

Guía 1: Termodinámica de procesos irreversibles

Viernes 20 Mayo 2011; Tarea: P2, P33.4

1. Considere conocidos un conjunto de flujos J_i , fuerzas termodinámicas \mathcal{F}_i y coeficientes cinéticos L_{ij} que satisfacen las ecuaciones $\theta = \sum_i \mathcal{F}_i J_i$ y $J_i = \sum_j L_{ij} \mathcal{F}_j$. Se define un nuevo conjunto de flujos J'_i mediante la relación $J'_i = \sum_j a_{ij} J_j$, donde a_{ij} son constantes, resultando un nuevo conjunto de fuerzas termodinámicas \mathcal{F}'_i y coeficientes cinéticos L'_{ij} . Muestre que si los coeficientes L_{ij} satisfacen el teorema de Onsager, entonces también hacen lo propio los L'_{ij} .
2. Un gas ocupa dos regiones, 1 y 2, a cada lado de una barrera M de ancho l , a través de la cual el gas puede fluir. El gas de la región 1 se mantiene a T y p constante mediante un reservorio de calor A y de un pistón, respectivamente. Del mismo modo, el gas de la región 2 se mantiene a $T + dT$ y $p + dp$ constante mediante un reservorio de calor B y de un pistón.

a) Muestre que la producción de entropía por unidad de longitud de M está dada por

$$\theta = d \left(\frac{1}{T} \right) \frac{dQ_{A1}}{dt} - \frac{v}{T} dp \frac{dN_2}{dt},$$

donde dQ_{A1}/dt es la tasa de cambio a la cual es transferido el calor del reservorio A al sistema 1, v es el volumen molar del sistema 1 y dN_2/dt es la tasa de cambio a la cual se incrementa el número de moles en el sistema 2.

- b) ¿Qué fuerzas termodinámicas \mathcal{F}_1 y \mathcal{F}_2 corresponden a los flujos $J_1 \equiv dQ_{A1}/dt$ y $J_2 \equiv dN_2/dt$?
 - c) Encuentre la relación entre $(J_1/J_2)_{dT=0}$ y $(\mathcal{F}_1/\mathcal{F}_2)_{J_2=0}$.
 - d) Si la barrera M consiste de poros que son pequeños respecto del camino libre medio, entonces según la teoría cinética de gases se tendría que $(J_1/J_2)_{dT=0} = -RT/2$ para un gas ideal. Muestre que en este caso, cuando $J_2 = 0$, se verifica que p/\sqrt{T} es constante a medida que se atraviesa la barrera.
3. Considere un gas ideal, con moléculas de masa m , que se encuentra en equilibrio en un campo gravitacional uniforme. La fuerza del campo sobre una molécula está dado por $-mg\mathbf{k}$, donde \mathbf{k} es vector unitario en dirección $+z$ y g la aceleración de gravedad. Muestre que la presión está dada por $p = p_0 \exp(-mgz/k_B T)$. Note que en equilibrio no hay flujo ni de energía ni de partículas.
 4. Un gas ideal de dos componentes, consistente de moléculas de masa m_1 y m_2 , se encuentra en equilibrio en un campo gravitatorio uniforme en dirección en $-z$. Sean $n_1(z)$ y $n_2(z)$ las respectivas densidades de los dos gases en función de la altura z y $R(z) = n_1(z)/n_2(z)$. Dado $R(0)$, encuentre $R(z)$.