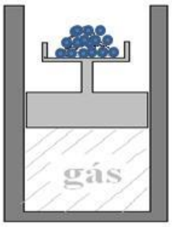
$R = 8.314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1} = 0.08314\ bar\ dm^3\ K^{-1}\ mol^{-1}$ 1 bar = 10^5 Pa 1 atm = 1.01 bar 1 MPa = 10 bar
H = U + PV pV^{γ} = cte. (gás perfeito, processo adiabático reversível, C_P e C_V constantes)

1. 1 mol de um gás perfeito, inicialmente a 25 °C e 1 bar, sofre uma expansão. No estado final, T = 25 °C e P = 0.5 bar.

a) Calcule o trabalho de expansão posto em jogo quando o processo se dá seguindo dois percursos diferentes: **a1)** processo reversível, a T constante; **a2)** processo irreversível, mediante alívio súbito da pressão exterior para 0.5 bar, seguida de expansão do gás contra essa pressão.

a1) Processo reversível, T constante.



Podemos imaginar o dispositivo ao lado, em que temos o gás a 25 °C e 1 bar, confinado num cilindro e sujeito à pressão exercida por um pistão com areia em cima.

Para que a expansão se dê reversivelmente, a pressão do sistema e a pressão exterior têm que ser essencialmente iguais (não podem diferir de mais do que uma quantidade infinitesimal, dP), de modo que, em qualquer momento, seja possível reverter o processo. Tal pode ser conseguido retirando a areia grão a grão.

Vamos utilizar expressão do trabalho de expansão (ou contracção; também denominado de trabalho pV):

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

Se $P_{ext} \approx P$, sendo P a pressão do gás, vem:

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

Porque temos gás perfeito, cuja equação de estado é

$pV = nRT$,

vem:

$dw_{pv} = - P_{ext}\ dV = - P\ dV = - (nRT/V)\ dV$

Ou:

$w_{pv} = - \int P_{ext}\ dV = - \int P\ dV = - \int (nRT/V)\ dV$

Dentro do integral, aparecem V e T. Mas porque nos dizem que T é constante, e só por essa razão, podemos tirar T para fora do integral:

$w_{pv} = - \int (nRT/V)\ dV = - nRT \int (1/V)\ dV = - nRT \ln (V_2 /V_1)$

em que V_2 e V_2 são o volume do sistema no final do processo e no seu início, respectivamente.

A T constante, V e P do gás perfeito são inversamente proporcionais, ou seja:

$V_2 /V_1 = P_1 /P_2$

Alternativamente, a proporcionalidade inversa entre P e V para gás perfeito a T constante traduz-se em:

$V_2 = 2\ V_1$

Vem então:

$w_{pv} = - nRT \ln (V_2 /V_1) = - nRT \ln (P_1 /P_2) = - 1 \times 8.31 \times 298.15 \times \ln (1/0.5) = - 1718\ J$

Ou:

$w_{pv} = - nRT \ln (V_2 /V_1) = - nRT \ln (2 V_1 /V_1) = - 1 \times 8.31 \times 298.15 \times \ln 2 = - 1718$ J

Utilizar T em K e R = 8.31 J K^{-1} mol^{-1}, para que a combinação de unidades esteja correcta e o resultado venha em J.

a2) Processo irreversível, com alívio súbito da pressão exterior para 0.5 bar e expansão do gás contra essa pressão.

Podemos imaginar o alívio súbito da pressão retirando areia de uma só vez, de modo que a pressão exterior seja fixada em 0.5 bar.

Vamos utilizar mesma expressão para w:

$w_{pv} = - \int P_{ext}\, dV$

Como P_{ext} é constante, vem:

$w_{pv} = - \int P_{ext}\, dV = - P_{ext} \int dV = - P_{ext}\ \Delta V = - 0.5\times10^5 \times (V_2 - V_1)$

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

$V_2 = nRT_2/P_2 = 1 \times 0.0831 \times 298.15/0.5 = 49.6\ dm^3$

Nesta expressão, utilizámos a constante R noutras unidades que combinam com P em bar e V em dm^3:

$R = 8.31\ J\ K^{-1}\ mol^{-1} = 0.0831\ bar\ dm^3\ K^{-1}\ mol^{-1}$

V_1 = metade de V_2, mais uma vez porque $T_1 = T_2$ e, nessas condições, V é inversamente proporcional a P. Logo,

$V_1 = V_2/2 = 24.8\ dm^3$

Vem então:

$w_{pv} = - 0.5 \times 10^5 \times (V_2 - V_1) = -0.5 \times 10^5 \times (49.6 - 24.8) \times 10^{-3} = - 1240$ J

Relembramos que:

1 bar = 10^5 Pa

O factor 10^{-3} permitiu passar de dm^3 a m^3.

Tiramos portanto menos proveito do processo irreversível do que do reversível.

Notar que, tratando-se de uma expansão, w em cada caso teria que ser negativo. Mas em valor absoluto, w_{rev} tinha que ser maior do que w_{irrev}.