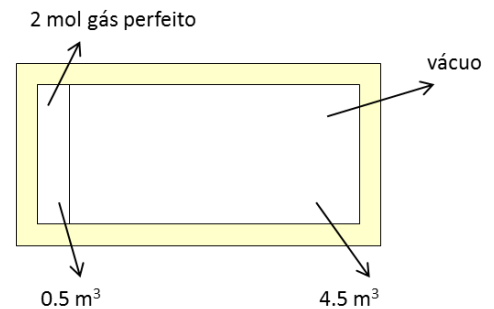


$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} = 1.01 \text{ bar}$ $1 \text{ MPa} = 10 \text{ bar}$
 $H = U + PV$ $pV^\gamma = \text{cte. (gás perfeito, processo adiabático reversível, } C_p \text{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

5. Um recipiente de 0.5 m^3 contém 2 mol de um gás perfeito a 300 K. Imagine que o gás sofre uma expansão até ocupar um volume total de 5.0 m^3 . a) Calcule ΔU , Q , W , ΔS e ΔS_{total} envolvidos na expansão, na situação em que a mesma é realizada reversivelmente a T constante. b) Calcule os valores de ΔU , Q , W , ΔS e ΔS_{total} quando o gás vai do mesmo estado inicial ao mesmo estado final irreversivelmente, da forma lustrada na figura. Neste caso, o gás expande por remoção súbita de uma parede móvel que o separa de um recipiente de 4.5 m^3 sob vácuo.



a) Processo reversível.

$$\Delta U = Q + w$$

$$\Delta U = 0$$

T é constante e U do gás perfeito só depende de T .

$$Q = -w$$

$$dw = -\int p_{\text{ext}} dV = -\int p dV$$

Num processo reversível, P e P_{ext} só diferem de dP de modo a que processo possa ser revertido a cada instante. Temos que equilibrar as pressões à esquerda e à direita, e depois ir aliviando a pressão do lado direito, de modo a que o gás vá expandindo até ocupar todo o volume disponível.

$$dw = -\int p dV = -\int (nRT/V) dV = -nRT \int (1/V) dV$$

Utilizar equação dos gases perfeitos e retirar T cte. para fora do integral.

$$w = -nRT \int (1/V) dV = -2 \times 8.31 \times 300 \times \ln(5.0/0.5) = -11480 \text{ J}$$

$$Q = -w = 11480 \text{ J}$$

$$\Delta S = \int dS = \int (dq_{\text{rev}}/T) = (1/T) \times \int dq_{\text{rev}} = Q_{\text{rev}}/T = 11480/300 = 38.3 \text{ J K}^{-1}$$

T é constante e sai para fora do integral.

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{viz}}$$

Vizinhança fornece calor ao sistema a T constante. Q_{viz} tem sinal contrário ao de Q (Q refere-se ao sistema).

$$\Delta S_{\text{viz}} = (Q_{\text{viz}}/T) = -Q/T = -11480/300 = -38.3 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{viz}} = 38.3 - 38.3 = 0$$

Os processos reversíveis não criam entropia. Logo, $\Delta S_{\text{total}} = 0$ num processo reversível.

Se o gás estivesse a ser comprimido, ΔS seria negativo mas estaria a ser compensado por um ΔS_{viz} positivo de modo a que o balanço fosse 0. Ou seja, ΔS negativo, só por si, não contraria a 2ª lei da Termodinâmica. É preciso olhar para a variação de entropia do sistema e da vizinhança (ΔS e ΔS_{viz}).

b) Processo irreversível.

$$\Delta U = 0 \quad (T_i = T_f)$$

$$\Delta U = Q + w$$

$$dw = -\int p_{\text{ext}} dV = 0 \quad (p_{\text{ext}} = 0; \text{ vácuo})$$

$$\Delta U = Q = w = 0$$

ΔS tem que ser o mesmo porque refere-se ao sistema que vai exactamente do mesmo estado inicial ao mesmo estado final do que no caso anterior. S é função de estado.

$$\Delta S = 38.3 \text{ J K}^{-1}$$

Mas como não há troca de calor com a vizinhança, $\Delta S_{\text{viz}} = 0$. Ou seja, $\Delta S_{\text{total}} = 38.3 \text{ J K}^{-1}$. Os processos irreversíveis criam entropia que, ao contrário da energia, não é conservada.

Resumo:

| | $\Delta U/\text{J}$ | Q/J | W/J | $\Delta S/\text{J K}^{-1}$ | Q_{viz}/J | $\Delta S_{\text{viz}}/\text{J K}^{-1}$ | $\Delta S_{\text{total}}/\text{J K}^{-1}$ |
|--------|---------------------|--------------|--------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|
| rev. | 0 | 11480 | -11480 | 38.3 | -11480 | -38.3 | 0 |
| Irrev. | 0 | 0 | 0 | 38.3 | 0 | 0 | 38.3 |

De novo vemos que os processos reversíveis absorvem mais calor e realizam mais trabalho do que os irreversíveis.

.....

Resoluções alternativas para a alínea a)

$$\Delta S = \int dS = \int (dq_{\text{rev}}/T) = -\int (dw/T) = \int (nRT/(TV)) dV = nR \int (1/V) dV = 2 \times 8.31 \times \ln(5.0/0.5) = 38.3 \text{ J K}^{-1}$$

Ainda, sabemos que podemos sempre utilizar as expressões que seguem para uma variação de entropia de um gás perfeito:

$$\Delta S = \int n (C_v/T) dT + n R \ln (V_f/V_i) = \int n (C_p/T) dT + n R \ln (p_i/p_f)$$

Utilizando a primeira expressão, vem:

$$\Delta S = \int n (C_v/T) dT + n R \ln (V_f/V_i) = 0 + n R \ln (V_f/V_i) = 2 \times 8.31 \times \ln(5.0/0.5) = 38.3 \text{ J K}^{-1}$$

O termo em T desaparece porque a temperatura é constante.