

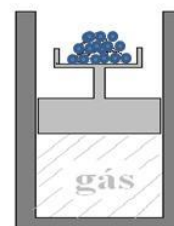
$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$      $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$      $1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar}$      $1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar}$   
 $H = U + PV$                        $pV^\gamma = \text{cte. (gás perfeito,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

1. 1 mol de um gás perfeito, inicialmente a 25 °C e 1 bar, sofre uma expansão. No estado final, T = 25 °C e P = 0.5 bar.

**a)** Calcule o trabalho de expansão posto em jogo quando o processo se dá seguindo dois percursos diferentes: **a1)** processo reversível, a T constante; **a2)** processo irreversível, mediante alívio súbito da pressão exterior para 0.5 bar, seguida de expansão do gás contra essa pressão. **b)** Represente ambas as transformações num diagrama P vs. V. **c)** Calcule  $\Delta U$  e Q para as alíneas a1 e a2. **d)** Deduza expressões para  $\Delta U$  e  $\Delta H$  associados a cada um dos passos do percurso a2.

**a1)** Processo reversível, T constante.

Podemos imaginar o dispositivo ao lado, em que temos o gás a 25 °C e 1 bar, confinado num cilindro e sujeito à pressão exercida por um pistão com areia em cima.



Para que a expansão se dê reversivelmente, a pressão do sistema e a pressão exterior têm que ser essencialmente iguais (não podem diferir de mais do que uma quantidade infinitesimal,  $dP$ ), de modo que, em qualquer momento, seja possível reverter o processo. Tal pode ser conseguido retirando a areia grão a grão.

Vamos utilizar expressão do trabalho de expansão (ou contracção; também denominado de trabalho  $pV$ ):

$$dw_{pv} = - P_{\text{ext}} dV$$

Se  $P_{\text{ext}} \approx P$ , sendo P a pressão do gás, vem:

$$dw_{pv} = - P_{\text{ext}} dV = - P dV$$

Porque temos gás perfeito, cuja equação de estado é

$$pV = nRT,$$

vem:

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

Ou:

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

Dentro do integral, aparecem V e T. Mas porque nos dizem que T é constante, e só por essa razão, podemos tirar T para fora do integral:

$$w_{pv} = - \int (nRT/V) dV = - nRT \int (1/V) dV = - nRT \ln (V_2 / V_1)$$

em que  $V_2$  e  $V_1$  são o volume do sistema no final do processo e no seu início, respectivamente.

A T constante, V e P do gás perfeito são inversamente proporcionais, ou seja:

$$V_2 / V_1 = P_1 / P_2$$

Alternativamente, a proporcionalidade inversa entre P e V para gás perfeito a T constante traduz-se em:

$$V_2 = 2 V_1$$

Vem então:

$$w_{pv} = - nRT \ln (V_2 / V_1) = - nRT \ln (P_1 / P_2) = - 1 \times 8.31 \times 298.15 \times \ln (1/0.5) = - 1718 \text{ J}$$

Ou:

$$w_{pv} = - nRT \ln (V_2 / V_1) = - nRT \ln (2 V_1 / V_1) = - 1 \times 8.31 \times 298.15 \times \ln 2 = - 1718 \text{ J}$$

Utilizar T em K e  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , para que a combinação de unidades esteja correcta e o resultado venha em J.

**a2)** Processo irreversível, com alívio súbito da pressão exterior para 0.5 bar e expansão do gás contra essa pressão.

Podemos imaginar o alívio súbito da pressão retirando areia de uma só vez, de modo que a pressão exterior seja fixada em 0.5 bar.

Vamos utilizar mesma expressão para w:

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

Como  $P_{\text{ext}}$  é constante, vem:

$$w_{pv} = - \int P_{\text{ext}} dV = - P_{\text{ext}} \int dV = - P_{\text{ext}} \Delta V = - 0.5 \times 10^5 \times (V_2 - V_1)$$

em que P vem em Pa e  $\Delta V$  em  $\text{m}^3$ , cujo produto dá J.

$$V_2 = nRT_2/P_2 = 1 \times 0.0831 \times 298.15/0.5 = 49.6 \text{ dm}^3$$

Nesta expressão, utilizámos a constante R noutras unidades que combinam com P em bar e V em  $\text{dm}^3$ :

$$R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0831 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$V_1$  = metade de  $V_2$ , mais uma vez porque  $T_1 = T_2$  e, nessas condições, V é inversamente proporcional a P. Logo,

$$V_1 = V_2/2 = 24.8 \text{ dm}^3$$

Vem então:

$$w_{pv} = - 0.5 \times 10^5 \times (V_2 - V_1) = - 0.5 \times 10^5 \times (49.6 - 24.8) \times 10^{-3} = - 1240 \text{ J}$$

Relembramos que:

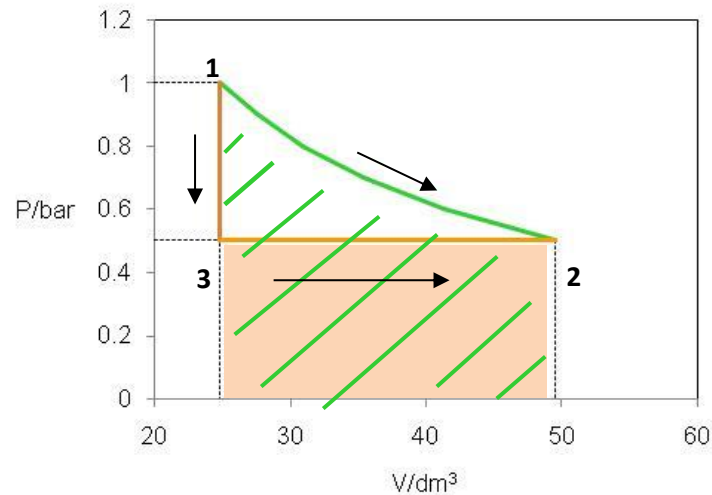
$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

O factor  $10^{-3}$  permitiu passar de  $\text{dm}^3$  a  $\text{m}^3$ .

Tiramos portanto menos proveito do processo irreversível do que do reversível.

Notar que, tratando-se de uma expansão, w em cada caso teria que ser negativo. Mas em valor absoluto,  $w_{\text{rev}}$  tinha que ser maior do que  $w_{\text{irrev}}$ .

**b)** Vamos olhar para as transformações sofridas pelo gás em a1) e em a2), em diagrama:



A curva que contém os pontos 1 e 2 é a isotérmica do gás a 25 °C.

Em a1), o gás realiza trabalho sobre o exterior traduzido pela área por baixo da curva a verde.

Em a2), o gás realiza trabalho sobre o exterior traduzido pela área a laranja que, como se vê, é menor do que a anterior.

c) Tínhamos visto que:

$$w_{\text{rev}} = - 1718 \text{ J}$$

$$w_{\text{irrev}} = - 1240 \text{ J}$$

Sabemos que a 1ª lei da Termodinâmica, para um sistema fechado, é:

$$\Delta U = Q + w$$

Sabemos também que a energia interna de um gás perfeito só depende da temperatura. Ou seja,  $\Delta U$  entre os estados 1 e 2 é = 0, já que a temperatura não varia de 1 para 2, independentemente de irmos directamente de 1 para 2 (T constante), ou de irmos de 1 para 2 passando pelo estado 3 (T varia no percurso global, mas é igual no início e no fim):

$$\Delta U_{1-2} = 0 = \Delta U_{1-3-2}$$

Então:

$$0 = Q - 1718 \quad Q = 1718 \text{ J} \quad \text{alínea a1)}$$

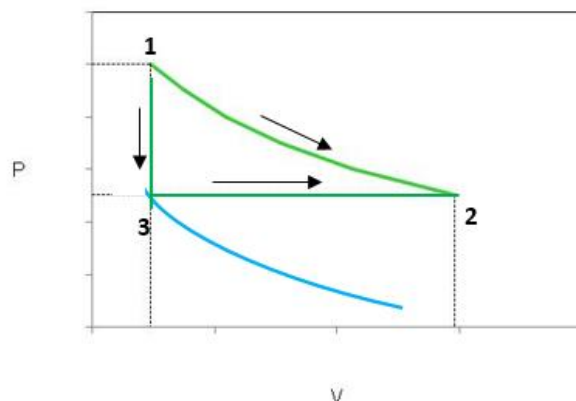
$$0 = Q - 1240 \quad Q = 1240 \text{ J} \quad \text{alínea a2)}$$

Logo, no processo reversível, o gás realiza mais trabalho e absorve mais calor do que no processo irreversível:

Porque U do gás não variou, Q teve de compensar a variação de energia do gás ao nível de w.

Percebemos também por que razão Q e w não são funções de estado, mas variáveis de percurso. A variação de energia interna entre os estados 1 e 2, quer se vá directamente de 1 para 2, quer se vá primeiro de 1 para 3 e depois de 3 para 2, é sempre a mesma, pois ambos os processos começam e acabam no mesmo estado. Mas os valores de Q e de w dependem do percurso seguido pelo sistema.

d) Relembramos os vários passos envolvidos:



Em 1 e 2, a temperatura é a mesma – os pontos estão sobre a isotérmica de  $T = 25\text{ °C}$ . Em 3, a temperatura não é de  $25\text{ °C}$  – o ponto 3 está sobre a isotérmica representada a azul. Representaremos esta temperatura por  $T_3$ .

No passo  $1 \rightarrow 3$ , o volume é constante. Sabemos que o calor associado a um processo realizado a volume constante (para um sistema que só possa realizar trabalho de expansão) é igual à variação de energia interna do sistema nesse processo, dada por:

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

Vem então (se  $C_v$  for constante):

$$\Delta U_{1-3} = n \times C_v \times (T_3 - T_1)$$

E no percurso  $3 \rightarrow 2$ ?

Podemos chegar a  $\Delta U$  para este processo indirectamente. Como a energia interna do gás perfeito só depende da temperatura:

$$\Delta U_{1-2} = 0$$

Mas  $U$  é função de estado. Então o seu valor só depende do estado do sistema e não do percurso utilizado para fazer evoluir o sistema entre um estado e outro. Ou seja, como também já tínhamos referido:

$$\Delta U_{1-2} = \Delta U_{1-3-2} = \Delta U_{1-3} + \Delta U_{3-2}$$

Em ambos os casos partimos do mesmo estado – estado 1 – e acabamos no mesmo estado – estado 2.

Então:

$$0 = n \times C_v \times (T_3 - T_1) + n \times C_v \times (T_1 - T_3) \quad (\text{valores simétricos, para soma dar } 0)$$

Mas  $T_1 = T_2$ . Fica então:

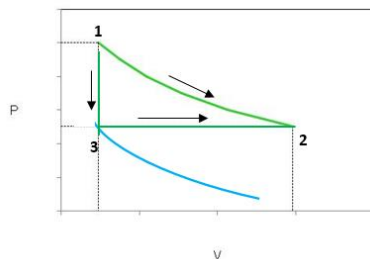
$$\Delta U_{3-2} = n \times C_v \times (T_1 - T_3) = n \times C_v \times (T_2 - T_3)$$

Concluimos portanto que, embora o percurso  $3 \rightarrow 2$  não seja a  $V$  constante,  $\Delta U$  para o mesmo pode ser calculado pela expressão  $\Delta U = \int n C_v dT$ , apenas por se tratar de um gás perfeito.

Ou seja, a expressão  $\Delta U = \int n C_v dT$  pode ser utilizada para qualquer transformação de um gás perfeito, mesmo uma transformação que não decorra a volume constante. E ou  $T$  é constante, e obtemos  $\Delta U = 0$ , ou  $T$  não é constante, e obtemos um valor diferente de 0 para  $\Delta U$ .

Mas atenção:  $Q_{3-2} \neq n \times C_v \times (T_2 - T_3)$ , pois percurso 3 para 2 não é a  $V$  cte.

Resumindo:



passo	condições	$\Delta U$	Q
1→2	T constante	$\Delta U = \int n C_v dT = 0$	-w (pois $\Delta U = Q + w$ )
1→3	V constante	$\Delta U = \int n C_v dT = n \times C_v \times (T_3 - T_1)$	$\Delta U (= Q_v)$
3→2	P constante	$\Delta U = \int n C_v dT = n \times C_v \times (T_2 - T_3)$	$\Delta H (= Q_p)^*$

\* Sabemos que o calor associado a um processo realizado a pressão constante (para um sistema que só possa realizar trabalho de expansão) é igual à variação de entalpia do sistema nesse processo,  $\Delta H$ .

Aplica-se um raciocínio idêntico à utilização da expressão  $\Delta H = \int n C_p dT$ , ou seja, pode sempre calcular-se  $\Delta H$  para um gás perfeito através desta expressão, mesmo que se trate de uma transformação que não decorra a P cte:

passo	condições	$\Delta H$	Q
1→2	T constante	$\Delta H = \int n C_p dT = 0$	-w (pois $\Delta U = Q + w$ , e $\Delta U = 0$ )
1→3	V constante	$\Delta H = \int n C_p dT = n \times C_p \times (T_3 - T_1)$	$\Delta U (= Q_v)$
3→2	P constante	$\Delta H = \int n C_p dT = n \times C_p \times (T_2 - T_3)$	$\Delta H (= Q_p)$

Nota: Se  $C_v$  não fosse constante, o raciocínio de base seria idêntico.