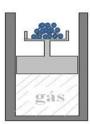
R = 8.314 J K⁻¹ mol⁻¹ = 0.08314 bar dm³ K⁻¹ mol⁻¹ 1 bar = 10^5 Pa 1 atm = 1.01 bar 1 MPa = 10^5 Bar H = U + PV pv = cte. (gás perfeito, processo adiabático reversível, C_P e C_V constantes)

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, removêssemos um monte de grãos de areia de modo a que o gás expandisse contra a atmosfera circundante.



Vamos tomar $P_{ext} = 1$ atm = 1.01 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:

 $T_i = 140 + 273.15 = 413.15 K$

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

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

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

$$\Delta U = Q + w$$

Q = 0 (processo adiabático)

 $\Delta U = w$

Vamos utilizar a expressão do trabalho de expansão:

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

Como P_{ext} é constante, vem:

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

em que P vem em Pa e ΔV em m³, cujo produto dá J.

$$V_f = nRT_f/P_f = 1 \times 0.0831 \times T_f/1.01$$
 (em dm³)

$$V_i = nRT_i/P_i = 1 \times 0.0831 \times 413.15/8$$
 (em dm³)

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:

$$V_f = nRT_f/P_f = 1 \times 8.31 \times T_f/(1.01 \times 10^5)$$
 (em m³)

$$V_i = nRT_i/P_i = 1 \times 8.31 \times 413.15/(8 \times 10^5)$$
 (em m³)

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:

à esq a : mol x J K $^{-1}$ mol $^{-1}$ x K = J

à dt^a : Pa x $m^3 = J$

Com T_f = 309.9 K, pode-se finalmente calcular ΔU e ΔH :

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

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

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

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

Como

$$\Delta U = Q + w$$

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

 $T_{final} < T_{inicial}$