

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

8. Calcule o trabalho máximo associado à condensação da água a 1.01 bar e 100 °C.

$$\Delta_{\text{vap}}H(100 \text{ °C}, 1 \text{ atm}) = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A energia de Helmholtz, A, é a chamada função do trabalho, uma vez que ΔA para uma transformação realizada a T constante nos dá o trabalho máximo, de todas as formas, associado a essa transformação. Temos então de calcular ΔA para a vaporização da água nas condições indicadas.

$$A = U - TS$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - T\Delta S \quad (T \text{ cte.})$$

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P\Delta V \quad (P \text{ cte.})$$

Ou seja:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = \Delta H - P\Delta V - T\Delta S$$

Podemos simplificar esta expressão de alguma forma? Sabemos que:

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S \quad (T \text{ cte.})$$

Ora a 1.01 bar – 1 atm – e 100 °C, sabemos que a água líquida está em equilíbrio com o seu vapor, ou seja, está na curva de vaporização, como se verifica na projecção do diagrama de fases da água esquematizado ao lado.

Nessas condições – equilíbrio a T e P constantes, só w_{pv} possível:

$$\Delta G = 0$$

Então:

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta A = \Delta H - P\Delta V - T\Delta S = -P\Delta V$$

(na mudança de fase no equilíbrio)

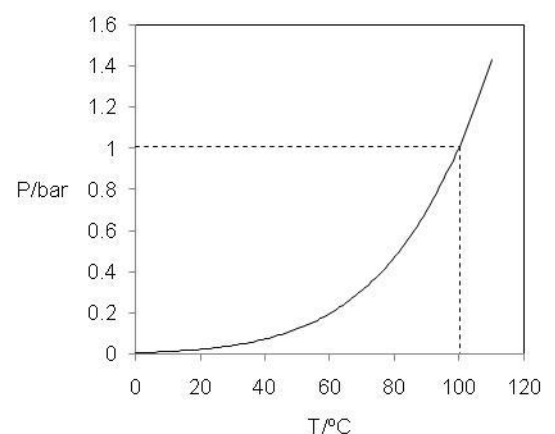
Este resultado não é estranho. De facto, pensando que o sistema em causa só pode realizar trabalho de expansão, teria de ser:

$$\Delta A = w_{\text{máximo}} = w_{pv} + w_{\text{adicional}} = w_{pv} = - \int P_{\text{ext}} dV = - \int P dV = -P\Delta V$$

Para o processo decorrer a P constante, P e P_{ext} têm de estar equilibradas, pelo que o integral simplifica da forma que vemos acima.

Prosseguindo com o cálculo de $-P\Delta V$:

$$\Delta V = V_{m,l} - V_{m,g} \quad (\text{na condensação, o estado final é o líquido})$$



Se fosse dada a massa volúmica da água líquida, poderíamos calcular $V_{m,l}$. Mas não é. Num problema anterior desprezámos o volume molar do líquido face ao do gás, longe do ponto crítico. Neste caso, procederemos da mesma forma.

Vem então:

$$\Delta V \approx -V_{m,g} = nRT/P = -1 \times 0.0831 \times 373.15/1.01 = -30.7 \text{ dm}^3$$

$$\Delta A = -P\Delta V = -1.01 \times 10^5 \times (-30.7) \times 10^{-3} = 3101 \text{ J} \quad (\text{com } P \text{ em Pa e } V \text{ em m}^3)$$

Se nos lembrássemos ou nos fosse dada a massa volúmica média da água líquida – 1 g cm^{-3} – faríamos:

$$V_m = (1/\rho) \times M_A \quad \text{com } \rho/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ e } M_A/\text{g mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 18 \text{ g mol}^{-1}$$

$$V_{m,l} = (1/1 \text{ g cm}^{-3}) \times 18 \text{ g mol}^{-1} = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta V = V_{m,l} - V_{m,g} = (18 \times 10^{-3} - 30.7) \text{ dm}^3 = (0.018 - 30.7) \text{ dm}^3 \approx -30.7 \text{ dm}^3$$