

Capítulo 3-1. A 2^a Lei da Termodinâmica

Baseado no livro: Atkins' Physical Chemistry

Eighth Edition

Peter Atkins • Julio de Paula



A segunda lei da termodinâmica é baseada na experiência humana. Todos reconhecemos que algumas coisas acontecem naturalmente, outras não. Por exemplo:

- Uma panela aquecida arrefece se for deixada sobre a banca da cozinha
- O gás, mantido a alta pressão dentro de um pneu, sairá rapidamente de houver um pequeno furo
- A pedra cai se a levantarmos e depois a largarmos
- O cubo de gelo transforma-se em água líquida se o deixarmos à temperatura ambiente

A energia passa de um estado em que se encontra localizada, ou “concentrada”, para outro estado em que se encontra mais “espalhada”. Algum aspecto do mundo determina a direcção espontânea de uma transformação, ou seja, a direcção em que a transformação acontece sem ser necessário realizar trabalho.

Encontram-se diversas formas de enunciar a 2ª Lei da Termodinâmica. Por exemplo, *Rudolf Clausius* enunciou-a da seguinte forma:

A entropia de um sistema isolado fora do equilíbrio tende a aumentar até ao valor máximo, no estado de equilíbrio.

Lord Kelvin enunciou de forma diferente:

Um processo que envolva unicamente a absorção de calor de uma fonte e a sua transformação total em trabalho não é um processo possível.

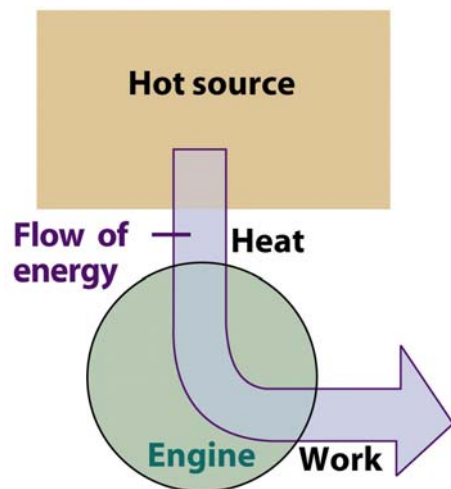


Figure 3-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

A transformação representada respeita a 1ª lei da termodinâmica, mas não é possível, de acordo com a 2ª lei

Quando se observa uma transformação, a energia total de um sistema isolado mantém-se constante, apenas é distribuída por diferentes formas.

Uma transformação espontânea é sempre acompanhada de por uma “dispersão” de energia.

A energia cinética da bola vai-se transformando em energia térmica das partículas que a constituem e que constituem o chão, no sítio de impacto. A direcção espontânea da transformação é no sentido em que a bola se encontra em descanso, com toda a sua energia dispersa na forma movimento térmico aleatório das moléculas do chão, do ar e das suas próprias moléculas.

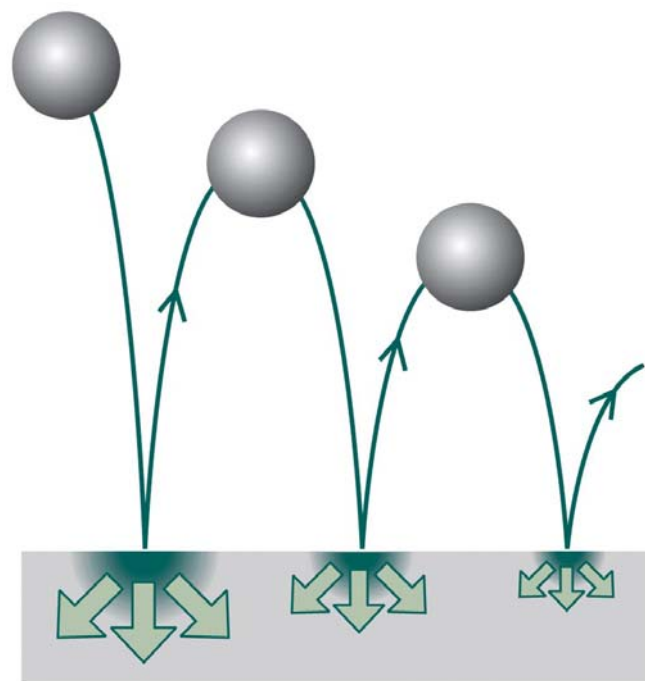


Figure 3-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

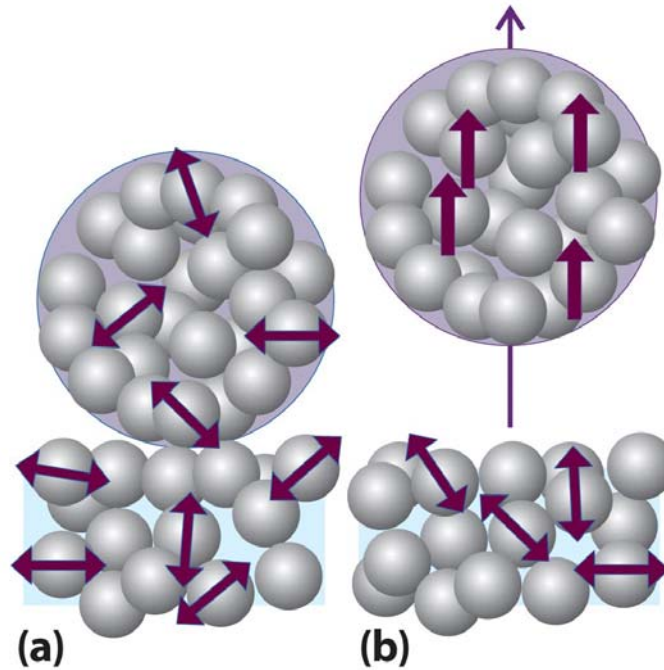


Figure 3-3
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

- a) Bola em descanso sobre um chão quente. Os átomos ou moléculas constituintes têm um movimento térmico aleatório
- b) Para a bola saltar espontaneamente, parte do movimento térmico aleatório teria que se coordenar numa direcção, o que é altamente improvável

Entropia, S

Pode-se exprimir a 2ª lei da termodinâmica em termos da entropia:

A entropia total do universo aumenta em consequência de uma transformação espontânea, $\Delta S_{tot} > 0$

ΔS_{tot} é a energia total do sistema e sua vizinhança.

Os processos termodinamicamente irreversíveis, tal como a expansão livre de um gás ou o arrefecimento até à temperatura ambiente, são processos espontâneos, ou seja devem ser acompanhados por um aumento da entropia total.

1ª lei da termodinâmica – energia interna – identifica os processos permitidos

2ª lei da termodinâmica – entropia – identifica, entre os processos permitidos, quais são espontâneos.

Calor – estimula o movimento aleatório na vizinhança

Trabalho – produz movimento uniforme nos átomos constituintes da vizinhança, logo não altera a entropia.

A definição termodinâmica de entropia centra-se na variação de entropia, dS , que resulta de um processo físico ou químico. Esta variação é tanto maior quanto maior for a quantidade de calor transferida no processo.

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Para uma variação mensurável entre dois estados i e f , a expressão é integrada:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$

Se a transformação se der a temperatura constante:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

Exemplo: expansão isotérmica reversível de um gás perfeito

$$\Delta U = 0 = q + w \Rightarrow q = -w$$

$$w = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S = \frac{q}{T} = -\frac{w}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Variação de entropia na vizinhança de um sistema, ΔS_{viz} , devida a uma transferência infinitesimal de calor do sistema para a vizinhança, dq_{viz}

A vizinhança pode ser interpretada como:

-um grande reservatório de volume constante \Rightarrow a energia fornecida na forma de calor é igual à variação de energia interna dU_{viz}

OU

- Vizinhança a pressão constante \Rightarrow a energia fornecida na forma de calor é igual à variação de entalpia dH_{viz}

dU e dH são funções de estado, diferenciais exactas que só dependem do estado inicial e final do sistema, por isso dq_{viz} também se comporta da mesma forma

$$dS_{viz} = \frac{dq_{rev,viz}}{T_{viz}} = \frac{dq_{viz}}{T_{viz}}$$

Ou, sendo T_{viz} constante, para uma variação mensurável:

$$\Delta S_{viz} = \frac{q_{viz}}{T_{viz}}$$

Para um processo adiabático, $q_{viz} = 0$, logo $\Delta S_{viz} = 0$

Interpretação molecular da entropia

Átomos e moléculas podem ter apenas certos valores de energia, ou níveis de energia

Apenas para $T=0$ é que o único estado de energia ocupado é o estado de energia mais baixa.

Para $T>0$ os átomos e moléculas encontram-se distribuídos pelos diversos níveis de energia que lhes são acessíveis

Aumentando T , algumas moléculas passam a níveis de maior energia. Quanto maior T , maior o número de níveis de energia acessíveis às moléculas. Qualquer que seja a T , há sempre uma população maior a ocupar os níveis de menor energia relativamente aos de maior energia.

Excepção: $T=\infty$. Neste caso todos os estados possíveis estariam igualmente povoados.

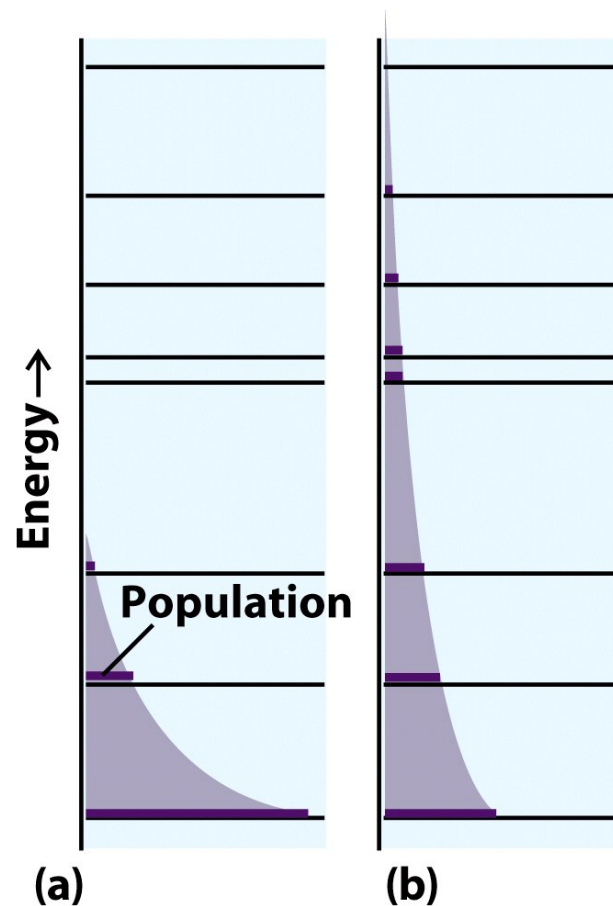


Figure 3-4
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Embora seja impossível seguir o percurso de um átomo ou molécula em termos dos níveis de energia por que passa, é possível analisar a população de um estado, ou seja, analisar o número médio de moléculas que se encontram num determinado estado de energia.

Ludwig Boltzman: relacionou a entropia com a distribuição de moléculas pelos níveis de energia.

Distribuição de Boltzman:

$$N_i = \frac{N e^{-E_i/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}$$

Em que N_i é o número de moléculas que se encontram no estado de energia E_i à temperatura T , $k=1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ (constante de Boltzman) (atenção: podem existir diferentes estados com a mesma energia). Boltzman relacionou a entropia com a distribuição das moléculas pelos níveis de energia:

$$S = k \ln W$$

Em que W é o número de microestados, ou o número de formas em que as moléculas se podem organizar de modo a manter a energia interna constante. A população destes microestados é dinâmica.

Na medição macroscópica das propriedades de um sistema toma-se a média dos microestados que o sistema pode ocupar nas condições designadas. Assim, uma distribuição mais “desordenada” de energia e matéria corresponde à ocupação de um maior número de microestados, mantendo a mesma energia total.

A interpretação molecular de Boltzmann ajuda à justificação das observações em sistemas macroscópicos. Se considerarmos um sistema a temperatura T , percebe-se que, para uma temperatura superior, a transferência de uma pequena quantidade de calor dq não vai alterar significativamente o número de estados de energia acessíveis às moléculas. Por outro lado, a uma temperatura inferior, a transferência de uma pequena quantidade de calor dq já pode aumentar consideravelmente o número de estados disponíveis e, conseqüentemente, o número de microestados acessíveis.

Assim:

A transferência de uma pequena quantidade de calor a um sistema a baixa temperatura vai aumentar mais o número de microestados acessíveis, e portanto, vai aumentar mais a entropia, relativamente a um sistema que se encontra a alta temperatura. Isto está de acordo com a definição macroscópica:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Entropia como função de estado

É necessário demonstrar que:

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$$

O símbolo \oint indica integração ao longo de um percurso fechado. Se tal se verificar, significa que a entropia é igual no estado inicial e final, independentemente do caminho que percorreu para efectuar o percurso.

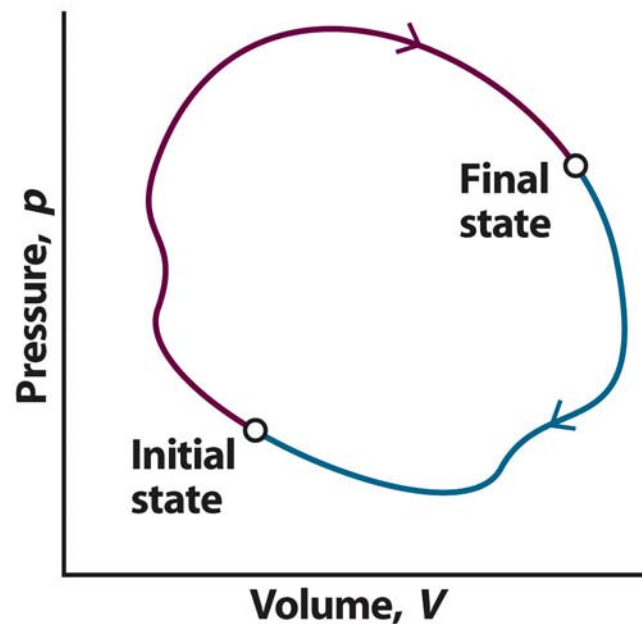


Figure 3-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Ciclo de Carnot

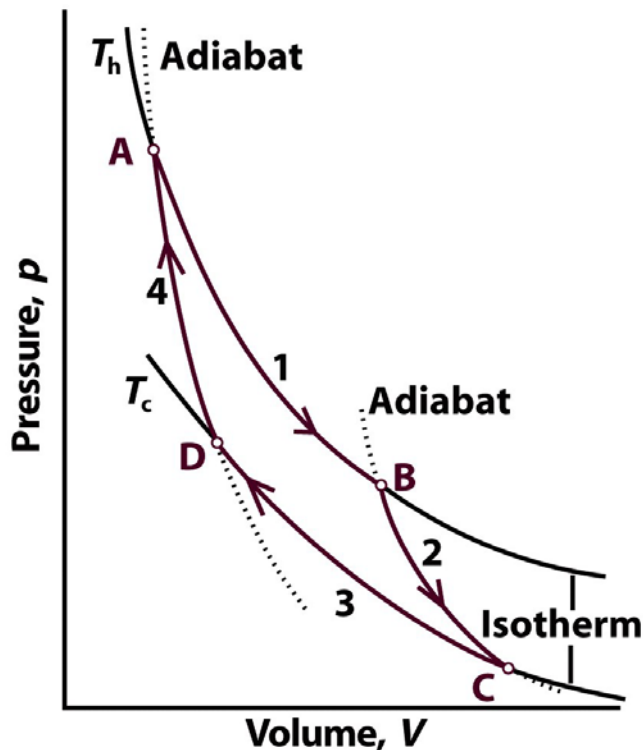


Figure 3-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

1. A → B expansão isotérmica reversível de A para B a T_h . $\Delta S = q_h/T_h$.
2. B → C expansão adiabática reversível. A temperatura diminui de T_h para T_c . $\Delta S = 0$.
3. C → D compressão isotérmica reversível de C para D a T_c . $\Delta S = q_c/T_c$. (q_c é negativo)
4. D → A compressão adiabática reversível. A temperatura aumenta de T_c para T_h . $\Delta S = 0$

A variação total de entropia ao longo do ciclo é, então:

$$\oint dS = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c}$$

1. Expansão isotérmica de um gás perfeito, a T_h

$$q_h = -w = nRT_h \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A}$$

3. Compressão isotérmica de um gás perfeito, a T_c

$$q_c = -w = nRT_c \int_{V_C}^{V_D} \frac{dV}{V} = nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C}$$

No processo adiabático, em geral: $V_i T_i^c = V_f T_f^c$

Ou seja: $V_A T_h^c = V_D T_c^c$ e $V_B T_h^c = V_C T_c^c$

$$\frac{V_A}{V_D} = \frac{T_c^c}{T_h^c} \quad \text{e} \quad \frac{V_B}{V_C} = \frac{T_c^c}{T_h^c}$$

Logo: $\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$

Então: $q_h = nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A}$
 $q_c = nRT_c \ln \frac{V_D}{V_C} = nRT_c \ln \frac{V_A}{V_B} = -nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}$

$$\frac{q_h}{q_c} = \frac{nRT_h \ln \frac{V_B}{V_A}}{-nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A}} = -\frac{T_h}{T_c} \quad \Rightarrow \quad \frac{q_h}{T_h} = -\frac{q_c}{T_c}$$

Então: $\oint dS = \frac{q_h}{T_h} + \frac{q_c}{T_c} \quad \Rightarrow \quad \oint dS = -\frac{q_c}{T_c} + \frac{q_c}{T_c} = 0$

Passo	Descrição	Conversão	ΔU	q_{rev}	w_{rev}
1	Expansão isotérmica (T_h)	Calor em trabalho	0	$RT_h \ln(V_B/V_A)$	$-RT_h \ln(V_B/V_A)$
2	Expansão adiabática	Energia interna em trabalho	$C_v(T_c - T_h)$	0	$C_v(T_c - T_h)$
3	Compressão isotérmica (T_c)	Trabalho em calor	0	$RT_c \ln(V_D/V_C)$	$-RT_c \ln(V_D/V_C)$
4	Compressão adiabática	Trabalho em energia interna	$C_v(T_h - T_c)$	0	$C_v(T_h - T_c)$
total		Calor em trabalho	0	$R(T_h - T_c) \ln(V_B/V_A)^*$	$-R(T_h - T_c) \ln(V_B/V_A)^*$

A **eficiência**, ε , de uma máquina térmica é a razão entre o trabalho produzido pela máquina e o calor consumido, retirado da fonte de calor.

$$\varepsilon = \frac{|w|}{q_h}$$

$$\varepsilon = \frac{q_h + q_c}{q_h} = 1 + \frac{q_c}{q_h} \quad (\text{sendo } q_c < 0)$$

Tal como se demonstrou no slide anterior, $q_c/q_h = -T_c/T_h$, e então, para uma transformação reversível teremos que:

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_c}{T_h} \Rightarrow T_c = (1 - \varepsilon)T_h$$

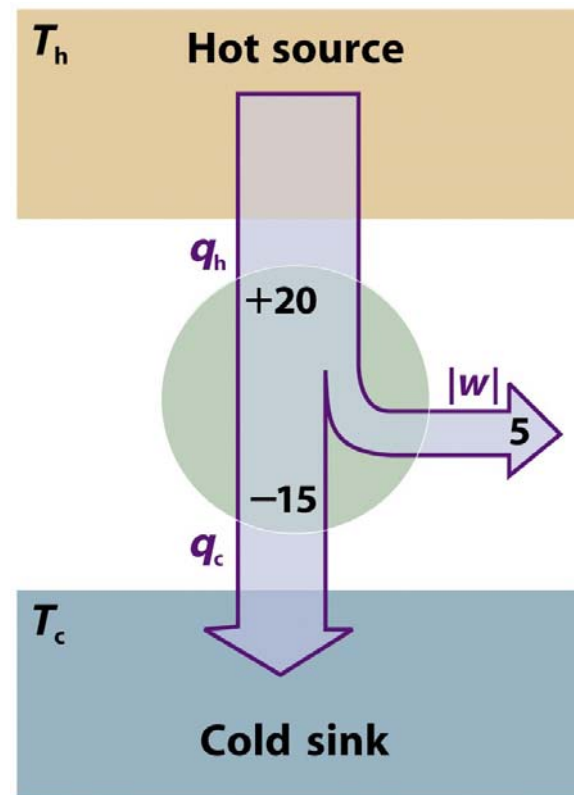


Figure 3-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Desta forma, Kelvin estabeleceu uma escala de **temperatura termodinâmica** em que o valor absoluto da temperatura é determinado por medição da eficiência de uma máquina térmica, definindo a temperatura do ponto triplo da água como 273.16 K. Assim, se a máquina térmica tem uma fonte de calor à temperatura do ponto triplo da água, a temperatura do reservatório de frio é obtida por medição da eficiência da máquina.

Refrigeração

Entropia envolvida na remoção de calor, q_c , de uma fonte de frio para um reservatório de calor:

$$\Delta S = -\frac{q_c}{T_c} + \frac{q_c}{T_h} < 0$$

O processo **não é espontâneo**. A entropia gerada no reservatório de calor, quando recebe a quantidade de calor q_c , é menor que a entropia entropia gasta na fonte de frio, para perder essa quantidade de calor q_c .

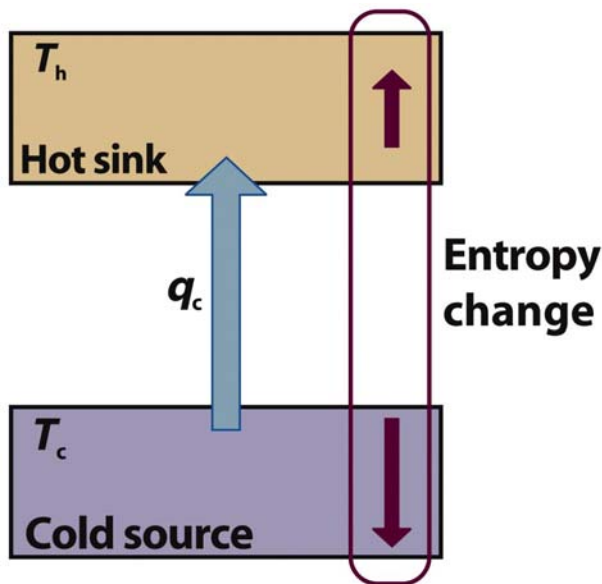


Figure 3-10a
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

O processo só é possível fornecendo ao reservatório de calor uma quantidade de trabalho suficiente para compensar a entropia que “falta” no reservatório de calor. Este balanço é traduzido pelo coeficiente de eficiência, c :

$$c = \frac{\text{energia transferida na forma de calor}}{\text{energia transferida na forma de trabalho}} = \frac{|q_c|}{|w|}$$

Quanto menor o trabalho necessário para que o processo ocorra, mais eficiente é a máquina.

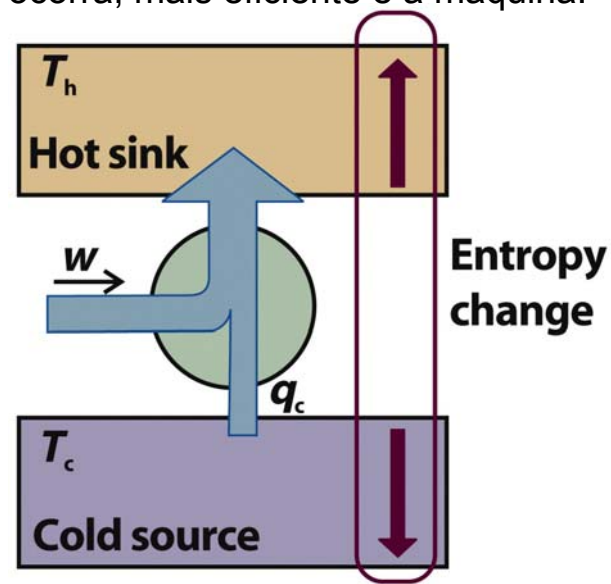


Figure 3-10b
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Desigualdade de Clausius:

Numa transformação reversível observa-se troca de maior quantidade de energia sob a forma de trabalho do que numa transformação irreversível. Sendo a energia interna, U , uma função de estado, o seu valor só depende do estado inicial e final do sistema e não da forma como se dá uma transformação. Então:

$$dU = dq + dw = dq_{rev} + dw_{rev}$$
$$dq_{rev} - dq = dw - dw_{rev}$$

Como: $-dw_{rev} \geq -dw$

$$dw - dw_{rev} \geq 0$$

Então: $dq_{rev} - dq \geq 0$, logo $dq_{rev} \geq dq$

$$\frac{dq_{rev}}{T} \geq \frac{dq}{T}$$

como $dS = \frac{dq_{rev}}{T} \Rightarrow dS \geq \frac{dq}{T}$

Variação de entropia associada a processos específicos

1. Expansão (aumento de volume)

Para a expansão isotérmica de um gás de V_i para V_f , a variação de entropia é dada por:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Para o sistema, sendo S uma função de estado, esta expressão é válida quer a transformação seja reversível ou irreversível. Para a vizinhança do sistema temos que:

$$\Delta S_{viz} = \frac{q_{viz}}{T} = -\frac{q_{rev}}{T} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

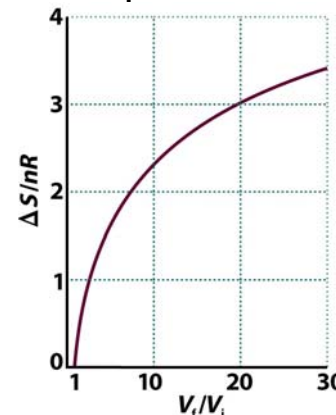


Figure 3-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Este valor é igual e de sinal oposto à variação do sistema, como é de esperar para um processo reversível. Então, $\Delta S_{tot} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{viz} = 0$

Para a expansão livre de um sistema isotérmico ($w=0$ e $\Delta U=0$, logo $q=0$) verifica-se que a variação de entropia da vizinhança é nula, $\Delta S_{viz} = 0$, e portanto a variação de entropia total é igual à variação de entropia do sistema:

$$\Delta S_{tot} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \Rightarrow \Delta S_{tot} > 0, \text{ como é de esperar para um processo irreversível}$$

2. Transições de fase

O grau de dispersão da matéria e da energia varia quando uma substância congela ou vaporiza, como consequência de variações na ordem e organização das moléculas e com a extensão de localização ou dispersão da energia. Por isso, estes processos são acompanhados de variação de entropia.

Consideremos um sistema e sua vizinhança à temperatura de equilíbrio entre duas fases, T_{trs} , à pressão de 1 atm. Para o gelo em equilíbrio com a H_2O (l) $T_{trs} = 273$ K, e para H_2O (g) em equilíbrio com H_2O (l) $T_{trs} = 373$ K. Como a pressão é constante:

$q = \Delta_{tra}H$, e a variação da entropia molar do sistema é dada por:
$$\Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}}$$

Transição de fase exotérmica: $\Delta H_{trs} < 0$, tal como na congelação e condensação. Neste caso a variação de entropia é negativa, como resultado de um aumento de ordem e localização da matéria e energia.

Transição de fase endotérmica: $\Delta H_{trs} > 0$, tal como na fusão e vaporização. Neste caso a variação de entropia é positiva, como resultado de um aumento de desordem e dispersão da matéria e energia.

Synoptic Table 3.1* Standard entropies (and temperatures) of phase transitions, $\Delta_{\text{trs}}S^\ominus/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$

	Fusion (at T_f)	Vaporization (at T_b)
Argon, Ar	14.17 (at 83.8 K)	74.53 (at 87.3 K)
Benzene, C_6H_6	38.00 (at 279 K)	87.19 (at 353 K)
Water, H_2O	22.00 (at 273.15 K)	109.0 (at 373.15 K)
Helium, He	4.8 (at 8 K and 30 bar)	19.9 (at 4.22K)

Synoptic Table 3.2* The standard entropies of vaporization of liquids

	$\Delta_{\text{vap}}H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\theta_b/^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{vap}}S^\ominus/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
Benzene	30.8	80.1	87.2
Carbon tetrachloride	30	76.7	85.8
Cyclohexane	30.1	80.7	85.1
Hydrogen sulfide	18.7	-60.4	87.9
Methane	8.18	-161.5	73.2
Water	40.7	100.0	109.1

* More values are given in the *Data section*.

Table 3-2
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Regra de Trouton: observação empírica de que a entropia padrão de vaporização é aproximadamente igual para um grande número de líquidos ($\approx 85 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

Explicação para esta observação: genericamente, observa-se uma variação de volume semelhante quando um líquido vaporiza a um gás, para um grande número de líquidos.

Esta regra verifica-se para líquidos que não possuam interacções moleculares muito fortes. Quando os líquidos possuem interacções fortes entre as suas moléculas, originando uma estrutura organizada, como no caso da água (ligações por ponte de hidrogénio) a variação de dispersão de energia e matéria será muito maior quando passam ao estado gasoso.

Ex.: vaporização do Br_2 , para o qual $T_{\text{vap}} = 59.2^\circ\text{C}$. Usando a regra de Trouton:

$$\Delta_{\text{vap}} H^0 = T_{\text{vap}} \times (85 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 332.4 \times 85 = 28 \text{ kJmol}^{-1}$$

(Valor experimental: 29.45 kJmol^{-1})

3. Aquecimento (aumento de temperatura)

A entropia de um sistema à temperatura T_f pode ser calculada a partir do valor da entropia à temperatura T_i e do conhecimento do calor necessário para se verificar essa variação de temperatura:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T} \quad \text{Então:} \quad S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$

A pressão constante, $dq_{rev} = C_p dT$. Assim:

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{C_p dT}{T}$$

A volume constante, $dq_{rev} = C_v dT$, e a entropia formula-se da mesma maneira. Se operarmos num intervalo de temperatura em que a capacidade calorífica do material possa ser considerada constante:

$$S(T_f) = S(T_i) + C_p \int_i^f \frac{dT}{T} = S(T_i) + C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

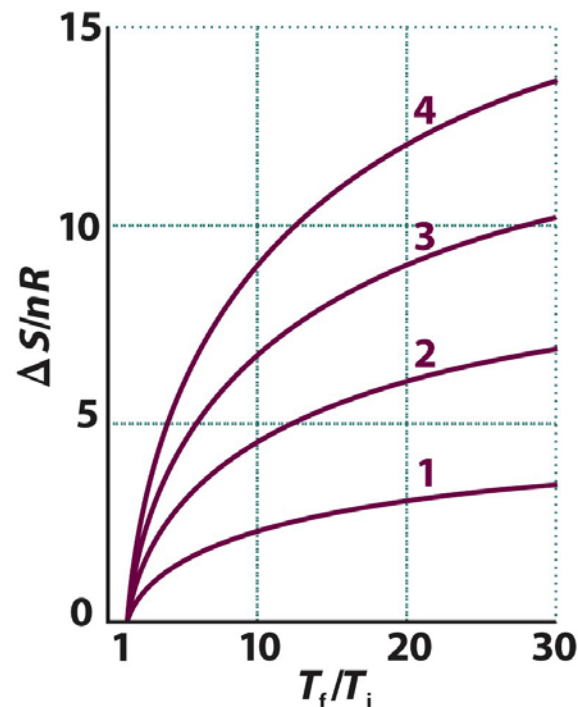


Figure 3-13
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

4. Medição de entropia

Pela definição de entropia e considerando a pressão constante pode-se calcular o valor da entropia a uma qualquer temperatura. Para isso tem de se conhecer a variação da capacidade calorífica para o material, a variação de entropia das transições de estado na gama de temperatura considerada e o valor de $S(0)$, ou entropia a $T=0$.

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)dT}{T} + \frac{\Delta_f H}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_p(l)dT}{T} + \frac{\Delta_v H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p(g)dT}{T}$$

Exceptuando $S(0)$, todas as outras quantidades podem ser medidas calorimetricamente, e os integrais podem ser calculados graficamente ou por ajuste de um polinómio aos resultados experimentais e integração da função polinomial. O procedimento gráfico está ilustrado na figura 3-14 (a).

Alternativamente, sendo $\int \frac{dT}{T} = \ln T$, pode-se medir a área sob a curva do gráfico de C_p em função de $\ln T$. A dificuldade maior é a determinação da capacidade calorífica a T próxima de 0.

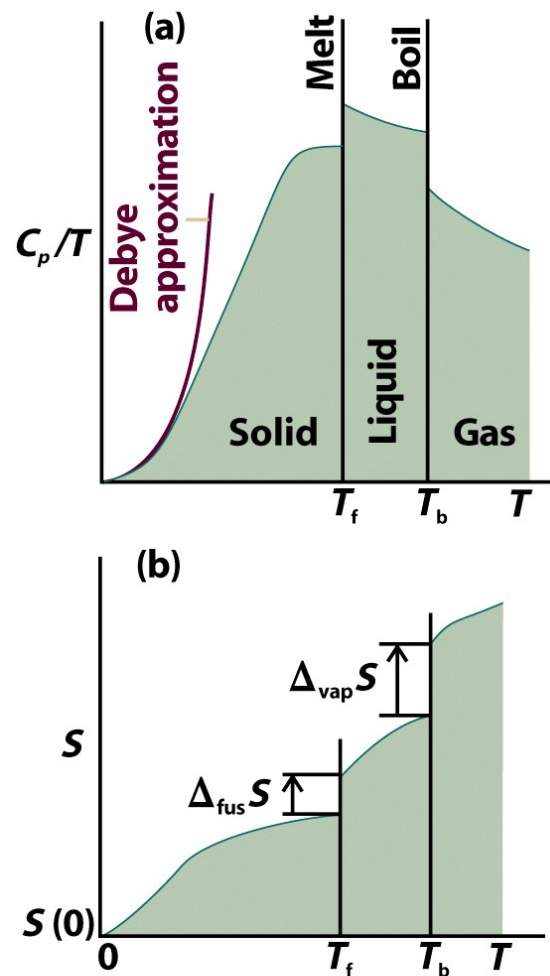


Figure 3-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Problemas

15. Calcule a variação de entropia quando se transfere 50 kJ de energia, reversível e isotermicamente, na forma de calor para um bloco de cobre muito grande **a)** a 0°C e **b)** a 70°C.

R.: a) 183 JK⁻¹; b) 146 JK⁻¹

16. Calcule a entropia molar de uma amostra de argon a volume constante e 250 K sabendo que, a 298 K ela é 154.84 JK⁻¹mol⁻¹. R.: 152.65 JK⁻¹mol⁻¹

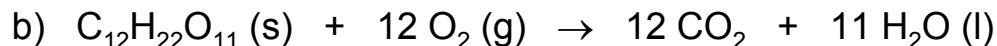
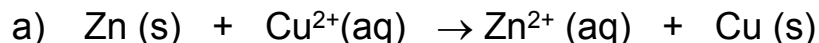
17. Determine a variação de entropia, ΔS , para um sistema em que 2 moles de um gás perfeito com $C_{p,m} = 7/2 R$, sofre uma variação de 25°C e 1,50 atm para 135°C e 7 atm. Como interpreta o sinal obtido para ΔS ? R.: -7.33 JK⁻¹

18. Considere o sistema constituído por 1.5 moles de CO₂ (g), inicialmente a 15°C e 9 atm, contido num cilindro com secção transversal de 100.0 cm². Deixou-se o CO₂ expandir adiabaticamente contra uma pressão externa de 1.5 atm até que o pistão se mova para fora uma distância de 15 cm. Assuma que o CO₂ pode ser considerado um gás perfeito com $C_{v,m} = 28.8 \text{ JK}^{-1}$ e calcule:

a) q, **b)** w, **c)** ΔU , **d)** ΔT e **e)** ΔS .

R.: a) 0, b) -227 J, c) -227 J, d) -5.3 K, e) 3.22 JK⁻¹

19. Calcule a entropia molar padrão de reacção a T= 298 K para:



Problemas (cont.)

20. Calcule a diferença de entropia molar

a) Entre água líquida e gelo a -5°C

b) Entre água líquida e vapor a 95°C e 1 atm.

As diferenças em capacidades caloríficas molares na fusão e evaporação são, respectivamente, $37.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e $-41.9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

R.: a) $-21.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$; b) $109.7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

21. Considere o ciclo de Carnot em que se usa 1.00 mol de um gás monoatômico perfeito como substância de trabalho. Parte-se de um estado inicial de 10.0 atm e 600 K. O gás expande isotermicamente até uma pressão de 1.00 atm (passo 1), e de seguida adiabaticamente até à temperatura de 300 K (passo 2). A expansão é seguida de uma compressão isotérmica (passo 3) e depois de uma compressão adiabática (passo 4), de novo para o estado inicial. Determine os valores de q , w , ΔU , ΔH e ΔS para cada passo do ciclo e para o ciclo total, apresentando os resultados na forma de tabela. Considere que $C_{V,m}$ do gás é $(3/2) R$.

R:

	Passo 1	Passo 2	Passo 3	Passo 4	Ciclo total
q (kJ)	11.4	0	-5.74	0	5.7
w (kJ)	-11.4	-3.74	5.74	3.74	-5.7
ΔU (kJ)	0	-3.74	0	3.74	0
ΔH (kJ)	0	-6.23	0	6.23	0
ΔS (JK^{-1})	19.15	0	-19.15	0	0