

# TEQB – Exercícios

Felipe B. Pinto 61387 – MIEQB

17 de novembro de 2022

## Conteúdo

Questão 1 . . . . .	2	3 . . . . .	12
Def 1 . . . . .	5	Questão 5 . . . . .	12
Questão 2 . . . . .	7	Questão 6 . . . . .	15
Questão 3 . . . . .	9	Questão 7 . . . . .	16
Questão 4 . . . . .	10	Questão 8 . . . . .	18
1 . . . . .	11	Questão 9 . . . . .	19
Def 2 Energia de Helmholtz	11	Def 3 . . . . .	20
2 . . . . .	11		

# Questão 1

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

## Questão 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

$$\begin{aligned}
 w_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}} &= w_{(1 \rightarrow 0.5) \text{ E5Pa}} = - \int_{Vol_1}^{Vol_2} p_{ext} \, dvol = - \int_{Vol_1}^{Vol_2} p \, dvol = \\
 &= - \int_{Vol_1}^{Vol_2} \left( \frac{nRT}{vol} \right) \, dvol = -nRT \int_{Vol_1}^{Vol_2} \frac{dVol}{Vol} = -nRT \ln \frac{Vol_2}{Vol_1} \\
 &= -nRT \ln \frac{nRT/p_2}{nRT/p_1} = \\
 &= -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \cong -(1) * (8.314) * (25 + 273.15) * \ln \frac{1 \text{ E5}}{0.5 \text{ E5}} \cong -1.718 * 10^3
 \end{aligned}$$

(ii)

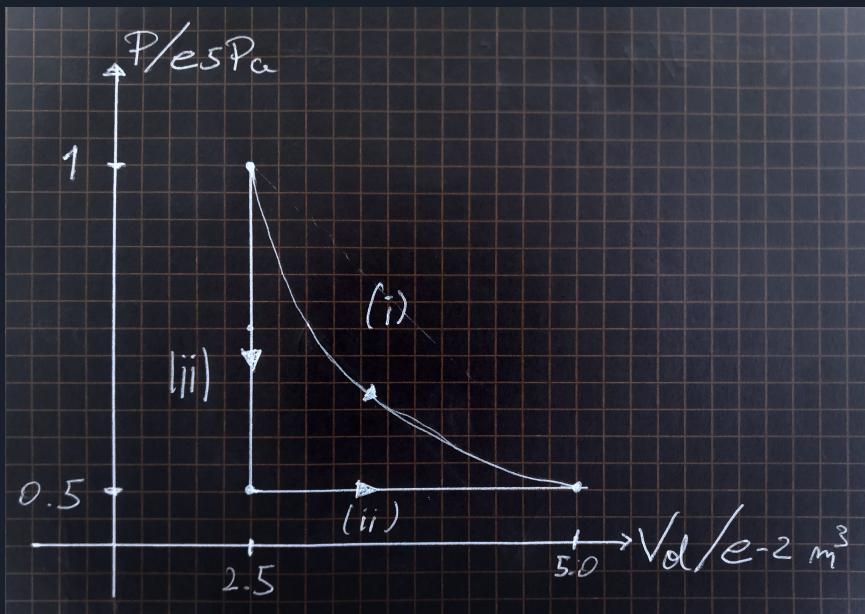
processo irreversível, mediante alívio súbito da pressão exterior para 0.5 bar, seguida de expansão do gás contra essa pressão.

$$\begin{aligned} w_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}} &= w_{(1 \rightarrow 0.5) \text{ E5Pa}} = - \int p_{ext} dV = -p_{ext} \int dV = -p_2 \Delta V = \\ &= -p_2 (Vol_2 - Vol_1) = -p_2 \left( \left( \frac{n R T}{p_2} \right) - \left( \frac{n R T}{p_1} \right) \right) = \\ &= -n R T \left( 1 - \frac{p_2}{p_1} \right) \cong -(1) (8.314) (25 + 273.15) \left( 1 - \frac{0.5 \text{ E5}}{1 \text{ E5}} \right) \cong \\ &\cong -1.239 * 10^3 \end{aligned}$$

## Questão 1 b)

Represente ambas as transformações num diagrama  $P \times V$ .

$$\begin{aligned} Vol_i &= \frac{nRT}{p_i} = \frac{(1)(8.314)(25 + 273.15)}{p_i} \cong \frac{2.479 * 10^3}{p_i} \Rightarrow \\ \Rightarrow & \begin{cases} Vol_1 \cong 2.479 * 10^3 / 1 \text{ E 5} = 24.790 * 10^{-3} \\ Vol_2 \cong 2.479 * 10^3 / 0.5 \text{ E 5} \cong 49.579 * 10^{-3} \end{cases} \end{aligned}$$



## Questão 1 c)

Calcule  $\Delta U$  e  $Q$  para as alineas a.i e a.ii.

(i)

$\Delta U$  de um gás perfeito depende apenas da temperatura

$$\Delta U_{(i)} = \Delta U_{(ii)} = 0$$

(ii)

$$Q = \Delta U - W = -W \implies \begin{cases} Q_{(i)} = 1.718 * 10^3 \\ Q_{(ii)} = 1.239 * 10^3 \end{cases}$$

## Def 1

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} n C_{Vol} \Delta T$$

- Gás perfeito
- Independe da variação (ou não?) do volume

## Questão 1 d)

Deduza as expressões para  $\Delta U$  e  $\Delta H$  associados a cada um dos passos do percurso a.II

(i)

$$\Delta U_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}, Vol_1 \rightarrow Vol_2} = 0 \text{ (Temperatura constante)}$$

$$\begin{aligned}\Delta U_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}, Vol_1} &= Q + W = Q_v - \int P_{ext} dv = Q_v - (0) = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dT = \\ &= n C_v \Delta T \Big|_{T_1}^{T_2} = n C_v (T_2 - T_1) = n C_v \left( \frac{P_2 V_1}{n R} - T_1 \right) = C_v \left( \frac{P_2 V_1}{R} - n T_1 \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta U_{0.5\text{bar}, (Vol_1 \rightarrow Vol_2)} &= \Delta U_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}, Vol_1 \rightarrow Vol_2} - \Delta U_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}, Vol_1} = \\ &= 0 - C_v \left( \frac{P_2 V_1}{R} - n T_1 \right)\end{aligned}$$

(ii)

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT \implies$$

$$\implies \Delta H_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}, (Vol_1 \rightarrow Vol_2)} = 0 \text{ (Temperatura constante)}$$

$$\begin{aligned}\implies \Delta H_{(1 \rightarrow 0.5)\text{bar}} &= \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT = n C_p \Delta T \Big|_{T_1}^{T_2} = n C_p \left( \frac{P_2 V_1}{n R} - T_1 \right) = \\ &= C_p \left( \frac{P_2 V_1}{R} - n T_1 \right)\end{aligned}$$

$$\implies \Delta H_{0.5\text{bar}, (Vol_1 \rightarrow Vol_2)} = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dT = C_p \left( n T_1 - \frac{P_2 V_1}{R} \right)$$

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

## Questão 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  $\Delta U$  e  $\Delta H$  para a transformação.

**Adiabático:** Sem troca de calor, Não ha variação de entropia, processo termodinâmico reversível

(i)

$$\Delta U$$

$$\Delta U_{(8 \rightarrow 1) \text{ bar}} =$$

$$\begin{aligned} &= \int_{T_1}^{T_2} n C_V \, dT = n C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = n C_V \left. \Delta T \right|_{T_1}^{T_2} = n C_V (T_2 - T_1) = \\ &= Q + W = W = - \int_{Vol_1}^{Vol_2} P_{ext} \, dVol = -P_{ext} \int_{Vol_1}^{Vol_2} dVol = \\ &= -P_2 \left. \Delta Vol \right|_{Vol_1}^{Vol_2} = -P_2 (Vol_2 - Vol_1) = P_2 (Vol_1 - Vol_2) = \\ &= P_2 \left( \frac{n R T_1}{P_1} - \frac{n R T_2}{P_2} \right) = n R \left( T_1 \frac{P_2}{P_1} - T_2 \right) \implies \\ &\implies \Delta U_{(8 \rightarrow 1) \text{ bar}} = n R \left( T_1 \frac{P_2}{P_1} - \left( \frac{\Delta U_{(8 \rightarrow 1) \text{ bar}}}{n (R 5/2)} + T_1 \right) \right) \implies \\ &\implies \Delta U_{(8 \rightarrow 1) \text{ bar}} = \frac{5}{7} R n T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} - 1 \right) \cong \\ &\cong \frac{5}{7} (8.314) (1) (140 + 273.15) \left( \frac{1.01 \text{ E } 5}{8 \text{ E } 5} - 1 \right) \cong -2.144 * 10^3 \end{aligned}$$

(ii)

 $\Delta H$ 

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{(8 \rightarrow 1)\text{bar}} &= \int_{T_1}^{T_2} n C_p \, dT = n C_p \int_{T_1}^{T_2} dT = n (C_V + R) \left. \Delta T \right|_{T_1}^{T_2} = \\
 &= n (C_V + R) (T_2 - T_1) = n ((R 5/2) + R) \left( \left( \frac{\Delta U_{(8 \rightarrow 1)\text{bar}}}{n (R 5/2)} + T_1 \right) - T_1 \right) = \\
 &= n R \frac{7}{2} \left( \frac{\Delta U_{(8 \rightarrow 1)\text{bar}}}{n (R 5/2)} \right) = \Delta U_{(8 \rightarrow 1)\text{bar}} \frac{7}{5} \cong \\
 &\cong (-2.144 * 10^3) \frac{7}{5} 8.314 \cong -3.001 * 10^3
 \end{aligned}$$

## Questão 3

Um mol de um gás perfeito, inicialmente à pressão de 8 bar e à temperatura de 140 °C, é expandido a diabaticamente até à pressão de 1 bar. Tome  $C_V = 5/2 R$  para o gás e calcule  $\Delta U$  e  $\Delta H$  para a transformação.

**Nota:** Para verificarmos qual caminho será percorrido podemos usar a seguinte equação

$$\Delta(P \text{Vol}^\gamma) = 0 \quad \gamma = C_p/C_v$$

(i)

$$\Delta U$$

$$\begin{aligned}\Delta U &= n R \frac{5}{2} (T_2 - T_1) = n R \frac{5}{2} \left( \frac{P_2 V_2}{n R} - T_1 \right) = \\ &= n R \frac{5}{2} \left( \frac{P_2 \left( V_1 \sqrt[7]{P_1/P_2} \right)}{n R} - T_1 \right) = \\ &= n R \frac{5}{2} \left( \frac{P_2 (n R T_1 / P_1) (P_1/P_2)^{5/7}}{n R} - T_1 \right) = n R \frac{5}{2} T_1 \left( (P_2/P_1)^{2/7} - 1 \right) = \\ &= (1) (8.314) \frac{5}{2} (140 + 273.15) \left( (1 \text{ E } 5/8 \text{ E } 5)^{2/7} - 1 \right) \cong -3.847 * 10^3\end{aligned}$$

(ii)

$$\Delta H$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= n R \frac{7}{2} (T_2 - T_1) = n R \frac{7}{2} \left( T_1 (P_2/P_1)^{2/7} - T_1 \right) = \\ &= n R \frac{7}{2} T_1 \left( (P_2/P_1)^{2/7} - 1 \right) = \\ &= (1) (8.314) \frac{7}{2} (140 + 273.15) \left( (1 \text{ E } 5/8 \text{ E } 5)^{2/7} - 1 \right) \cong -5.386 * 10^3\end{aligned}$$

## Questão 4

Exalar ar durante o processo de respiração envolve empurrar o ar contra a pressão atmosférica. Um adulto médio exala cerca de  $0.5 \text{ dm}^3$  de ar quando expira. Imagine que o ar exalado é admitido num cilindro fechado com um êmbolo, e desloca o êmbolo de  $0.5 \text{ dm}^3$  contra a atmosfera.

### Questão 4 a)

Calcule o trabalho associado ao processo.

$$w = - \int P_{ext} \, dV = -P_{ext} \Delta V \cong -1.01 \times 10^5 \text{ Pa} * 0.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = -50.5 \text{ J}$$

### Questão 4 b)

Se um trabalho equivalente fosse utilizado para elevar um garrafão de água de 7 L, a que altura seria possível elevar o garrafão?

$$w = \int \vec{F} \cdot \vec{dd} = m g \Delta H \implies \Delta H = \frac{50.5}{7 * 9.807} \cong 735.652 * 10^{-3}$$

1

Em processos espontâneos:

$$\Delta S_{tot} > 0$$

Critério de espontaneidade.

$$dq_{rev} > dq_{irrev}$$

Desigualdade de Clausius

$$\begin{aligned} T \, dS &> dq_{irrev} \\ T \, dS &\geq dq \end{aligned}$$

## Def 2 Energia de Helmholtz

$$A \equiv U - TS$$

2

$$dA \leq dw$$

$$\begin{aligned} A \equiv U - TS \implies dA &= dU - T \, dS - S \, dT = dq + dw - T \, dS - S \, dT \implies \\ \implies dq &= dA - dw - T \, dS \leq T \, dS \implies dA \leq dw \end{aligned}$$

# 3

$$dG \leq dw_{adia}$$

$$\begin{aligned}
 G = H - TS &\implies dG = dH - dTS = dU + dPV - T dS - S dT = \\
 &= dq + dw + P dV + V dP - T dS - S dT = \\
 &= dq + dw + P dV + V dP - T dS \\
 w = w_{adia} + w_{exp} &= w_{adia} - \int P_{ext} dV \implies dw = dw_{adia} - p dV \implies \\
 \implies dG &= dq + dw_{adia} - p dV + P dV + V dP - T dS = dq + dw_{adia} - T dS \implies \\
 \implies dq &= dG - dw_{adia} + T dS \leq T dS \implies dG \leq dw_{adia}
 \end{aligned}$$

**Conclusão**  $\Delta G \equiv f()$  energia livre, do que? Do  $w$  de expansão que muitas vezes não é relevante

$\Delta G$  nos dá o  $w$  maximo exceto o trabalho de expanão associado ao processo a  $T$  e  $P$  constantes do sistema fechado.

## 3.1

Se so for possível trabalho expansivo  $dw_{adia} = 0 \implies dG \leq 0$  Em sistema fechado a  $T$  e  $P$  constantes, com apenas trabalho expansivo possí-vel o processo evoluem espontanea no sentido de minimizar  $G$ . no equí-líbrio:  $G$  é constante

## Questão 5

Um recipiente de  $0.5 \text{ m}^3$  contém 2 mol de um gás perfeito a  $300 \text{ K}$ . Imagine que o gás sofre uma expanção até ocupar um volume total de  $5.0 \text{ m}^3$ .

## Questão 5 a)

Calcule  $\Delta U, Q, W, \Delta S$  e  $\Delta S_{tot}$  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.

$$\begin{aligned}\Delta U = Q + W = 0 \implies Q = -W &= \int P_{Ext} dv = \int P dv = \int \frac{n R T}{V} dv = \\ &= n R T \int \frac{dV}{V} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 * 8.314 * 300 * \ln \frac{5}{0.5} \text{ J} \cong -11.486 * 10^3 \text{ J}\end{aligned}$$

(i)

**Entropia ( $\Delta S$ )**

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T} = T^{-1} \int dq = \frac{Q}{T} \cong \frac{11.486 * 10^3 \text{ J}}{300 \text{ K}} \cong 38.287 \text{ J K}^{-1}$$

## Questão 5 b)

Calcule os valores de  $\Delta U$ ,  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta S$  e  $\Delta S_{total}$  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  $4.5 \text{ m}^3$  sob vácuo

(i)

### Energia intérna

$$\Delta U = 0$$

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

(ii)

### Trabalho e Calor

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

(iii)

### Entalpia $\Delta S$

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

$$\Delta S \cong 38.287 \text{ J K}^{-1}$$

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

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{viz} \cong 38.287 \text{ J K}^{-1}$$

## Questão 6

Considere que submete 1 mol de um gás perfeito ( $C_v = 5/2 R$ ) ao processos reversível esquematizado.

1.  $57^\circ\text{C}$

2.  $11.5 \text{ dm}^3$

3.  $17.0^\circ\text{C}$

4.  $1.2 \text{ bar}, 22.1^\circ\text{C}$

$1 \rightarrow 2$  P constante

$2 \rightarrow 3$  T constante

$3 \rightarrow 4$  Adiabático

### Questão 6 a)

Calcule o trabalho e o calor postos em jogo em cada um dos percursos  $1 \rightarrow 2$  e  $2 \rightarrow 3$ .

(i)

$1 \rightarrow 2$

$$Q_p = \int n C_p \, dT = n C_v R \Delta T = 1 * \frac{7}{2} * 8.314 (17.0 - 57.0) \cong -1.164 * 10^3$$

$$W = \Delta U - Q$$

(ii)

$2 \rightarrow 3$

$$-Q = w = - \int P_{ext} \, dV = - \int p \, dV = - \int \frac{n R T}{V} \, dV = -n R T \log \frac{V_3}{V_2}$$

## Questão 6 b)

Calcule  $\Delta H$  para o percurso  $1 \rightarrow 4$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 4} = \int_1^4 n C_p \, dt = n C_p \, \Delta t = 1 * 3.5 * \left( \frac{12 * 22.1}{1 * 0.08314} - 330.15 \right) \cong -321 \text{ J}$$

## Questão 6 c)

Calcule  $\Delta S$  para o percurso  $4 \rightarrow 1$ .

$$\Delta S_{4 \rightarrow 1} = \int_4^1 \frac{n C_v}{T} \, dT + n R \ln \frac{V_1}{V_4} = \int_4^1 \frac{n C_v}{T} \, dT + n R \ln \frac{P_4}{P_1}$$

## Questão 6 d)

Imagine uma forma irreversível de ir do estado 2 ao estado 3, e calcule o trabalho e  $\Delta U$  associados.

Comente o resultado.

## Questão 7

## Questão 7 a)

Calcule a variação de energia interna associada à passagem de 5 mol de metanol do estado (20 °C, liq, 1 bar) ao estado (80 °C, gas, 1 bar)

$$\begin{aligned}\Delta H_{(20 \rightarrow 80)^{\circ}\text{C}} &= \sum \Delta H = \int_{20}^{64.65} n C_p \, dT + n \Delta H_{vap} + \int_{64.65}^{80} n C_p \, dT = \\ &= 5 * 80(64.65 - 20) + 5 * 37.6 \times 3 + 5 * 48 * (80 - 64.65) \cong 209.544 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta V_{l \rightarrow g} = \frac{5 * 0.08314 * (80 + 273.15)}{1} - 5 * \frac{1}{0.792} * 32 \times 10^{-3} \cong 146.602$$

$$\Delta U \cong 209.544 * 10^3 - 1 \times 5 * 146.602 * 10^{-3} \cong 194.884 * 10^3$$

## Questão 7 b)

Calcule a entropia molar do metanol sólido a -97.55 °C e 1 bar.

- $C_{\rho,l} = 80 \text{ J/Kmol}$
- $\Delta H_{l \rightarrow g, 64.65^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}} = 37.6 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $C_{\rho,g} = 48 \text{ J/Kmol}$
- $\rho_{liq} = 0.792 \text{ g/cm}^3$
- $\text{CH}_3\text{OH} = 32 \text{ g mol}^{-1}$
- $\Delta H_{l \rightarrow g, -97.55^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}} = 3.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- $S(g, 80^\circ\text{C}, 1 \text{ bar}) = 247.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\Delta S = \sum_i \Delta S_i$$

$$\int \frac{n C_p \, dT}{T} = n C_p \int \frac{dT}{T} = n C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\int \frac{dH}{T} \dots$$

## Questão 8

Calcule o trabalho máximo associado à condensação da água a 1.01 bar e 100 °C

- $\Delta H_{vap, 100^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}} = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \max w &= \Delta A_{gs \rightarrow liq} = \Delta U - \Delta T S = \Delta H - P \Delta V - T \Delta S = -P \Delta V = \\ &= -P(V_{liq} - V_{gas}) \wedge V_{gs}/n = \frac{RT}{P} \cong \frac{8.314 \times 10^{-2} * 373.15}{1.01} \cong 30.718 \text{ cm}^3/\text{mol} \wedge \\ &\wedge V_{liq} \rightarrow 0 \implies \max w \cong -1.01 * (-30.718 \times 10^{-3}) \cong 310.254 \end{aligned}$$

## Questão 9

Um gás perfeito ( $C_V = R/5/2$ ) realiza o ciclo reversível 1-2-3-4-1 representado na figura. Calcule:

**Dados**

- 1→2, 3→4: isotérmicos
  - 2→3, 4→1: Adiabáticos
1.  $0.5 \text{ dm}^3$   
 2.  $6.2 \text{ bar}, 5.0 \text{ dm}^3, 100^\circ\text{C}$   
 3.  $10.8 \text{ dm}^3$   
 4.  $S = 175 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

### Questão 9 a)

A pressão do gás em 3.

**Nota** Se não for gás perfeito ex: líquido, sólido... Para dar conta de 1 percurso alvo, combinar passos a  $T$  e  $P$  constante

$$\Delta H - \int n C_p dt : \Delta P = 0$$

Mas nós ...

$$\Delta P = 0 \implies \Delta H = \int \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = \int C_P dT$$

$$\Delta P = 0 \implies \Delta S = \int \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT = \int C_P \frac{dT}{T}$$

## Def 3

Coeficiente de expansão a pressão constante

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha_P V$$

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

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

$$\left(\frac{\partial (\frac{\partial G}{\partial T})_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right)_P = n \left(\frac{\partial (\frac{\partial G}{\partial P})_T}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V - \alpha_P V T = V(1 - \alpha_P T)$$

### Questão 9 b)

O trabalho posto em jogo no percurso 2→3

### Questão 9 c)

$\Delta G$  no percurso 4→1.