

## IEQ634 Físico-Química 1- Engenharia Química

2ª Lista de Exercícios.

### Questões teóricas sobre as energias de Gibbs e Helmholtz.

1 - Partindo da equação fundamental da 1ª Lei da Termodinâmica  $dU = \delta q + \delta w$  (onde o  $\delta$  denota uma diferencial inexata), demonstre que, ao se considerar processos termodinâmicos nos quais a T e o V são mantidos constantes, define-se a energia de Helmholtz (A) enquanto nos processos nos quais a T e a p são constantes, define-se a energia de Gibbs (G).

2 - Siga os passos abaixo e demonstre que o trabalho máximo em um processo reversível é igual à variação da energia de Helmholtz,  $\Delta H$ .

I - Considerando a desigualdade de Clausius,  $TdS \geq \delta q$ , e a equação da 1ª Lei da Termodinâmica,  $dU = \delta q + \delta w$ , mostre que:  $dU \leq TdS + \delta w$ .

II - Reordene a última expressão do item anterior de forma:  $\delta w \geq dU - TdS$

III - Interprete a equação encontrada no item anterior na situação de um processo termodinâmico reversível e a definição de H.

3 - Demonstre que o trabalho máximo diferente do produzido em uma expansão é igual à variação da energia de Gibbs.

4 - a) Explique brevemente a relação entre fugacidade e pressão. Em que situações a fugacidade e a pressão tendem a apresentar o mesmo valor.

b) Explique brevemente em que situações a fugacidade é maior, menor ou igual à pressão.

## Problemas

1 - A variação da energia de Gibbs num processo a pressão constante ajusta-se à expressão  $\Delta G/J = -85,40 + 36,5(T/K)$ . Calcular a  $\Delta S$  no processo.

2 - Suponha que 3,0 mmol (milimol) de  $N_2(g)$  ocupem  $36 \text{ cm}^3$  a 300K e que se expandam a  $60 \text{ cm}^3$ . Calcular  $\Delta G$  no processo.

3 - Calcular a  $\Delta G$  no processo em que 35 g de etanol (densidade igual a  $0,789 \text{ g cm}^{-3}$ ) quando a pressão aumenta isotermicamente de 1 atm até 3000 atm.

4 - Calcular a variação do potencial químico de um gás perfeito quando a sua pressão aumenta isotermicamente de 1,8 atm até 29,5 atm a  $40^\circ\text{C}$ .

5 - Faça um esboço de um diagrama de fases identifique e explique os seguintes:

a) As regiões de temperatura e pressão onde tem-se a fase sólida, líquida e gasosa.

b) A linha de coexistência líquido sólido.

c) O ponto triplo.

d) O ponto crítico.

6 - A pressão de vapor do diclorometano, a  $24,1^\circ\text{C}$ , 400 torr e a entalpia de vaporização é  $28,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Estimar a temperatura em que a pressão de vapor é de 500 torr.

7 - A pressão de vapor de um líquido, no intervalo de temperatura entre 200K e 260K, ajusta-se à expressão  $\ln(p/\text{torr}) = 18,361 - 3036,8/(T/K)$ . Estimar a entalpia de vaporização do líquido.

8 - Um vaso aberto contendo a) água, outro contendo b) benzeno e um terceiro com c) mercúrio estão em um laboratório de 5,0 m x 5,0 m x 3,0 m, a 25°C. Qual a massa de cada substância, na atmosfera do laboratório, na hipótese de não haver ventilação? (As pressões de vapor são, respectivamente, (a) 24 torr, (b) 98 torr e (c) 1,7 mtorr.)

9 - Calcular o ponto de fusão do gelo sob a pressão de 50 bar. Admita que a densidade do gelo seja de 0,82 g cm<sup>-3</sup> e a da água líquida de 1,00g cm<sup>-3</sup>.