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

6. Considere que submete 1 mol de um gás perfeito (C_V = 5/2 R) ao processo reversível esquematizado. a) Calcule o trabalho e o calor postos em jogo em cada um dos percursos 1→2 e 2→3. b) Calcule ΔH para o percurso 1→4. c) Calcule ΔS para o percurso 4→1. d) Imagine uma forma irreversível de ir do estado 2 ao estado 3, e calcule o trabalho e ΔU associados. Comente o resultado.

$$1 \ (57.0\ ^\circ C) \xrightarrow{\text{P cte.}} 2 \ (11.5\ dm^3) \xrightarrow{\text{T cte.}} 3 \ (17.0\ ^\circ C) \xrightarrow{\text{adiabático}} 4 \ (1.2\ bar,\ 22.1\ dm^3)$$

① a)

$$1 \xrightarrow{\text{P cte.}} 2 \xrightarrow{\text{T cte.}} 3 \xrightarrow{\text{adiab.}} 4$$

1: 57°C; 2: 11.5 dm^3; 3: 17°C; 4: 1.2 bar, 22.1 dm^3

57.0°C = 330.15 K

17°C = 290.15 K

$w_{1\to2} = ?$ $w_{2\to3} = ?$ $P_1 = P_2$

$Q_{1\to2} = ?$ $Q_{2\to3} = ?$ $T_2 = T_3$

P cte. $dw = -P_{ext}\,dV = -p\,dV$

$w = -\int p\,dV = -p\,\Delta V$

$P_2 = \frac{nRT_2}{V_2} = \frac{1\times0.0831\times290.15}{11.5} = 2.1$ bar

$C_V = 5/2\ R$

$C_p = C_V + R = 7/2\ R$

$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{1\times0.0831\times330.15}{2.1} = 13.1\ dm^3$

$\boxed{w_{1\to2}} = -p\,\Delta V = -2.1\times10^5 \times (11.5-13.1)\times10^{-3} = \boxed{336\ J}$

$\boxed{Q_{1\to2}} = Q_p = \Delta H = \int nC_p\,dT = 3.5\times8.31\times(17-57) = \boxed{-1163\ J}$

$w_{2\to3} = -\int P_{ext}\,dV = \int -p\,dV = -\int \frac{nRT}{V}\,dV =$

$= -1\times8.31\times290.15 \ln\frac{V_3}{11.5}$

$V_3 = ?$ $P_3V_3^\gamma = P_4V_4^\gamma$ $\gamma = 1.4$

②

$P_3V_3^{1.4} = 1.2\times22.1^{1.4} = 91.481 =$

$= \frac{1\times0.0831\times290.15}{V_3}\times V_3^{1.4}$

$3.794 = V_3^{0.4}$ $\ln 3.794 = 0.4 \ln V_3$

$V_3 = e^{3.333} = 28.0\ dm^3$

$\boxed{w_{2\to3}} = -1\times8.31\times290.15\times\ln\frac{28.0}{11.5} = \boxed{-2146\ J}$

$\boxed{Q_{2\to3} = 2146\ J}$ $\Delta U = 0$, T cte.

$\Delta U = Q + w$

b) $\Delta H_{1\to4} = \int nC_p\,dT = 1\times3.5\times8.31\times(T_4 - 330.15)$

$T_4 = \frac{P_4V_4}{nR} = \frac{1.2\times22.1}{1\times0.0831} = 319.13\ K$

$\boxed{\Delta H_{1\to4}} = 1\times3.5\times8.31\times(319.13-330.15) = \boxed{-321\ J}$

c) $\Delta S_{4\to1} = \int \frac{nC_V}{T}\,dT + nR\ln\frac{V_1}{V_4} =$

$= \int \frac{nC_p}{T}\,dT + nR\ln\frac{P_4}{P_1}$

Com a primeira:

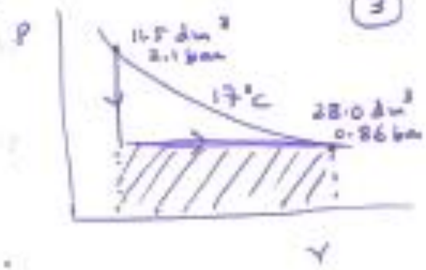
$\boxed{\Delta S_{4\to1}} = 1\times2.5\times8.31\times\ln\frac{330.15}{319.13} + 1\times8.31\times\ln\frac{13.1}{22.1}$

$= 0.7 - 4.3 = \boxed{-3.6\ J\,K^{-1}}$

3

d) $P_3 = \frac{1 \times 0.0831 \times 290.15}{28.0}$

$= 0.86$ bar



Alívio de pressão até 0.86 bar e expansão contra pressão constante:

$\boxed{w} = \int -P_{ext}\, dV = -P_{ext} \int dV = -P_{ext}\, \Delta V =$

$= -0.86 \times 10^5 \times (28.0 - 11.5) \times 10^{-3} = \boxed{-1419\ J}$

Inferior, em módulo, a w_{rev} ($= -2146$ J)

T neste caso não é constante, mas $T_2 = T_3$ e por isso temos $U_2 = U_3$, tal como na alínea a), ou seja, $\Delta U = 0$.