7.5. Un contenedor de paredes adiabáticas y rígidas se particiona en dos cámaras 1 y 2 por una pared porosa y diatérmica que permite únicamente el paso de una sustancia 1 entre las dos cámaras. Sean $n_1^{(1)}$ y $n_1^{(2)}$ los números de moles de la sustancia 1 en las cámaras 1 y 2, respectivamente; $\mu_1^{(1)}$ y $\mu_1^{(2)}$ los potenciales químicos de la sustancia 1 en las cámaras 1 y 2, respectivamente; y $T^{(1)}$ y $T^{(2)}$ las temperaturas 1 en las cámaras 1 y 2, respectivamente. Considere una situación donde el sistema no está en equilibrio pero lo alcanza en un proceso irreversible. Si $\mu_1^{(1)} > \mu_1^{(2)}$, entonces ¿cuál es el signo que tiene el cambio en el número de moles de la sustancia 1 en la primera cámara?, ¿qué significa este resultado?.

$dU = -pdV + TdS + \mu_1 dn_1$

El contenedor es rígido $\Rightarrow dV = 0 \Rightarrow dU = TdS + \mu_1 dn_1$

$\Rightarrow dS = \frac{dU}{T} - \frac{\mu_1}{T} dn_1$ pero $dS = dS^{(1)} + dS^{(2)}$

$\Rightarrow dS = \frac{dU^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_1^{(1)}}{T_1^{(1)}} dn_1^{(1)} + \frac{dU^{(2)}}{T^{(2)}} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} dn_1^{(2)}$

$= \frac{dU^{(1)}}{T_1^{(1)}} + \frac{dU^{(2)}}{T^{(2)}} - \frac{\mu_1^{(1)}}{T_1^{(1)}} dn_1^{(1)} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}} dn_1^{(2)}$

Ahora, el sistema está en paredes rígidas y adiabaticas. $\Rightarrow dU = dU^{(1)} + dU^{(2)} = 0$

y la materia se conserva $\Rightarrow dn_i = dn_1^{(1)} + dn_1^{(2)} = 0$

$\Rightarrow dS = \left[\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}\right] dU^{(1)} - \left[\frac{\mu_1^{(1)}}{T_1^{(1)}} - \frac{\mu_1^{(2)}}{T^{(2)}}\right] dn_1^{(1)}$

Cuando el sistema este en equilibrio $\Rightarrow T^{(1)} = T^{(2)}$

$\Rightarrow dS = (\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)}) \frac{dn_1^{(1)}}{T} > 0$ por tanto si $\mu_1^{(1)} > \mu_1^{(2)} \Rightarrow dn_1^{(1)} < 0$

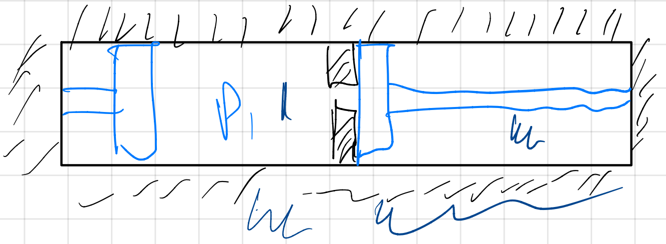
Por tanto la materia fluye desde el contenedor 1 hacia el 2.

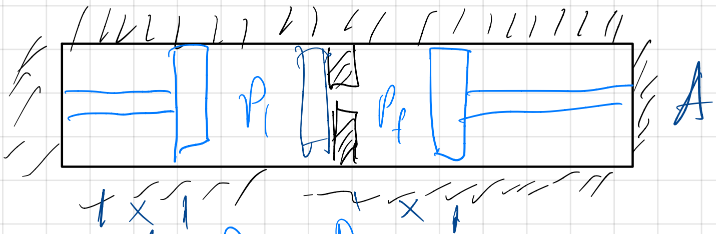
7.6. Complete la siguiente Tabla, mencionando si las variables termodinámicas en cuestión son continuas, discontinuas ó infinitas según sea el caso (**Ayuda:** Algunas respuestas están incluidas en la Tabla como ejemplo).

Tipo de Transición	Temperatura	Presión	Energía de Gibbs	Entropía	Entalpía	Energía interna	Capacidad calorífica a presión constante
Primer orden	Continua	Continua	Continua	Discontinua	Disc.	Disc.	Infinita
Segundo orden	Continua	Continua	Cont	Cont	Cont	Continua	Disc.
Lambda	Continua	Continua	Continua	Cont.	Continua	Cont.	infinita

$G(T, N, P)$ $\quad h(P, S, N)$ $\quad U(V, S)$

7.7. Un cilindro de paredes rígidas bien aisladas está dividido en dos partes por una pared aislante rígida con un pequeño agujero en esta. Un pistón aislante sin fricción se mantiene contra la partición perforada, impidiendo de esta manera que el gas al otro lado se filtre a través del agujero. El gas se mantiene a una presión P_i por otro pistón aislante sin fricción. Imagínese que ambos pistones se mueven simultáneamente de tal manera que a medida que el gas atraviesa el agujero, la presión permanece constante en el valor Pi a un lado de la pared divisoria y a un valor constante P_f más bajo en el otro lado del cilindro hasta que todo el gas ha atravesado el agujero (este proceso se llama de estrangulamiento, ó expansión Joule-Thomson). Demuestre que en este proceso: $P_iV_i + U_i = P_fV_f + U_f$ ó sea que $H_i = H_f$.





$P_i > P_f$

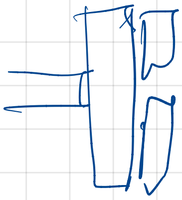
Mostrar $P_iV_i + U_i = P_fV_f + U_f$ o $H_i = H_f$

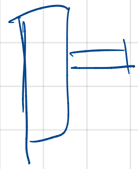
$$dh = v\,dp + T\,ds$$

$$\Delta U = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV$$

$$= -\left[\int_{V_1}^{0} P_i\,dV + \int_{0}^{V_2} P_f\,dV\right]$$

$$= -\left(-P_iV_1 + P_fV_2\right)$$





7.9. El coeficiente de Joule-Thomson, μ, es una medida del cambio de temperatura durante un proceso de estrangulamiento. Una medida similar del cambio de temperatura producido por un cambio isentrópico de presión es proporcionado por el coeficiente μ_S, donde: $\mu_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$. Demuestre que: $\mu_S - \mu = \frac{V}{C_P}$.

$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h$, $\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s$, $\mu = \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]$

$\Rightarrow \mu_s - \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s - \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h$

$T = T(P, S) \Rightarrow T\,dS = C_P\,dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$

$dT = \frac{1}{C_P}\left(T\,dS + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP\right)$ $\quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S dP$

$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \mu_s$

$\Rightarrow \mu_s - \mu = \cancel{\frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} - \frac{1}{C_P}\left(\cancel{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} - V\right) = \frac{V}{C_P}$

7.10. Una medida del resultado de una expansión libre de Joule adiabática es proporcionada por el coeficiente de Joule, η, definido como $\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$. Demuestre que: $\eta = -\frac{1}{C_V}\left(\frac{\beta T}{\kappa} - P\right)$. (b) Una medida del resultado de la expansión de Joule-Thomson (proceso de estrangulamiento adiabático ó expansión isentálpica) es proporcionada por el coeficiente de Joule-Thomson, μ, definido como $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$. Demuestre que: $\mu = \frac{V}{C_P}(\beta T - 1)$.

$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$

$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ $\quad \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

a) Mostrar $\eta = -\frac{1}{C_V}\left(\frac{\beta T}{\kappa} - P\right)$

$T = T(V, U) \Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U dV + \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V dU$ $\quad \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$

$dU = T\,dS - P\,dV$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{\beta}{\kappa} - P$

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

$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V dU - \underline{\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T} dV$

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

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

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -1$

7.8. (a) Demuestre que en la expansión de Joule-Thomson no ocurre cambio en la temperatura si $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{v}{T}$. (b) Demuestre que: $\mu c_P = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v$. En la región de presiones moderadas, la ecuación de estado de un mol de gas puede ser expresada como: $Pv = RT + B'P + C'P^2$, donde el segundo y tercer coeficientes viriales, B' y C', son funciones solamente de T. (c) Demuestre que a medida que le presión se aproxima a cero: $\mu c_P \to T\frac{dB\prime}{dT} - B'$. (d) Demuestre que la ecuación de la curva de inversión es: $P = -\frac{B'-T(dB'/dT)}{C'-T(dC'/dT)}$.

a) $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right]$

, $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{v}{T}$

$\Rightarrow \mu = \frac{1}{C_p}\left[T\frac{v}{T} - v\right] = 0$

$\mu = 0 = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h \Rightarrow T$ constante //

b) $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$

$dh = Tds + vdp$, $Tds = C_p\, dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$

$dh = C_p\, dT - \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dp$

$dT = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] dp + \cancel{\frac{1}{C_p}dh}^{\,0}$

$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{1}{C_p}\left(T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right) = \mu$

c) $\cancel{p}v = \frac{RT}{p} + B'\cancel{p} + C'p^{\cancel{2}}$ B, C func T.

Mostrar $\mu C_p \to T\frac{dB'}{dT} - B$

$v = \frac{RT}{p} + B' + C'p$

$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{dB'}{dT} + p\frac{dC'}{dT}$

$\mu C_p = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v$

$= T\left(\frac{R}{p} + \frac{dB'}{dT} + p\frac{dC'}{dT}\right) - \frac{RT}{p}$

$$\mu C_p = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V$$

$$= T\left(\cancel{\frac{R}{p}} + \frac{dB'}{dT} + p\frac{dC'}{dT}\right) - \left(\cancel{\frac{RT}{p}} + B' + C'p\right)$$

$$\lim_{p\to 0} \mu C_p = \lim_{p\to 0}\left(T\frac{dB'}{dT} + \cancel{pT\frac{dC'}{dT}}^{\to 0} + B' + \cancel{C'p}^{\to 0}\right)$$

$$\mu C_p \to T\frac{dB'}{dT} + B'$$

---

d) $$P = -\frac{B' - T(dB'/dT)}{C' - T(dC'/dT)}.$$

$\mu =$ pendiente de las curvas isentalpicas.

$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h \rightarrow$ En curv. de inv. $\mu = 0$ (maximo)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = 0$$

$$\mu C_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T\left(\cancel{\frac{R}{p}} + \frac{dB'}{dT} + p\frac{dC'}{dT}\right) - \left(\cancel{\frac{RT}{p}} + B' + C'p\right) = 0$$

$$p\left(T\frac{dC'}{dT} + C'\right) = -\left(B' + \frac{dB'}{dT}\right)$$

$$P = \frac{-\left(B' - \frac{dB'}{dT}\right)}{-T\frac{dC'}{dT} + C'}$$