

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

2. Um mol de um gás perfeito, inicialmente à pressão de 8 bar e à temperatura de 140 °C, é expandido adiabaticamente contra a atmosfera, até se estabelecer o equilíbrio de pressões. Tome $C_v = 5/2 R$ para o gás e calcule ΔU e ΔH para a transformação.

O processo não é feito em equilíbrio (com a pressão do gás e a pressão exterior sempre diferindo apenas de uma quantidade infinitesimal dP). Em vez disso, a pressão é aliviada rapidamente para que o gás expanda contra a pressão constante da atmosfera exterior. É como se tivéssemos o gás confinado num cilindro, submetido a uma pressão externa conseguida com os grãos de areia representados na figura e, de repente, removéssemos um monte de grãos de areia de modo a que o gás expandisse contra a atmosfera circundante.



Vamos tomar $P_{\text{ext}} = 1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar}$.

Que expressões podemos utilizar?

Sabemos que, para qualquer processo envolvendo um gás perfeito, podemos calcular ΔU e ΔH do gás através das expressões:

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

$$\Delta H = \int n C_p dT$$

Sabemos também que, para um gás perfeito, $C_p = C_v + R$

$$C_v = 2.5 R$$

$$C_p = 7/2 R$$

$$R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Vem então:

$$T_i = 140 + 273.15 = 413.15 \text{ K}$$

$$\Delta U = 1 \times 2.5 \times 8.31 \times (T_f - 413.15)$$

$$\Delta H = 1 \times 3.5 \times 8.31 \times (T_f - 413.15)$$

Vamos agora analisar a aplicação da 1ª lei da Termodinâmica:

$$\Delta U = Q + w$$

$$Q = 0 \text{ (processo adiabático)}$$

$$\Delta U = w$$

Vamos utilizar a expressão do trabalho de expansão:

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

Como P_{ext} é constante, vem:

$$w_{pv} = - \int P_{\text{ext}} dV = - P_{\text{ext}} \int dV = - P_{\text{ext}} \Delta V = - 1 \times 10^5 \times (V_f - V_i)$$

em que P vem em Pa e ΔV em m^3 , cujo produto dá J.

$$V_f = nRT_f/P_f = 1 \times 0.0831 \times T_f/1.01 \quad (\text{em dm}^3)$$

$$V_i = nRT_i/P_i = 1 \times 0.0831 \times 413.15/8 \quad (\text{em dm}^3)$$

Nesta expressão, utilizámos a constante R em unidades que combinam com P em bar e V em dm³:

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

Ou seja:

$$\Delta U = 1 \times 2.5 \times 8.31 \times (T_f - 413.15) = w = -1 \times 10^5 \times (1 \times 0.0831 \times T_f / 1.01 - 1 \times 0.0831 \times 413.15 / 8) \times 10^{-3}$$

O factor 10⁻³ permite passar dm³ a m³.

Obtém-se:

$$T_f = 309.9 \text{ K}$$

Alternativamente, se quiséssemos utilizar apenas unidades do sistema SI, faríamos:

$$V_f = nRT_f/P_f = 1 \times 8.31 \times T_f / (1.01 \times 10^5) \quad (\text{em m}^3)$$

$$V_i = nRT_i/P_i = 1 \times 8.31 \times 413.15 / (8 \times 10^5) \quad (\text{em m}^3)$$

E viria:

$$\Delta U = 1 \times 2.5 \times 8.31 \times (T_f - 413.15) = w = -1 \times 10^5 \times (1 \times 8.31 \times T_f / (1.01 \times 10^5) - 1 \times 8.31 \times 413.15 / (8 \times 10^5))$$

A dimensão à esquerda tem que ser igual à dimensão à direita:

$$\text{à esq}^a: \text{mol} \times \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \text{K} = \text{J}$$

$$\text{à dt}^a: \text{Pa} \times \text{m}^3 = \text{J}$$

Com $T_f = 309.9 \text{ K}$, pode-se finalmente calcular ΔU e ΔH :

$$\Delta U = 1 \times 2.5 \times 8.31 \times (309.9 - 413.15) = -2145 \text{ J} = w$$

$$\Delta H = 1 \times 3.5 \times 8.31 \times (309.9 - 413.15) = -3003 \text{ J}$$

Notar que, como o processo é adiabático, o gás não troca calor com a vizinhança: $Q = 0$.

E como o gás realiza trabalho sobre a vizinhança, $w \neq 0$ (só se gás expandisse contra vácuo seria

$$w = 0, \text{ por } P_{\text{ext}} \text{ ser zero}).$$

Como

$$\Delta U = Q + w$$

$$\text{então } \Delta U \neq 0$$

Como U de um gás perfeito só depende de T, isso significa que as temperaturas inicial e final não podem ser as mesmas.

Neste caso particular, porque o gás realizou w sobre o exterior e sua U diminuiu, tem que ser

$$T_{\text{final}} < T_{\text{inicial}}$$