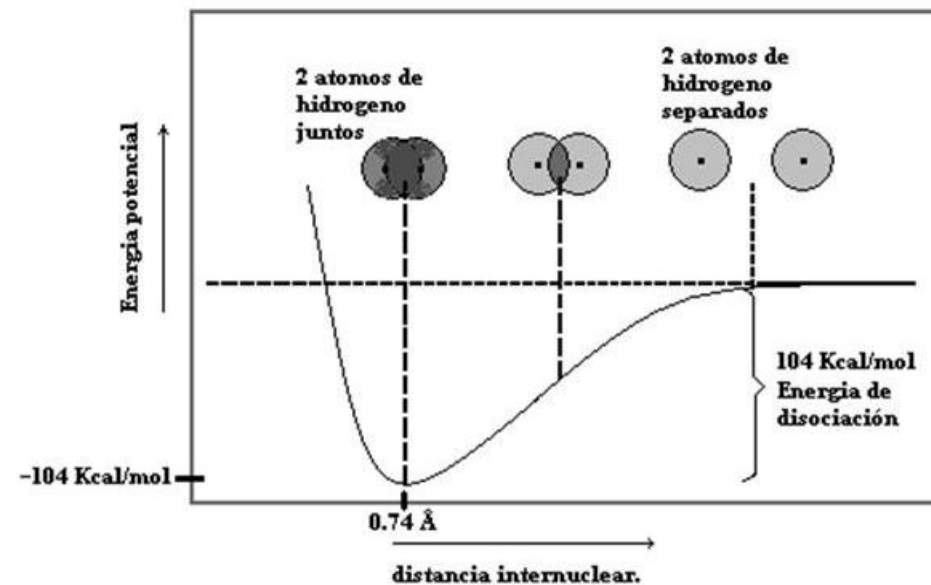
**Hess-en Legea.** Erreakzio kimiko baten erreakzio-entalpia, erreakzioa bana daitekeen urrats desberdineko entalpien batuketa da.



## Lotura Entalpiak

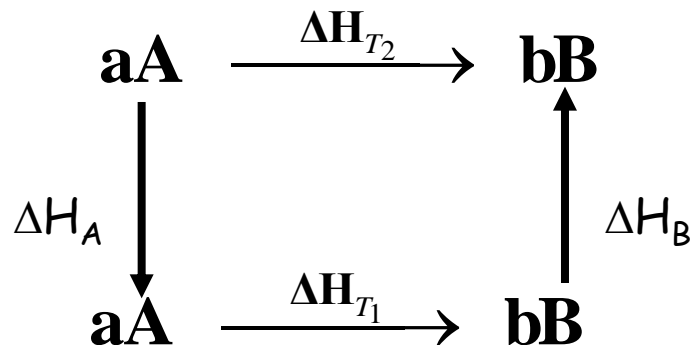
Erreakzio kimikoan lotura kimiko batzuk apurtu (endotermikoa) eta beste lotura berri batzuk sortu (exotermiko).

**Lotura-energia:** gas egoeran dagoen mol bat substantziaren lotura jakin bat apurtzeko behar den energia (taulatuta disoziazio bezala)



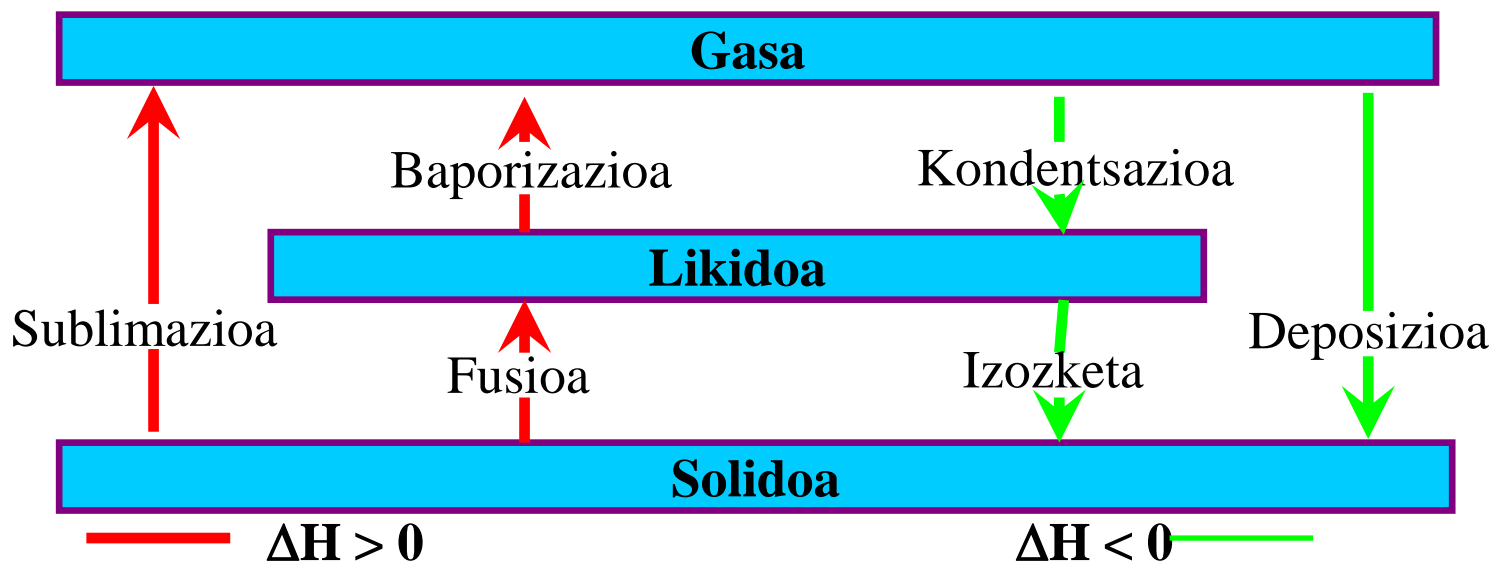
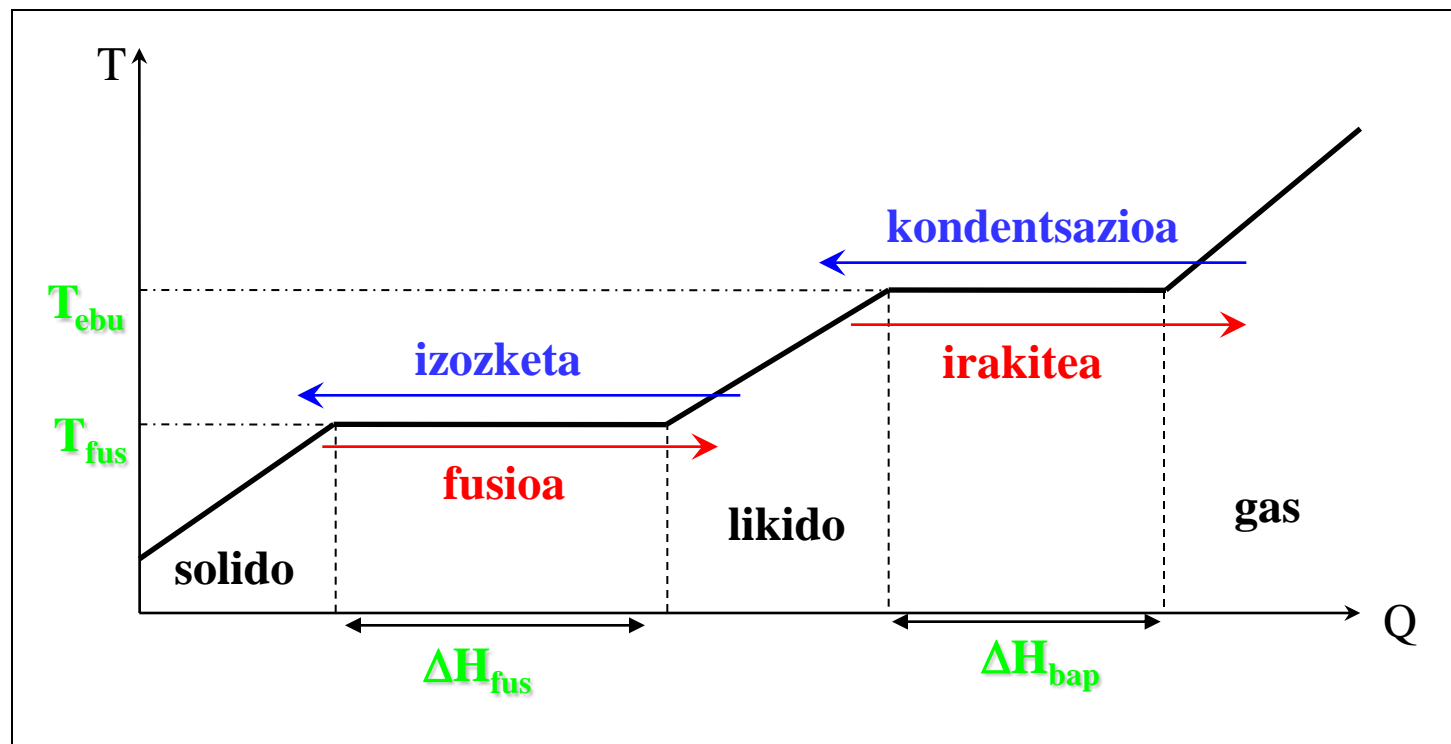
$$\Delta H_r^0 = D(\text{apurtu}) - D(\text{sortu})$$

## Tenperaturaren eragina



$$\Delta H^0(T_2) = \Delta H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0 dT$$



**Fase Aldaketak**

## • Erreakzio Entropiak

S-ren balio absolutoa determina dezakegu 3<sup>o</sup> printzipioaren bidez ( $S = 0$ , konposatu kristalinoa  $T = 0$  K)

Balio estandarrak  $T = 298$  K, taula termodinamikoetan:

$$\Delta S_r^0 = \sum_{\text{produktuak}} m S^0 - \sum_{\text{erreaktibak}} n S^0$$

$$\Delta S^0 = \int \frac{C_p dT}{T} \Rightarrow \Delta S_r^0 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Berotze/hozte prozesua

$$\Delta S_r^0(T_2) = \Delta S_r^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

T-ren eragina

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Fase Trantsizioa

$$dS = \frac{dq}{T}$$

## • Erreakzio Gibbs-en Energia

G-ren balio absolutua ezin da determinatu eta formazio Gibbs-en energia definitzen da (entalpiaren antzekoa)

$\Delta G_f$ -ren balio estandarrek  $T = 298 \text{ K}$ , taula termodinamikoetan:

$$\Delta G_r^0 = \sum_{\text{produktuak}} m \Delta G_f^0 - \sum_{\text{erreaktibak}} n \Delta G_f^0$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0$$

Tenperaturaren eragina:

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

Gibbs ekuazioa (9)

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

**Gibbs-Helmholtz ekuazioa**

## ➤ Potentzial Kimikoa

Orain arte erabilitako ekuazioak bai orekan, prozesu itzulgarrietan eta sistema itxitan (oreka materiala), baina ez dute balio sistemaren konposizioa aldatzen denean (prozesu itzulezinetan eta sistema irekiak).

*Demagun: fase bakarreko sistema, oreka-termiko eta mekanikoa, oreka materiala ez*

Sistemaren egoera:  $(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$

$n_i$  ( $i = 1, 2, \dots, k$ )  
sistemaren osagaiak  
fase bakarran.

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (14)$$

Gibbs-en ekuazioa (9) erabiliz:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (15)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

POTENTZIAL KIMKOA

(16)

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

(17)

Sistemaren konposizioa aldaketa, **fase bakarra**

**GIBBS-EN EKUAZIOAK**  
Orekatik kanpoko sistemak  
Fase bakarrean

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (18)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (19)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (20)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Fase ugaritako sistema ( $\alpha, \beta, \dots$ )

$G^\alpha \equiv$  Gibbs-en energia  $\alpha$  fasean

$G \equiv$  Gibbs-en erabateko energia

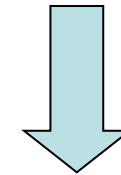
$$G = \sum_{\alpha} G^{\alpha}$$



$$dG = - \sum_{\alpha} S^{\alpha} dT + \sum_{\alpha} V^{\alpha} dP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

$$\mu_i^{\alpha} = \left( \frac{\partial G^{\alpha}}{\partial n_i^{\alpha}} \right)_{T, P, n_{j \neq i}^{\alpha}}$$

(21)



S eta V hedakorrak

$i$  osagaiaren potentzial kimikoa  
 $\alpha$  fasean

$$dG = - S dT + V dP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \quad (22)$$

**Fase ugaritako sistemak oreka termiko eta mekanikoan.**

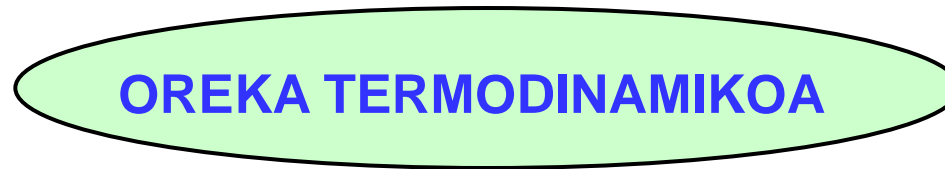
Aldagai intentsiboak

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{Fase bat} & \mu_i \equiv \mu_i (T, P, x_1, x_2, \dots) \\ \text{Fase ugari} & \mu_i^{\alpha} \equiv \mu_i^{\alpha} (T^{\alpha}, P^{\alpha}, x_1^{\alpha}, x_2^{\alpha}, \dots) \end{array} \right.$$

Fase eta osagai bakarreko sistemak, **substantzia purua**, Gibbs-en energia molarra,  $\mu_i$  da.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P} = \bar{G}_i$$

- Oreka Baldintzak



Oreka materiala

Konposizio kimikoa,  
egonkorra  
denborarekin

+

Oreka termikoa

T<sup>a</sup> egonkorra  
denborarekin

+

Oreka mekanikoa

Ez dago mugimendu  
makroskopikorik ez  
sisteman ezta ingurutik  
banatzen duen azalean ere.

**Oreka Materiala** – sistemaren leku guzietan espezie kimikoen kontzentrazioa konstantea da: **Fase eta Erreakzio oreka**.

- Sistema itxia, oreka termiko eta mekanikoa, T eta P konstanteak

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

Erreakzioa edo materia truke faseren artean G murrizteko oreka lortu arte non  $G = 0$

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0 \quad (23)$$

- Sistema itxia, oreka termiko eta mekanikoa, T eta V konstanteak

$$dA = -S dT - P dV + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

Erreakzioa edo materia truke faseren artean A murrizteko oreka lortu arte non  $A = 0$

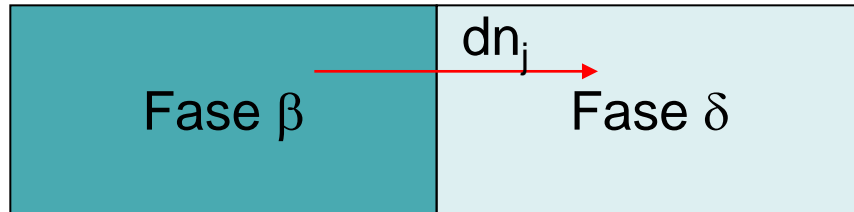
$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0 \quad (24)$$

Beraz, oreka baldintza bai erreakzio kimikoetan edo faseen arteko trantsizioetan (T eta P edo T eta V konstanteak izanik)

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0 \quad (25)$$



## Fase Oreka



*Oreka baldintza: Osagai jakin baten potentzial kimikoa berdina izan behar da sistema osatzen duten fase guztietan.*

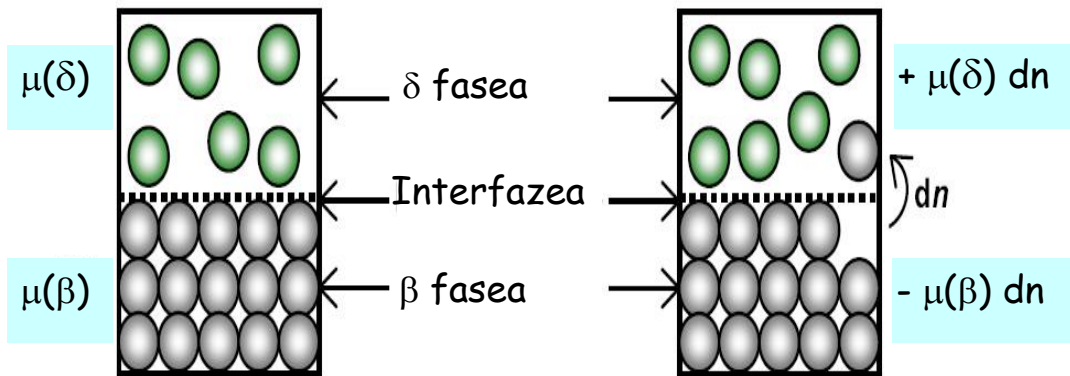
$$\mu_j^\beta dn_j^\beta + \mu_j^\delta dn_j^\delta = 0$$



$$\begin{aligned} dn_j^\beta &= -dn_j^\delta \\ dn_j^\delta &= dn_j \end{aligned}$$

$$\mu_j^\beta = \mu_j^\delta$$

(26)

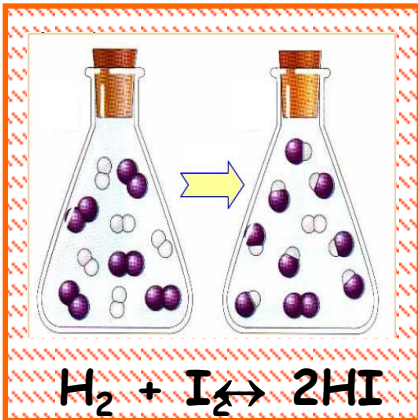


$$\mu_i^\beta > \mu_i^\delta$$

$$\mu_i^\delta = \mu_i^\beta \quad \textbf{Oreka}$$

*Potentzial kimikoak adierazten du osagai edo konposatu baten ihes egiteko norabidea.*

## Erreakzio Oreka



$$0 \rightarrow \sum v_i A_i \quad (28)$$

$$n_i = n_{i,0} + v_i \xi \quad \boxed{\Delta n_i = n_i - n_{i,0} = v_i \xi} \quad (29)$$

$v_i$  – koefiziente estekiometrikoak

$< 0 \rightarrow$  erreaktiboak

$> 0 \rightarrow$  produktuak

$\xi$  – **erreakzio hedapena** (proportzionaltasun kte)  
moletan eta berdina edozein espezierako

$> 0$  – norabidea  $\rightarrow$

$< 0$  – norabidea  $\leftarrow$

Oreka-materialaren baldintza,

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0$$

$\mu_i$  berdina fase guztietan  
 $dn_i$  = sisteman dauden  $i$  espeziearen  
 molak

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = \sum_i \mu_i \left( \sum_{\alpha} dn_i^{\alpha} \right) = \sum_i \mu_i dn_i = 0$$

$$\Delta n_i = n_i - n_{i,0} = \nu_i \xi \longrightarrow dn_i = \nu_i d\xi$$

$$\sum_i \mu_i \nu_i d\xi = 0$$

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad (30)$$

*Erreakzio kimikoak gertatzen dira potentzial kimikoa murrizteko.*

*Orekan, errektiboen eta produktuen potentzial kimikoak konpentsatuta daude.*

**Erreakzio kimikoaren oreka baldintza** sistema itxi batean

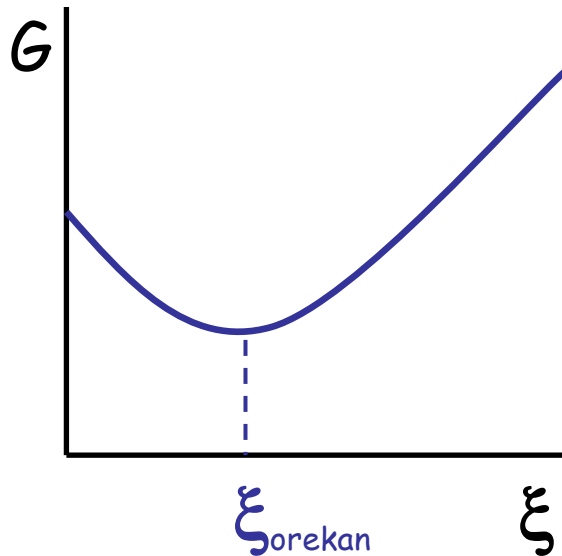
- T eta P konstanteak

$$dG_{T,P} = \sum \mu_i dn_i = \sum \mu_i \nu_i d\xi_i$$

$$\frac{dG}{d\xi_i} = \sum_i \mu_i \nu_i \quad (31)$$

(T eta P kte)

Orekan,  $\frac{dG}{d\xi} = 0$  eta G minimoa da.



*T eta V konstanteak badira, berdin baina Helmholtz-en funtzioarekin, A.*

