

title here

Felipe B. Pinto 61387 - MIEQB

13 de outubro de 2022

Conteúdo

I Aula	2	III	9
Def 1 Sistema	2	1 Máquina Térmica (MT) . . .	9
1 Processos	2	Def 1 Ciclo de Carnot . . .	9
2 Propriedades	2	2 Eficiência	10
3 Leis da Termodinâmica . .	2	Questão 1	10
4	3	3 Entropia de um gás perfeito	13
Questão 1	3	IV Aula	14
II Anotações	4	1 Equação de Gibbs	14
1 Gás Perfeito	4	Def 1 Potencial Químico . .	14
Questão 1 – 1	4	Exemplo 1	16
2 Entalpia nos gases perfeitos	7	2 Equação de Clapeyron . .	16
3	7	3	17
Questão 1 – 2	8	4	17

I – Aula

Def 1 Sistema

Objeto de estudo que pode interagir com a vizinhança

- Aberto: Tora massa e energia com a vizinhança
- Fexado: Troca energia com a vizinhança
- Isolado: Não interage com a vizinhança

1 Processos

- T constante: Isotérmicos
- P constante: Isobáricos
- V constante: Isocóricos

Adiabáticos: Não ha troca de calor com a vizinhaça

2 Propriedades

- Extensivas: dependem da extensão (volume, massa, tamanho)
- Intensivas: não dependem da extensão (pressão ou propriedades Ext. dividida por massa ou N de mol)

3 Leis da Termodinâmica

1. Conservação de Energia

3.1 Conservação de Energia

$$\Delta E + \Delta E_{viz} = 0$$

4

- $q > 0$ - Sistema recebe Q da viz
- $q < 0$ - Sistema cede Q da viz
- $w < 0$ - W realizado sobre vizinhança
- $w > 0$ - W realizado sobre Sistema

Questão 1

trabalho expansivo

$$w = - \int P_{ext} \delta v = - \int \frac{n R T}{V} \delta v = -n R T \int \frac{\delta v}{V} = -n R T \ln \frac{V_f}{V_i} = -n R T \ln \frac{2 V_i}{V_i} = 1 \text{ mol}$$

II – Anotações

1 Gás Perfeito

$$P V = n R T$$

$$U = U_{(T)}$$

Questão 1 – 1

1 mol de um gás perfeito, inicialmente a 25 °C e 1 bar, sofre uma expansão. No estado final, $T = 25\text{ °C}$ e $P = 0.5\text{ bar}$.

Q1 – 1 a)

Calcule o trabalho de expansão posto em jogo quando o processo se dá seguindo dois percursos diferentes:

(i)

Processo reversível a T constante

$$|w| = 1718\text{ J}$$

$$Q - W = Q - 1718\text{ J} = \Delta U = 0 \implies Q = 1718\text{ J}$$

(ii)

processo irreversível, mediante alívio súbito da pressão exterior para 0.5 bar, seguida de expansão do gás contra essa pressão.

$$|w| = 1240 \text{ J}$$

$$Q - W = Q - 1240 \text{ J} = \Delta U = 0 \implies Q = 1240 \text{ J}$$

Q1-1 c)

Calcule ΔU e Q para as alíneas a.I e a.II.

$$\Delta U = Q + W = Q_v - \int P_{ext} \, dv = Q_v$$

Q1-1 d)

Deduza as expressões para ΔU e ΔH associados a cada um dos passos do percurso a.II

$$\Delta U = Q + W = Q_p - \int P_{ext} dv = Q_p - P \Delta v$$

$$H \equiv U + PV \implies$$

$$\implies \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1) = \Delta U + P \Delta V = Q_p$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 3} = Q_V = \int_1^3 n C_V dT = n C_V \int_1^3 dT = n C_V (T_3 - T_1)$$

$$\Delta U_{3 \rightarrow 2} = Q_p = \int_3^2 n C_p dT = n C_p \int_3^2 dT = n C_p (T_2 - T_3)$$

$$\implies \Delta U_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 3} + \Delta U_{3 \rightarrow 2} = n C_V (T_3 - T_1) + n C_p (T_2 - T_3)$$

Nota: Apenas para gases perfeitos (C_V e C_p constantes)

2 Entalpia nos gases perfeitos

$$H \equiv U + P V = U + n R T = H_{(T)}$$

(i)

$$C_p = C_V + R$$

$$\begin{aligned} dH &= n C_p dT = dU + dn R T = n C_V dT + n R dT \implies \\ &\implies C_p = C_V + R \end{aligned}$$

(ii)

$$p V^\gamma = cte$$

3

$$\begin{aligned} Q_V &= \Delta U = \int n C_V dT \\ Q_p &= \Delta H = \int n C_p dT \end{aligned}$$

Questão 1 – 2

Um mol de um gás perfeito, inicialmente à pressão de 8 bar e à temperatura de 140 °C, é expandido adiabaticamente contra a atmosfera, até se estabelecer o equilíbrio de pressões. Tome $C_v = 5/2 R$ para o gás e calcule ΔU e ΔH para a transformação.

(i) ΔU

$$\begin{aligned}\Delta U_{(8 \rightarrow 1) \text{ bar}} &= Q + W = W = \int n C_V dT = \int n (C_p + R) dT = \\ &= n \frac{5 R}{2} \Delta T = 1 * 2.5 * 8.314 (T_f - (140 + 274.15))\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{(8 \rightarrow 1) \text{ bar}} &= \int n C_p dT = n \int (C_v + R) dT = \\ &= n (C_v + R) \Delta T = 1 * 3.5 * 8.314 (T_f - (140 + 274.15))\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}w &= - \int P_{ext} dV = -P_{ext} \int dV = -P_{ext} \Delta V = -P_{ext} (V_f - V_i) = \\ &= -P_{ext} \left(\frac{n R T_f}{P_f} - \frac{n R T_i}{P_i} \right) = \\ &= -1.01 \text{ E } 5 \left((1 * 0.08314) \left(\frac{T_f}{1.01} - \frac{140 + 274.15}{8} \right) \right) 10^{-3} = \\ &= -1.01 \text{ E } 2 \left((1 * 0.08314) \left(\frac{T_f}{1.01} - \frac{140 + 274.15}{8} \right) \right) = \Delta U\end{aligned}$$

III –

1 Máquina Térmica (MT)

1.1 Gás perfeito em MT

$$-w = Q_q + Q_f$$

$$\Delta Q = 0 = Q_q + W + Q_f + w \cong Q_q + W + Q_f \implies -w = Q_q + Q_f$$

Def 1 Ciclo de Carnot

- 2 Isotérmicas
- 2 Adiabáticas

$$0 = \oint \frac{dq}{T} + 0$$

$$\begin{aligned} \Delta U = Q + W &\implies dU = dq + dW = dq - P_{ext} dV = dq - p dV \wedge \\ \wedge p = \frac{n R T}{V} &\implies \frac{du}{T} = \frac{dq}{T} - \frac{n R}{V} dV \implies \oint \frac{du}{T} = \oint \frac{dq}{T} - \oint \frac{n R}{V} dV \end{aligned}$$

2 Eficiencia

$$e = 1 - \frac{T_f}{T_q}$$

$$e = -w/Q_q = \frac{Q_q + Q_t}{Q_q} = 1 + \frac{Q_t}{Q_q}$$

$$\Delta U = Q + W \implies dU = dq + dW = dq - P_{ext} dV = dq - p dV \wedge$$

$$\wedge p = \frac{n R T}{V} \implies \frac{du}{T} = \frac{dq}{T} - \frac{n R}{V} dV \implies 0 = \oint \frac{du}{T} =$$

$$= \oint \frac{dq}{T} - \oint \frac{n R}{V} dV = \oint \frac{dq}{T} = \int_1^2 \frac{dq}{T} + \int_2^3 \frac{dq}{T} + \int_3^4 \frac{dq}{T} + \int_4^1 \frac{dq}{T} =$$

$$= \int_1^2 \frac{dq}{T} + \int_3^4 \frac{dq}{T} = \frac{Q_q}{T_q} + \frac{Q_f}{T_f} \implies \frac{Q_f}{Q_q} = -\frac{T_f}{T_q}$$

$$\therefore e = 1 - \frac{T_f}{T_q}$$

Questão 1

Um recipiente de 0.5 m^3 contém 2 mol de um gás perfeito a 300 K. Imagine que o gás sofre uma expansão até ocupar um volume total de 5.0 m^3 .

Q1.1)

Calcule $\Delta U, Q, W, \Delta S$ e ΔS_{tot} envolvidos na expansão, na situação em que a mesma é realizada reversivelmente a T envolvidos na expansão, na situação em que a mesma é realizada reversivelmente a T constante.

$$\begin{aligned}\Delta U = Q + W = 0 &\implies Q = -W = \int P_{Ext} dv = \int P dv = \int \frac{nRT}{V} dv = \\ &= nRT \int \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 * 8.314 * 300 * \ln \frac{5}{0.5} \text{ J} \cong -11.49 \text{ E3 J}\end{aligned}$$

(i) Entropia (ΔS)

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T} = T^{-1} \int dq = \frac{Q}{T} \cong \frac{11.49 \text{ E3 J}}{300 \text{ K}} \cong 38.29 \text{ J K}^{-1}$$

Q1.2)

Calcule os valores de ΔU , Q , W , ΔS e ΔS_{total} quando o gás vai do mesmo estado inicial ao mesmo estado final irreversivelmente, da forma lustrada na figura nesse caso o gás expande por remoção súbita de uma parede móvel que o separa de um recipiente de 4.5 m^3 sob vácuo

(i) Energia int erna

$$\Delta U = 0$$

Nota: Estado inicial = a final, por manter mesma temperatura não varia a energia interna

(ii) Trabalho e Calor

$$Q = -W = \int P_{ext} dV = 0$$

(iii) Entalpia ΔS

A variação de entalpia   igual ao valor anterior.
sistema começa e acaba no mesmo estado *a*

$$\Delta S \cong 38.29 \text{ J K}^{-1} \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{viz} = 0$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{viz} \cong 38.29 \text{ J K}^{-1} \text{ J K}^{-1}$$

3 Entropia de um gás perfeito

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int n \frac{C_v}{T} dT + n R \ln \frac{V_2}{V_1} = \\ &= \int n \frac{C_p}{T} dT + n R \ln \frac{P_1}{P_2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}dU &= n C_v dT = dq + dw = dq + P_{ext} dV = dq + p dV = dq + \frac{n R T}{V} dV \Rightarrow \\ \Rightarrow \int \frac{dq}{T} &= \int \frac{n C_v}{T} dT + \int \frac{n R}{V} dV\end{aligned}$$

IV – Aula

1 Equação de Gibbs

$$dG = -S dT + -V dP$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

Condições Sistema fechado com apenas trabalho expansivo.

Para dar conta da variação do # mols em um sistema fechado é necessário ocorrer uma reação química com troca de massa.

Def 1 Potencial Químico

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

- n : Numero de mols de todas as espécies
- n_i : Numero de mols de uma espécie
- n_j : Numero de mols de todas as espécies exceto n_i

1.1 Extensão das equações de Gibbs

$$\begin{aligned}
 dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_j, P, T} dn_i = \\
 &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \sum_i \mu_i dn_i = \\
 &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT dn + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP dn + \sum_\alpha \sum_i \mu_{i,\alpha} dn_{i,\alpha} \\
 &\quad : n_j = n \setminus \{n_i\}
 \end{aligned}$$

- n : Numero de mols de todas as espécies
- n_i : Numero de mols de uma espécie
- n_j : Numero de mols de todas as espécies exceto n_i
- i : Elemento
- α : Fase (sólida, líquida...)

Temperatura Regula o estabelecimento do equilíbrio Térmico

Pressão Regula o estabelecimento do equilíbrio Mecânico

Portêncial Químico Regula o estabelecimento do equilíbrio Mássico

Exemplo 1

Fluido em dois estados físicos com o primeiro mudando para o segundo

$$0 > dG = \mu_\alpha dn_\alpha + \mu_\beta dn_\beta = -\mu_\alpha dn + \mu_\beta dn = (\mu_\beta - \mu_\alpha) dn \implies \mu_\beta < \mu_\alpha$$

no equilíbrio

$$dG = 0 \implies \mu_\beta < \mu_\alpha$$

2 Equação de Clapeyrom

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

$$\begin{aligned} \mu_{1,\alpha} = \mu_{1,\beta} \wedge \mu_{2,\alpha} = \mu_{2,\beta} &\implies d\mu_\alpha = d\mu_\beta \implies \\ \implies dG_{m,\alpha} = dG_{m,\beta} \wedge G = m G_m &\implies \\ \implies m dG_m + G_m dm = -S_m dT + V_m dP + \mu dm &\implies \\ \implies dG_m \wedge -S_m dT + V_m dP &\implies \\ \implies -S_{m,\alpha} dT + V_{m,\alpha} dP = -S_{m,\beta} dT + V_{m,\beta} dP &\implies \\ \implies (S_{m,\alpha} - S_{m,\beta}) dT = (V_{m,\alpha} - V_{m,\beta}) dP &\implies \\ \implies \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \end{aligned}$$

3

$$\ln P_2 = \ln P_1 + \frac{\Delta H_{vap}}{R} (T_2^{-1} - T_1^{-1})$$

$$\begin{aligned} \Delta V_{vap} &= V_{m,g} - V_{m,l} \approx V_{m,g} \approx \frac{RT}{P} \implies \\ \implies \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta}{RT/P} \implies \\ \implies \frac{dP}{P} &= \frac{\Delta H_{vap}}{RT} dT \implies \\ \implies \int d \ln P &= \ln P_2 - \ln P_1 = \\ &= \int \frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \int \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} (T_2^{-1} - T_1^{-1}) \implies \\ \implies \ln P_2 &= \ln P_1 + \frac{\Delta H_{vap}}{R} (T_2^{-1} - T_1^{-1}) \end{aligned}$$

4

Fusão

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T \Delta V_m} \implies \int dP = \Delta P = \int \frac{\Delta H_{vap}}{\Delta V_m} \frac{dT}{T} \cong \frac{\Delta H_{vap}}{\Delta V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$