

Processos Reversíveis e Irreversíveis

Queria aproveitar esta oportunidade para discutir um pouco melhor o que é um processo reversível e como se faz o cálculo da variação de algumas funções termodinâmicas de estado em processos reversíveis e irreversíveis. Vamos começar discutindo em mais detalhes a definição de processo reversível.

Uma maneira de definir um processo reversível é considerar que é um processo em que há um estado de quase equilíbrio entre sistema e vizinhança ao longo de todo o caminho que leva do estado inicial ao estado final, ou seja, em qualquer momento, o afastamento do estado de equilíbrio é apenas infinitesimal. Outra maneira de definir é como um processo em que, uma vez que tenha sido completado, é possível retornar ao estado inicial sem que haja alterações no estado tanto do sistema quanto da vizinhança.

Vamos ilustrar esta definição usando o exemplo de um sistema constituído por um gás encerrado em um cilindro equipado com um êmbolo. Vamos considerar primeiro o caso em que o gás está em pressão elevada, contido pelo êmbolo, que está travado por um pino, mostrado na Figura 1.

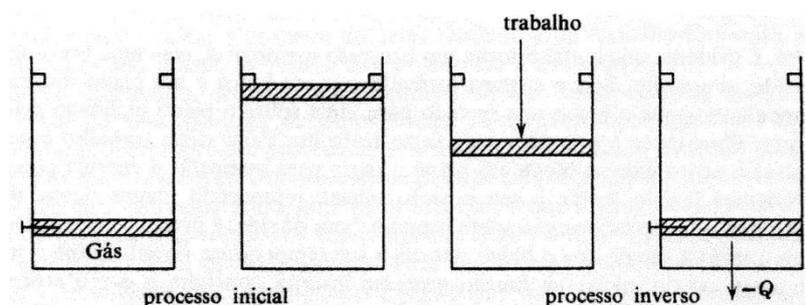


Figura 1 - Exemplo de processo irreversível

Quando o pino é removido, o êmbolo sobe devido à expansão do gás, até alcançar os limitadores no topo do cilindro (se a pressão inicial for suficientemente alta). O sistema realizou trabalho sobre a vizinhança, já que o pistão se elevou. Para retornar o sistema ao seu estado inicial, será preciso aplicar uma força sobre o êmbolo, de forma a comprimir o gás até que o pino possa ser recolocado. Contudo, a pressão exercida sobre o êmbolo será maior na compressão do que foi na expansão, logo o trabalho que deve ser fornecido ao gás no processo de retorno será maior que o obtido na expansão inicial. Além disso, será preciso retirar calor do sistema, para que sua energia interna retorne ao valor inicial. Assim, o sistema retornou ao seu estado original, mas a vizinhança teve seu estado alterado, pois foi preciso fornecer trabalho para descer o êmbolo e também receber calor cedido pelo sistema. O processo inicial é, portanto classificado como **irreversível**, pois não pode ser revertido sem causar alterações no estado da vizinhança.

Vamos agora visualizar um experimento diferente, em que o gás comprimido é inicialmente mantido no lugar por um êmbolo lastreado por um grande número de pequenos pesos empilhados, como na Figura 2. Se os pesos forem retirados um de cada vez, fazendo-os deslizar horizontalmente para suportes colocados nas alturas adequadas, o êmbolo vai se elevar em incrementos, realizando trabalho devido ao levantamento dos pesos que ainda permanecem sobre o êmbolo. Se o experimento for feito com um número cada vez maior de pesos de massa individual mais reduzida, vamos nos aproximar progressivamente de um processo que pode ser revertido, pois, durante o processo inverso, a cada nível do êmbolo, haverá um pequeno peso que está exatamente no nível da plataforma e, portanto, pode ser colocado sobre esta sem que seja necessário transferir energia adicional na forma de trabalho. No limite, com pesos de massa infinitesimal, o processo

inverso pode ser realizado de forma que tanto o sistema quanto a vizinhança retornam exatamente ao mesmo estado em que estavam inicialmente. Tal processo é classificado como **reversível**. Podemos observar que, neste experimento, sistema e vizinhança estão em estado de quase equilíbrio o tempo todo. Quando um peso de massa dm é removido, o êmbolo sobe uma distância dx , retornando ao equilíbrio. Assim, o afastamento do equilíbrio é sempre apenas infinitesimal, ao longo de todo o processo.

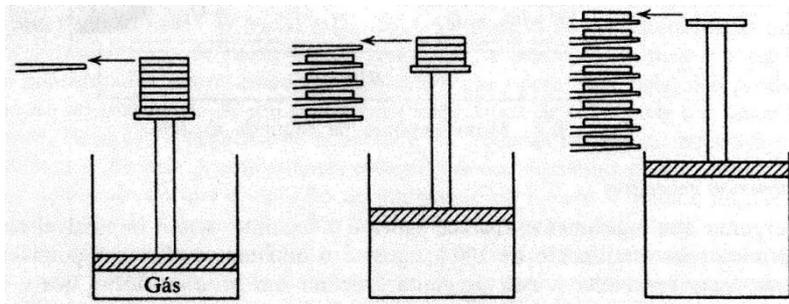


Figura 2 - Exemplo de processo muito próximo do reversível

O processo reversível é, na realidade, uma idealização. Na prática, não conseguimos realizar um processo perfeitamente, reversível, por várias razões. No caso acima, em um equipamento real haveria dissipação de energia por atrito entre as partes móveis, por exemplo. Além disso, o número de pesos de massa dm teria que ser extremamente elevado, levando a um tempo quase infinito para a realização do experimento. Apesar de serem idealizados, os processos reversíveis são um importante objeto de estudo, pois representam uma referência no cálculo de várias funções termodinâmicas (como a entropia, por exemplo, discutida em aulas anteriores).

Vamos ilustrar com exemplos o cálculo da variação de diversas funções de estado em processos reversíveis e irreversíveis.

O primeiro caso vai ser uma **expansão isotérmica** de um gás ideal contra uma pressão externa constante. Neste caso, o processo é **irreversível**, pois sistema e vizinhança estão afastados do equilíbrio ao longo de todo o desenrolar do processo (a diferença de pressão entre sistema e vizinhança está longe de ser infinitesimal, por exemplo). O equilíbrio mecânico é alcançado apenas no final, quando a expansão se completa, ou seja, quando a pressão do sistema se iguala à pressão externa que se opunha à expansão.

Exemplo: Um mol de gás ideal, inicialmente a 300 K e 10 atm, expande-se isotermicamente contra uma pressão externa constante de 2 atm, até atingir esta pressão. Calcular Q , W , ΔU , ΔH e ΔS para este processo.

Solução: Como o gás é ideal e a temperatura é constante, já sabemos que $\Delta U = 0$, pois, em gases ideais, a energia interna é função apenas da temperatura.

O trabalho é calculado pela expressão $W = -P_{\text{ext}} \cdot \Delta V$, e o calor, pela 1ª Lei da Termodinâmica, é: $Q = -W$.

A variação de entalpia é calculada a partir da definição desta grandeza, $H = U + PV$, e do fato que, em uma transformação isotérmica de um gás ideal, $\Delta U = 0$ e $PV = \text{constante}$, logo $\Delta(PV) = 0$. Assim, $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = 0$.

Para o cálculo da variação de entropia, como esta grandeza está associada à troca de energia na forma de calor em um processo reversível, e o processo estudado é irreversível, teremos que imaginar um processo reversível que vá do mesmo estado inicial ao mesmo estado final que o processo real.

Os cálculos de ΔS serão feitos a partir deste processo idealizado (entropia é função de estado, logo ΔS será o mesmo para qualquer processo entre os mesmos estados inicial e final).

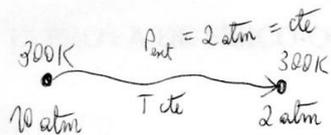
No cálculo de ΔS através do processo idealizado, a pressão externa que se opõe à expansão (P_{ex}) e a pressão do sistema (P , igual a nRT/V , pois o gás é ideal) são consideradas idênticas, pois sistema e vizinhança estão em quase equilíbrio ao longo de todo o processo, quando este é reversível.

No processo isotérmico reversível “inventado”, $dU = 0$ (pois $T = cte$), logo $dQ_{rev} = -dW = P_{ext} \cdot dV = PdV$ (processo é reversível, logo $P_{ext} = P$). Como o gás é ideal, $dQ_{rev}/T = (nR/V)dV$. Integrando, calcula-se ΔS .

No cálculo do ΔS_{viz} , no entanto, utiliza-se o calor transferido pelo sistema no processo real. Assim, $\Delta S_{viz} = Q_{viz}/T = -Q/T$.

$\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{viz}$, que será positivo, como era de se esperar no caso de um processo irreversível.

Os cálculos numéricos encontram-se na página seguinte.



Gás ideal: $PV = nRT$
 $\hookrightarrow U = U(T)$

Se $U = U(T)$ e $T = \text{cte} \Rightarrow \Delta U = 0 //$

$\Delta U = Q + W = 0 \therefore Q = -W$

$dW = -P_{\text{ext}} dV$ $\therefore W = -\int_i^f P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \Delta V$

$V_i = \frac{nRT}{P_i} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,0821 (\text{atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 300 \text{ K}}{10 \text{ atm}} = 2,46 \text{ L}$

$V_f = \frac{nRT}{P_f} = \frac{1 \cdot 0,0821 \cdot 300}{2} = 12,3 \text{ L}$

$W = -P_{\text{ext}} \Delta V = -2 \text{ atm} (12,3 - 2,46) \text{ L} \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{L}} \cdot 101325 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}} \quad [\text{J}]$

$W = -1994 \text{ J} //$

$Q = -W = +1994 \text{ J} //$

$H = U + PV$

$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \rightarrow$ Gás ideal; $T \text{ cte} \Rightarrow PV = \text{cte} \therefore \Delta(PV) = 0$

$\Delta H = 0 + 0 \therefore \Delta H = 0 //$

$dS = \frac{dq_{\text{REV}}}{T} \rightarrow$ Processo reversível entre os mesmos estados inicial e final; $P = P_{\text{ext}}$
 $\Delta U = 0 = Q + W \therefore Q_{\text{REV}} = -W$

$dW = -P_{\text{ext}} dV = -P dV = -\frac{nRT}{V} dV$

$W = -\int_i^f \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_i^f \frac{dV}{V} = -nRT [\ln V]_{V_i}^{V_f} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$

$-W = Q_{\text{REV}} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 300 \text{ K} \ln \frac{12,3}{2,46} = 4014 \text{ J}$

$\Delta S = \frac{Q_{\text{REV}}}{T} = \frac{4014 \text{ J}}{300 \text{ K}} \therefore \Delta S = 13,4 \text{ J/K} //$

$\Delta S_{\text{unq}} = \frac{Q_{\text{unq}}}{T} = -\frac{Q}{T} \rightarrow$ calor transferido pelo processo real

$\Delta S_{\text{unq}} = -\frac{1994 \text{ J}}{300 \text{ K}} = -6,65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} //$

$\Delta S_{\text{TOTAL}} = \Delta S + \Delta S_{\text{unq}} = 13,4 - 6,65 = 6,75 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} //$

Agora vamos analisar uma **expansão isotérmica reversível**.

Exemplo: Uma amostra de 1,00 mol de gás ideal monoatômico, inicialmente a 27°C e 1,00 atm, se expande isotérmica e reversivelmente até atingir a pressão de 0,50 atm. Determinar os valores de Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔS_{viz} e ΔS_{tot} . Considerar $C_{V,m} = 3R/2$.

Solução: Como o gás é ideal e a temperatura é constante, já sabemos que $\Delta U = 0$, pois, em gases ideais, a energia interna é função apenas da temperatura.

Pela 1ª Lei da Termodinâmica, $Q = -W$.

Como o processo é reversível, $P_{\text{ext}} = P$ (pressão externa e do sistema são iguais, pois sistema e vizinhança estão em equilíbrio ao longo de todo o processo), logo, $dW = -P_{\text{ext}} \cdot dV = -PdV = -(nRT/V)dV$. Integrando, calcula-se W e, conseqüentemente, Q .

A variação de entalpia é calculada a partir da definição desta grandeza, $H = U + PV$, e do fato que, em uma transformação isotérmica de um gás ideal, $\Delta U = 0$ e $PV = \text{constante}$, logo $\Delta(PV) = 0$. Assim, $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = 0$.

Como T é cte, $dU = 0$, logo $dQ = -dW = P_{\text{ext}} \cdot dV = PdV$ (processo reversível, logo $P_{\text{ext}} = P$). Como o gás é ideal, $dQ_{\text{rev}}/T = (nR/V)dV$. Integrando, calcula-se ΔS .

Como Q_{viz} tem o mesmo valor de Q , mas com sinal inverso, $\Delta S_{\text{viz}} = -\Delta S$.

Assim, $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{viz}} = 0$, como era de se esperar para um processo reversível.

Os cálculos numéricos encontram-se na página seguinte.

Expansão reversível

$$T_i = 27^\circ\text{C} = 300\text{K}; P_i = 1,00\text{ atm}$$

$$P_f = 0,50\text{ atm}$$

$$\left. \begin{array}{l} T \text{ cte} \\ \text{Gás ideal} \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta U = 0 //$$

$$\Delta U = 0 = Q + W \therefore Q = -W = \int P dV = \int \frac{nRT}{V} dV$$

$$Q = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right); P_i V_i = P_f V_f \therefore \frac{V_f}{V_i} = \frac{P_i}{P_f}$$

$$Q = -W = nRT \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right) = 1,00\text{ mol} \times 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 300\text{K} \cdot \ln\left(\frac{1,00}{0,50}\right) = 1728,8\text{J}$$

$$Q = 1,73\text{ kJ} \therefore W = -1,73\text{ kJ} //$$

$$H = U + PV \therefore \Delta H = \underbrace{\Delta U}_{=0} + \underbrace{\Delta(PV)}_{=0 \text{ (T cte) (gás ideal)}} \therefore \Delta H = 0 //$$

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nR \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right) = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S = \frac{1728,8\text{J}}{300\text{K}} \therefore \Delta S = 5,76\text{ J}\cdot\text{K}^{-1} //$$

$$Q_{\text{rev}} = -Q_{\text{run}} \therefore \Delta S_{\text{rev}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = -\Delta S$$

$$\Delta S_{\text{rev}} = -5,76\text{ J}\cdot\text{K}^{-1} //$$

$$\Delta S_{\text{TOTAL}} = \Delta S + \Delta S_{\text{rev}} = 0 //$$

Agora vamos analisar uma **expansão adiabática irreversível**.

Exemplo: Uma amostra de 1,00 mol de gás ideal monoatômico, inicialmente a 27°C e 1,00 atm, se expande adiabaticamente contra uma pressão externa constante de 0,50 atm. Determinar os valores de Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔS_{viz} e ΔS_{tot} . Considerar $C_{V,m} = 3R/2$.

Solução: Como o processo é adiabático, não há transferência de energia na forma de calor entre sistema e vizinhança, logo $Q = 0$ e, pela 1ª Lei da Termodinâmica, $\Delta U = W$.

Como a expansão é contra uma pressão externa (P_{ext}) constante, $W = -P_{\text{ext}}\Delta V$.

Para calcular ΔU , podemos decompor o processo em duas etapas, uma a temperatura constante e outra a volume constante.

No trecho a T cte, $\Delta U = 0$ (gás é ideal).

No trecho a V cte, $\Delta U = C_V\Delta T$.

Fazendo $\Delta U = W$, há duas incógnitas, a temperatura final (T_f) e o volume final (V_f) do sistema. Fazendo $V_f = RT_f/P_f$, a equação pode ser resolvida para calcular T_f . Com o valor de T_f , calcula-se ΔU e W .

ΔH é calculado a partir da definição de entalpia e do fato de $\Delta(PV) = nR\Delta T$, pois o gás é ideal ($PV = nRT$) e o processo é isotérmico [$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = nR\Delta T$].

Como o processo é adiabático, não há transferência de energia na forma de calor para a vizinhança, logo $\Delta S_{\text{viz}} = 0$.

Para o cálculo da variação de entropia, como discutido anteriormente no caso de um processo irreversível, teremos que imaginar um processo reversível que vá do mesmo estado inicial ao mesmo estado final que o processo real. Os cálculos de ΔS serão feitos a partir deste processo idealizado.

Neste caso, também podemos dividir o processo em duas etapas, ambas reversíveis, uma a temperatura constante e outra a volume constante.

No trecho a T cte, $dU = 0$, logo $dQ = -dW = P_{\text{ext}}dV = PdV$ (processo reversível, logo $P_{\text{ext}} = P$). Como o gás é ideal, $dQ_{\text{rev}}/T = (nR/V)dV$. Integrando, calcula-se ΔS para este trecho.

No trecho a V cte, $dQ = dU = C_VdT$. Assim, $dQ_{\text{rev}}/T = C_V(dT/T)$. Integrando, calcula-se ΔS para este trecho.

Os cálculos numéricos encontram-se nas páginas seguintes.

Gás perfeito monoatômico - $C_{v,m} = 3R/2$

$$P_i = 1,00 \text{ atm}$$

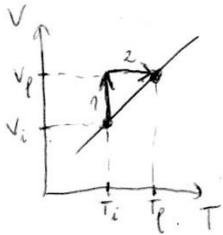
$$T_i = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$$

$$P_{\text{ext}} = 0,50 \text{ atm} = \text{cte}$$

Expansão adiabática

$$\hookrightarrow a = 0 //$$

$$dU = dQ + dW \quad \therefore \quad dU = dW = -P_{\text{ext}} dV$$



$$\left. \begin{array}{l} \textcircled{1} T \text{ cte: gás ideal} \Rightarrow dU_1 = 0 \\ \textcircled{2} V \text{ cte: } dU_2 = C_v dT \end{array} \right\} dU = dU_1 + dU_2 = C_v dT$$

$$C_v dT = -P_{\text{ext}} dV \quad \therefore \quad \int_{T_i}^{T_f} C_v dT = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV$$

$$C_v \text{ e } P_{\text{ext}} \text{ cte} \Rightarrow C_v (T_f - T_i) = -P_{\text{ext}} (V_f - V_i)$$

$$\frac{3}{2} R (T_f - T_i) = -0,50 \text{ atm} \left(\frac{RT_f}{P_f} - \frac{RT_i}{P_i} \right)$$

$$1,5 (T_f - T_i) = -T_f + 0,5 T_i \quad \therefore \quad 1,5 T_f - 1,5 T_i = -T_f + 0,5 T_i$$

$$2,5 T_f = 2,0 T_i$$

$$T_f = \frac{2,0}{2,5} T_i \quad \therefore \quad T_f = 240 \text{ K}$$

$$W = \Delta U = C_v \Delta T = \frac{3}{2} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot (240 - 300) \text{ K} = -748,3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} //$$

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(mRT) = \Delta U + mR \Delta T$$

$$\Delta H = -748,3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} + 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot (240 - 300) \text{ K} \quad \therefore \quad \Delta H = -1247,1 \frac{\text{J}}{\text{mol}} //$$

$$dS_{\text{viz}} = \frac{dQ_{\text{viz}}}{T} = -\frac{dQ}{T} = 0 \quad \therefore \quad \Delta S_{\text{viz}} = 0 //$$

$$\Delta S_{\text{TOTAL}} = \Delta S_{\text{viz}} + \Delta S \quad \therefore \quad \Delta S_{\text{TOTAL}} = \Delta S$$

$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$ \rightarrow É um processo reversível indo do mesmo estado inicial
ao mesmo estado final do processo real

① Tcte : $dU = dq + dW = 0 \therefore -dW = dq = P_{ext} dV = P dV = \frac{nRT}{V} dV$

$$\Delta S_1 = \int \frac{dq_{rev}}{T} = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

② Vcte : $dU = dq + dW \therefore dq = dU = C_v dT$

$$\Delta S_2 = \int \frac{dq_{rev}}{T} = C_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + C_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

$$\Delta S = \frac{8,314 \text{ J}}{\text{mol.K}} \ln\left(\frac{39,4}{24,6}\right) + \frac{3}{2} \cdot \frac{8,314 \text{ J}}{\text{mol.K}} \ln\left(\frac{240}{300}\right)$$

$$\Delta S = 1,13 \text{ J/mol.K} //$$

$$V_f = \frac{nRT_f}{P_f} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 0,0821 (\text{atm.L/mol.K}) \cdot 240 \text{ K}}{0,50 \text{ atm}} = 39,4 \text{ L}$$

$$V_i = \frac{nRT_i}{P_i} = \frac{1 \cdot 0,0821 \cdot 300}{1} = 24,6 \text{ L}$$

Considerando o caso de uma **expansão adiabática reversível**.

Exemplo: Uma amostra de 1,00 mol de gás ideal monoatômico, inicialmente a 27°C e 1,00 atm, se expande adiabática e reversivelmente até atingir a pressão de 0,50 atm. Determinar os valores de Q, W, ΔU , ΔH , ΔS , ΔS_{viz} e ΔS_{tot} . Considerar $C_{V,m} = 3R/2$.

Solução: Como o processo é adiabático, não há transferência de energia na forma de calor entre sistema e vizinhança, logo $Q = 0$ e, pela 1ª Lei da Termodinâmica, $\Delta U = W$.

No caso de gases ideais que sofrem processos adiabáticos reversíveis, há duas expressões que podem ser úteis:

$$PV^\gamma = \text{cte}, \text{ onde } \gamma = C_{P,m}/C_{V,m} \quad \text{e} \quad VT^c = \text{cte}, \text{ onde } c = C_{V,m}/R$$

Usando estas expressões, podemos calcular o volume e a temperatura do sistema no estado final.

Para calcular ΔU , podemos decompor o processo em duas etapas, uma a temperatura constante e outra a volume constante.

No trecho a T cte, $\Delta U = 0$ (gás é ideal).

No trecho a V cte, $\Delta U = C_{V,m}\Delta T$. Como ΔT já é conhecido, basta fazer o cálculo numérico.

ΔH é calculado a partir da definição de entalpia e do fato de $\Delta(PV) = nR\Delta T$, pois o gás é ideal ($PV = nRT$) e o processo é isotérmico [$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = nR\Delta T$].

Como o processo é adiabático, não há transferência de energia na forma de calor. Como o processo é reversível, temos $Q_{\text{rev}} = 0$ e, conseqüentemente, $\Delta S = 0$.

Como o processo é adiabático, não há transferência de energia na forma de calor para a vizinhança, logo $Q_{\text{viz}} = 0$ e, conseqüentemente, $\Delta S_{\text{viz}} = 0$.

Conseqüentemente, $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{viz}} = 0$. O resultado era esperado, uma vez que o processo é reversível.

Os cálculos numéricos encontram-se na página seguinte.

Expansião reversível

Gás ideal

Adiabática $\Rightarrow Q = 0$

$$T_i = 27^\circ\text{C} = 300\text{K}; P_i = 1,00\text{ atm}$$

$$C_{v,m} = 3R/2$$

$$P_f = 0,50\text{ atm}$$

$$C_{p,m} = C_{v,m} + R$$

$$\Delta U = Q + W \therefore \Delta U = W$$

$$V_i = \frac{nRT_i}{P_i} = \frac{1,00\text{ mol} \times 0,0821\text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 300\text{K}}{1,00\text{ atm}} = 24,6\text{ L}$$

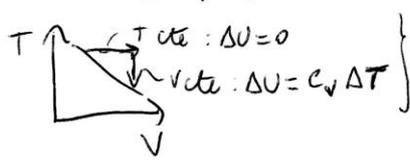
Proc. adiabático reversível } $V_i T_i^c = V_f T_f^c$ e $P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$
Gás ideal

$$V_f = \left(\frac{P_i}{P_f}\right)^{1/\gamma} \cdot V_i \quad ; \quad \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} = \frac{(3R/2) + R}{3R/2} = \frac{5R/2}{3R/2} = \frac{5}{3}$$

$$V_f = \left(\frac{1,00}{0,50}\right)^{3/5} \cdot 24,6 = 37,3\text{ L}$$

$$T_f = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{1/c} T_i \quad ; \quad c = \frac{C_{v,m}}{R} = \frac{3R/2}{R} = 3/2$$

$$T_f = \left(\frac{24,6}{37,3}\right)^{2/3} \cdot 300 = 227,3\text{ K} \approx 227\text{ K}$$



$$\left. \begin{array}{l} \Delta U = n \cdot C_{v,m} \cdot \Delta T = 1,00\text{ mol} \times \frac{3}{2} \cdot 8,314\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot (227-300)\text{K} \\ \Delta U = W = -910\text{ J} \end{array} \right\}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + nR\Delta T$$

$$\Delta H = -910\text{ J} + 1,00\text{ mol} \times 8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot (227-300)\text{K} = -1516,9\text{ J}$$

$$\Delta H = -1,52\text{ kJ}$$

$$Q_{\text{rev}} = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$$

$$Q_{\text{rev}} = -Q \Rightarrow \Delta S_{\text{rev}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{TOTAL}} = \Delta S + \Delta S_{\text{rev}} = 0$$

Outro caso importante é o do **Ciclo de Carnot** (Figura 3), constituído por quatro processos reversíveis sucessivos:

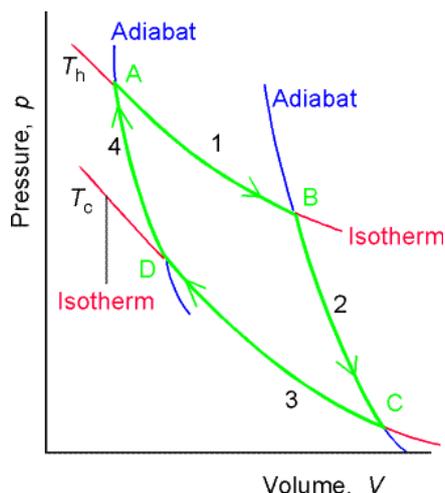


Figura 3 - Estrutura básica de um Ciclo de Carnot

1. Expansão isotérmica reversível de A até B, à temperatura T_h ;
2. Expansão adiabática reversível de B até C. A temperatura cai de T_h até T_c ;
3. Compressão isotérmica reversível de C até D, à temperatura T_c ;
4. Compressão adiabática reversível de D até A.

Vamos ilustrar os cálculos das variações de diversas funções em um ciclo deste tipo com um exemplo numérico.

Exemplo: O fluido operante de um ciclo de Carnot é 1,00 mol de um gás ideal monoatômico ($C_{V,m} = 3R/2$), no estado inicial de 10,0 atm e 600 K. O gás se expande isotermicamente até a pressão de 1 atm (processo 1) e depois adiabaticamente até a temperatura de 300 K (processo 2). Esta expansão é seguida por uma compressão isotérmica (processo 3) e depois por uma compressão adiabática (processo 4), até ser atingido novamente o estado inicial. Todos os processos são reversíveis. Calcule os valores de Q , W , ΔU , ΔH , ΔS , ΔS_{viz} e ΔS_{tot} em cada processo e no ciclo todo.

Solução: Os cálculos numéricos encontram-se nas páginas seguintes.

Ciclo de CARNOT \rightarrow 1,00 mol gás ideal ; $C_{v,m} = 3R/2$; $P_i = 10,0 \text{ atm}$
 $T_i = 600 \text{ K}$

Processo 1: expansão isotérmica até $P = 1,00 \text{ atm}$

$$T = \text{cte} \left. \begin{array}{l} \Rightarrow \Delta U = 0 = Q + W \therefore Q = -W \\ H = U + PV \therefore \Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} = 0, \text{ pois } PV = \text{cte} \\ \Delta U = 0 // \\ \Delta H = 0 // \end{array}$$

$$dW = -P dV \therefore W = -\int P dV = -\int \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \stackrel{\textcircled{*}}{=} nRT \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$$

$$\left(\textcircled{*} P_i V_i = P_f V_f \therefore \frac{V_f}{V_i} = \frac{P_i}{P_f} \right)$$

$$W = 1,00 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 600 \text{ K} \cdot \ln\left(\frac{10,0}{1,00}\right) \therefore W = -11486 \text{ J} = -11,5 \text{ kJ} //$$

$$Q = +11,5 \text{ kJ} //$$

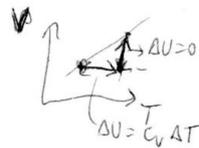
$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \therefore \Delta S = +nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

$$\Delta S = -1,00 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \ln\left(\frac{1,00}{10,0}\right) = +19,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} //$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = -\Delta S = -19,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} // \Rightarrow \Delta S_{\text{TOT}} = 0 //$$

Processo 2: expansão adiabática até $T_f = 300 \text{ K}$

$$Q = 0 // \therefore \Delta U = W$$



$$\Delta U = C_v \Delta T = \frac{3}{2} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (300 - 600) \text{ K} \therefore \Delta U = -3741 \text{ J} = -3,74 \text{ kJ} //$$

$$W = -3,74 \text{ kJ} //$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR \Delta T$$

$$\Delta H = -3741 \text{ J} + 1,00 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (300 - 600) \text{ K} = -6235 \text{ J} \therefore \Delta H = -6,23 \text{ kJ} //$$

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta S = 0 // \text{ e } \Delta S_{\text{univ}} = 0 // \Rightarrow \Delta S_{\text{TOT}} = 0 //$$

$$\frac{P_f}{P_i} = \left(\frac{T_f}{T_i}\right)^{\gamma c}$$

$$\gamma c = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}} \cdot \frac{C_{v,m}}{R} = \frac{C_{p,m}}{R} = \frac{5R/2}{R} = 2,5$$

$$P_f = 1,00 \text{ atm} \cdot \left(\frac{300}{600}\right)^{2,5} = 0,177 \text{ atm}$$

Process 3 : Compressão isotérmica ($T = 300\text{K}$)

$$\Delta U = 0 // \Rightarrow Q = -W$$

$$\Delta H = 0 //$$

$$W = nRT \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = 1,00 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \overset{300\text{K}}{\text{K}} \cdot \ln\left(\frac{1,77}{0,177}\right) = 5743 \text{ J} \therefore W = 5,74 \text{ kJ} //$$
$$Q = -5,74 \text{ kJ} //$$

$$\Delta S = -nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) = -1,00 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \ln\left(\frac{1,77}{0,177}\right) = -99,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = -99,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} // \Rightarrow \Delta S_{\text{univ}} = +99,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} // \text{ e } \Delta S_{\text{TOT}} = 0 //$$

Process 4 : Compressão adiabática até voltar ao estado inicial

$$\downarrow \\ Q = 0 // \therefore \Delta U = W$$

$$\Delta U = C_v \Delta T = \frac{3}{2} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (600 - 300) \text{K} = 3741 \text{ J} \therefore \Delta U = 3,74 \text{ kJ} //$$
$$W = 3,74 \text{ kJ} //$$

$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T = 3741 \text{ J} + 1,00 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (600 - 300) \text{K} = 6235 \text{ J}$$

$$\Delta H = 6,23 \text{ kJ} //$$

$$\Delta S = 0 // \Rightarrow \Delta S_{\text{univ}} = 0 // \text{ e } \Delta S_{\text{TOT}} = 0 //$$

CICLO:

$$\Delta U = \Delta H = \Delta S = 0 = \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{TOT}}$$

\downarrow \downarrow \downarrow \downarrow \downarrow
(-3,74+3,74) (-6,23+6,23) (+99,1-99,1)

$$Q = +11,5 - 5,74 = +5,76 \text{ kJ}$$

$$W = -11,5 + 3,74 - 3,74 + 5,74 = -5,76 \text{ kJ}$$

$$\left. \begin{array}{l} Q = +5,76 \text{ kJ} \\ W = -5,76 \text{ kJ} \end{array} \right\} Q + W = 0 \text{ (o.k.)}$$

Inicio: $P = 10 \text{ atm}$
 $T = 600 \text{ K}$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 0,0821 \times 600}{10} = 4,926 \text{ L}$$

exp. isoterma

$P = 1 \text{ atm}$
 $T = 600 \text{ K}$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 0,0821 \times 600}{1} = 49,26 \text{ L}$$

comp. adiabática

$P = ?$
 $T = 300 \text{ K}$

$$P_f = P_i \left(\frac{T_f}{T_i} \right)^{\gamma} = 1 \left(\frac{300}{600} \right)^{2,5} = 0,177 \text{ atm}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 0,0821 \times 300}{0,177} = 139,95 \text{ L}$$

comp. isot.

$T = 300 \text{ K}$

$$PV = \text{cte} \therefore 0,177 \cdot 139,95 = 1,77 \cdot V \therefore V = 13,995 \text{ L}$$

$$P_f = 10 = P_i \left(\frac{600}{300} \right)^{2,5} \therefore P_i = 1,77 \text{ atm}$$

comp. adiabática

$P = 10 \text{ atm}$
 $T = 600 \text{ K}$
 $V = 4,926 \text{ L}$

