

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} \quad 1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar} \quad 1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar} \quad H = U + PV$$

$$A = U - TS \quad G = H - TS \quad dG = -SdT + VdP \quad \alpha_P = (1/V) (\partial V / \partial T)_P \quad \kappa_T = -(1/V) (\partial V / \partial P)_T \quad (\partial H / \partial P)_T = V - T (\partial V / \partial T)_P$$

$$= V(1 - \alpha_P T) \quad \mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H \quad pV^\gamma = \text{cte. (gás perfeito, processo adiabático reversível, } C_P \text{ e } C_V \text{ constantes)}$$

14. Calcule  $\Delta U$  para as seguintes transformações: a) vaporização da água a 100 °C e 1.01 bar (1 atm); b) fusão da água a 0°C e 1.01 bar (1 atm); c) expansão do vapor de água de 1 bar a 0.5 bar, a 120 °C.

$$\Delta_{\text{vap}}H(100^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_{\text{fus}}H(0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \rho(\text{líqu}) = 1 \text{ g cm}^{-3} \quad \rho(\text{sól}) = 0.92 \text{ g cm}^{-3}$$

a) Sabemos que o cálculo de  $\Delta U$  se faz a partir do  $\Delta H$  respectivo:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V \quad (P \text{ cte.})$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

Assumindo que a fase gasosa tem comportamento de gás perfeito, vem:

$$V(\text{gás}) = 1 \times 8.314 \times 373.15 / 1.01 = 30.72 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{líqu}) = (1/1) \times 18 = 18.0 \text{ cm}^3 = 0.02 \text{ dm}^3$$

$$- P\Delta V = -1.01 \times 10^5 \times (30.72 - 0.02) \times 10^{-3} = -3100 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 40700 - 3100 = 37600 \text{ J}$$

Ou seja, estamos a T constante, mas  $\Delta U$  não é 0 porque não se trata de uma transformação realizada por um gás perfeito. Temos uma mudança de fase de uma substância que assumimos comportar-se como gás perfeito quando está no estado gasoso, o que não é a mesma coisa.

b) Vimos que  $\Delta U$  e  $\Delta H$  diferem do termo  $P\Delta V$  que, quando só há fases condensadas envolvidas, é pouco expressivo. Antecipamos então:

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V \approx \Delta H = 6010 \text{ J}$$

De facto, com

$$V(\text{sól}) = (1/0.92) \times 18 = 19.57 \text{ cm}^3$$

vem:

$$- P\Delta V = -1.01 \times 10^5 \times (18.0 - 19.56) \times 10^{-6} = -0.2 \text{ J}$$

c) Para a expansão do vapor de água a T constante, assumido como gás perfeito, vem:

$$\Delta U = 0 \quad \Delta H = 0$$

Como vimos, U e H do gás perfeito dependem exclusivamente de T.