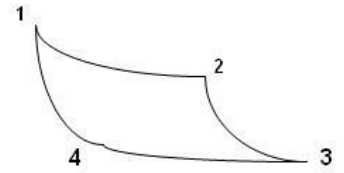


$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$      $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$      $1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar}$      $1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar}$   
 $H = U + PV$      $A = U - TS$      $G = H - TS$      $dG = -SdT + VdP$      $\alpha_P = (1/V) (\partial V / \partial T)_P$      $\kappa_T = -(1/V) (\partial V / \partial P)_T$   
 $(\partial H / \partial P)_T = V - T (\partial V / \partial T)_P = V(1 - \alpha_P T)$      $\mu_{JT} = (\partial T / \partial P)_H$      $pV^\gamma = \text{cte.}$  (gás perfeito, processo adiabático reversível,  $C_p$  e  $C_v$  constantes)

9. Um gás perfeito ( $C_v = 5/2 R$ ) realiza o ciclo reversível 1-2-3-4-1 representado na figura. Calcule: a) A pressão do gás em 3. b) O trabalho posto em jogo no percurso 2→3. c)  $\Delta G$  no percurso 4→1.



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:  $S = 175 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Que quantidade de gás temos? Vamos ao estado mais bem definido:

$$n = P_2 V_2 / RT_2 = 6.2 \times 5.0 / (0.0831 \times 373.15) = 1.0 \text{ mol}$$

a) O passo 2 para 3 é adiabático reversível. Aplicar  $pV^\gamma = \text{cte.}$ :

$$C_p = C_v + R = 7/2 R$$

$$\gamma = C_p / C_v = 1.4$$

$$P_2 V_2^{1.4} = P_3 V_3^{1.4}$$

$$6.2 \times 5.0^{1.4} = P_3 \times 10.8^{1.4}$$

$$P_3 = 2.1 \text{ bar}$$

b) Num passo adiabático,  $Q = 0$ .

$$\Delta U = Q + w = 0 + w = w$$

$$w = - \int P_{\text{ext}} dV = - \int P dV \text{ (processo reversível)}$$

$$w = - \int P dV = - \int (nRT/V) dV$$

Mas como  $T$  não é cte., não a podemos tirar para fora do integral. Por outro lado, sabemos que, para um gás perfeito, é sempre válida a expressão:

$$\Delta U = \int n C_v dT = 1 \times 2.5 \times 8.31 \times (T_3 - 373.15)$$

$$T_3 = P_3 V_3 / nR = 2.1 \times 10.8 / (1 \times 0.0831) = 272.9 \text{ K}$$

$$\Delta U = \int n C_v dT = 1 \times 2.5 \times 8.31 \times (272.9 - 373.15) = -2083 \text{ J}$$

$$\Delta U = w$$

$$w = -2083 \text{ J}$$

c) Sabemos que:

$$G = H - TS$$

Como temos visto, o cálculo de  $\Delta G$  é particularmente útil a  $T$  cte. A derivada parcial de  $G$  em ordem a  $T$  a  $P$  cte. não tem significado físico, pelo que o cálculo solicitado nesta alínea é apresentado apenas como exercício.

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$$\Delta H = \int n C_p dT = 1 \times 3.5 \times 8.31 \times (T_1 - T_4) = 1 \times 3.5 \times 8.31 \times (T_1 - T_4)$$

$$T_1 = T_2 = 373.15 \text{ K}$$

$$T_4 = T_3 = 272.9 \text{ K}$$

$$\Delta H = \int n C_p dT = 1 \times 3.5 \times 8.31 \times (373.15 - 272.9) = 2917 \text{ J}$$

$$\Delta(TS)_{4-1} = T_1 S_1 - T_4 S_4$$

$$S_4 = 175 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Como o passo 4 para 1 é adiabático reversível, vem:

$$\Delta S_{4-1} = \int dq_{\text{rev}}/T = 0$$

Se não houve variação de entropia no percurso de 4 para 1, então a entropia tem o mesmo valor no estado 4 e no estado 1:

$$S_1 = S_4$$

Temos então:

$$\Delta(TS)_{4-1} = T_1 S_1 - T_4 S_4 = S \times (T_1 - T_4) = 175 \times (373.15 - 272.9) = 17544 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = 2917 - 17544 = -14627 \text{ J}$$

.....

Resolução alternativa da alínea c)

Se não nos ocorresse que  $S_1 = S_4$ , poderíamos fazer:

$$S_1 = S_4 + \Delta S_{4-1}$$

A entropia é uma função de estado, e por isso o seu valor num dado estado é igual ao seu valor num estado de referência – neste caso o estado 4 – acrescido da variação de entropia desde o estado de referência até ao estado de interesse.

Sabemos que podemos sempre utilizar as expressões que seguem para uma variação de entropia de um gás perfeito:

$$\Delta S = \int n (C_v/T) dT + n R \ln (V_f/V_i) = \int n (C_p/T) dT + n R \ln (P_i/P_f)$$

Se utilizarmos a 2ª expressão, escreveremos:

$$\Delta S = \int n (C_p/T) dT + n R \ln (P_4/P_1) \quad (\text{neste caso, a pressão final é } P_1)$$

Temos  $T_1$  e  $T_4$ . Podemos obter  $P_1$  facilmente:

$$P_1 = nRT_1/V_1 = 1 \times 0.0831 \times 373.15/0.5 = 62.0 \text{ bar}$$

Podemos também obter  $P_4$  utilizando a condição  $pV^\gamma = \text{cte.}$ :

$$P_4 V_4^{1.4} = P_1 V_1^{1.4}$$

$$P_4 (nRT_4/P_4)^{1.4} = 62.0 \times 0.5^{1.4}$$

$$P_4^{-0.4} \times (1 \times 0.0831 \times 272.9)^{1.4} = 23.494$$

$$79.040 \times P_4^{-0.4} = 23.494$$

$$P_4^{-0.4} = 0.297$$

$$-0.4 \ln P_4 = \ln 0.297$$

$$\ln P_4 = 3.033$$

$$P_4 = e^{3.033} = 20.76 \text{ bar}$$

Vem então:

$$\Delta S_{4-1} = \int n (C_p/T) dT + n R \ln (P_4/P_1) = 1 \times 3.5 \times 8.31 \times \ln (373.15/272.9) + 1 \times 8.31 \times \ln (20.76/62.0)$$

$$\Delta S_{4-1} = 9.1 - 9.1 = 0, \text{ como teria que ser}$$

Viria então:

$$S_1 = S_4 + \Delta S_{4-1} = S_4$$

