

**$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$      $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$      $1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar}$      $1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar}$**   
 **$H = U + PV$                        $pV^\gamma = \text{cte. (gás perfeito, processo adiabático reversível, } C_p \text{ e } C_v \text{ constantes)}$**

3. Um mol de um gás perfeito, inicialmente à pressão de 8 bar e à temperatura de 140 °C, é expandido adiabaticamente 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.

Este enunciado é mais vago do que o do problema anterior. Sabemos qual é o estado final do sistema, mas não o caminho que o gás percorre para passar do estado inicial ao estado final. Caberia a cada um escolher uma via para a qual soubesse calcular  $\Delta U$  e  $\Delta H$ .

Uma possibilidade seria assumir que a expansão se realizava contra uma pressão constante de 1 bar. E caíamos na resolução do problema anterior.

Outra possibilidade seria assumir que o processo se dava reversivelmente.

Que expressões podemos utilizar?

Sabemos que, para qualquer processo envolvendo um gás perfeito, podemos calcular  $\Delta U$  e  $\Delta H$  do gás através das expressões:

$$\Delta U = \int n C_v dT$$

$$\Delta H = \int n C_p dT$$

Sabemos também que, para um gás perfeito,  $C_p = C_v + R$

$$C_v = 2.5 R$$

$$C_p = 7/2 R$$

$$R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Vem então, tal como no problema anterior:

$$T_i = 140 + 273.15 = 413.15 \text{ K}$$

$$\Delta U = 1 \times 2.5 \times 8.31 \times (T_f - 413.15)$$

$$\Delta H = 1 \times 3.5 \times 8.31 \times (T_f - 413.15)$$

Sabemos também que, para um gás perfeito a realizar um processo adiabático reversível, se verifica a condição:

$pV^\gamma = \text{constante}$  (esta expressão é sempre fornecida em enunciados de provas de avaliação)

em que  $\gamma = C_p / C_v$ , assumidos constantes.

Esta fórmula aplica-se da seguinte forma: o produto  $pV^\gamma$  no estado inicial da transformação adiabática reversível é igual ao produto  $pV^\gamma$  no estado final dessa transformação. Temos assim:

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

$$V_i = nRT_i/P_i = 1 \times 0.0831 \times 413.15/8 = 4.29 \text{ dm}^3$$

$$\gamma = C_p / C_v = (7/2) R / (5/2) R = 1.4$$

$$P_i V_i^\gamma = 8 \times 4.29^{1.4} = 61.451 = P_f V_f^\gamma = 1 \times V_f^{1.4}$$

$$\ln 61.451 = 1.4 \times \ln V_f$$

$$V_f = 18.95 \text{ dm}^3$$

Podemos então calcular  $T_f$ :

$$T_f = P_f V_f / nR = 1 \times 18.95 / (1 \times 0.0831) = 228.0 \text{ K}$$

Finalmente:

$$\Delta U = 1 \times 2.5 \times 8.31 \times (228.0 - 413.15) = - 3847 \text{ J}$$

$$\Delta H = 1 \times 3.5 \times 8.31 \times (228.0 - 413.15) = - 5385 \text{ J}$$

Os valores de  $\Delta U$  e  $\Delta H$  são diferentes dos calculados no problema anterior porque embora o estado inicial seja o mesmo, o estado final é diferente.

E como:

$$\Delta U = Q + w$$

$$Q = 0 \text{ (processo adiabático)}$$

Vem:

$$\Delta U = w = - 3847 \text{ J}$$

Reparar que podíamos pensar em utilizar a expressão:

$$w_{pv} = - \int P_{\text{ext}} dV$$

Para o processo ser reversível, teria que decorrer segundo estados sucessivos de equilíbrio, o que obrigaria à igualdade de pressões, do gás e exterior, em cada momento do percurso. Tal possibilitaria a substituição de  $P_{\text{ext}}$  por  $P$  do gás, dada pela equação dos gases perfeitos:

$$w_{pv} = - \int P_{\text{ext}} dV = - \int P dV = - \int (nRT/V) dV$$

Mas não poderíamos progredir mais, por não podermos assumir a temperatura constante e tirá-la para fora do integral, ficando apenas com uma razão de logaritmos de  $V$ .

Tal como no problema anterior, se gás expande contra uma pressão não nula, realiza trabalho. Se não pode compensar esta variação de energia mediante trocas de calor com a vizinhança, como acontece em processos adiabáticos, então a sua energia interna tem de diminuir. E como a energia interna do gás perfeito só depende de  $T$ ,  $T$  no final do processo tem que ser inferior a  $T$  no início da transformação.

A figura a seguir mostra a evolução do estado inicial, comum, nos problemas 2 e 3, até aos respectivos, e diferentes, estados finais.

