

Observação: Todos os itens das questões devem apresentar solução. Os que apresentarem apenas as respostas NÃO serão corrigidos.

DURAÇÃO: 10:30h as 12:30h

Recomendações:

- 1) Resolver as questões da prova num papel ou caderno não esquecendo de colocar seu nome.
- 2) Ao final de cada questão fazer o UPLOAD do arquivo, SALVAR e ENVIAR.
- 3) Colocar seu nome no arquivo indicando a provinha e a questão. Exemplo: NomeSobrenomePi4Q1 para a questão 1, NomeSobrenomePi4Q2 para questão 2, etc.
- 4) Caso tenha problemas com o Moodle, me envie as questões resolvidas por email: kaline@if.usp.br. Recomendo fortemente que evite fotografar a prova. Solicito que instale um app de escaneamento de documentos, como o Cam Scanner, que é gratuito e faz um bom serviço, além de permitir agrupar vários escaneamentos em um único arquivo pdf. Isso evita o envio de vários arquivos representando uma única prova.

Constantes: $R = 8,3 \text{ J/mol.K} = 0,083 \text{ atm.L/mol.K}$; $k = 1,3 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}$; $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$

Conversões: $1 \text{ atm} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$; $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$; $1 \text{ atm.L} = 100 \text{ J}$, $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$; $T_C = (5/9)(T_F - 32)$; $T_C = T - 273$

Dados: $c_{\text{etano}} = 1,80 \text{ kJ/K.kg}$;

Formulário: $dQ = L dm$; $dQ = C dT$; $C = n c$ ou $C = m c$; $dW = P dV$; $dU = dQ - dW$; $dS = dQ_{\text{rev}}/T$; $\alpha = (1/L) dL/dT$;
 $\beta = (1/V) dV/dT$; $I = dQ/dt = -k A dT/dx$; $P = e A \sigma T^4$;

Questão

1) Um recipiente com 1,80 mol de etano (C_2H_6) está com um temperatura de 27°C e inicialmente com um volume de 2L. Este gás realiza uma expansão isotérmica muito lentamente (processo quase-estático) até atingir o volume de 6L.

Considere o modelo de gás ideal usando a equação de estado $PV=nRT$. Neste modelo as interações entre as moléculas são desprezadas e a variação de energia interna é expressa por $dU = n c_v dT$. Calcule:

(a) (0,5) as pressões deste gás no estado inicial P_i e no estado final P_f , o trabalho realizado pelo gás, a variação de energia interna, o calor trocado com o ambiente e a variação de entropia;

Agora considere o modelo de gás real usando a equação de estado de van der Waals, $(P + \mathbf{a} n^2/V^2)(V - \mathbf{nb}) = nRT$, onde $\mathbf{a} = 0,55 \text{ J.m}^3/\text{mol}^2$ e $\mathbf{b} = 6,38 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ para o etano. Neste modelo as interações entre as moléculas são consideradas e a variação de energia interna é expressa por $dU = n c_v dT + (\mathbf{a} n^2/V^2) dV$. Calcule:

(b) (0,5) as pressões deste gás no estado inicial $P_{i\text{-vdw}}$ e no estado final $P_{f\text{-vdw}}$ e compare com as obtidas para o gás ideal. Qual a pressão que muda menos para os dois modelos? Explique por que;

(c) (0,5) o trabalho realizado pelo gás e compare com o obtido para o gás ideal. Qual o trabalho menor para os dois modelos? Explique por que;

(d) (0,5) a variação de energia interna e compare com a obtido para o gás ideal. Explique esta diferença;

(e) (0,5) o calor trocado com o ambiente e a variação de entropia. É possível concluir se as interações entre as moléculas aumenta ou diminui a desordem? Explique por que;

Gabarito

1) (a) $n = 1,8 \text{ mol}$; $V_i = 2 \text{ L}$; $V_f = 6 \text{ L}$; $T = 27^\circ\text{C} = 300 \text{ K}$; expansão isotérmica; $R = 8,3 \text{ J/mol.K} = 0,083 \text{ atm.L/mol.K}$;
O modelo gás ideal $PV = nRT$ e $dU = n c_v dT$.

Então $P = nRT/V$ e substituindo os valores: $P_i = 1,8 \times 0,083 \times 300 / 2 = 22,4 \text{ atm}$ e $P_f = 1,8 \times 0,083 \times 300 / 6 = 7,5 \text{ atm}$.

A variação de energia interna é $dU = n c_v dT$. Assim, integrando $\Delta U = n c_v \Delta T$. Então como $T = \text{constante}$ num processo isotérmico $\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$.

Pela 1ª Lei da Termodinâmica $dU = dQ - dW$ onde $dW = P dV \Rightarrow \Delta U = Q - W$ e como $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = W$

Integrando dW de V_i a V_f com T constante temos: $W = nRT \ln(V_f/V_i) = 1,8 \times 8,3 \times 300 \times \ln(6/2) = 4924 \text{ J}$

Pela 2ª Lei da Termodinâmica $dS = dQ_{\text{rev}}/T$. Como o processo foi quase-estático então ele é reversível e com a temperatura constante $\Delta S = Q/T = 4924/300 = 16,4 \text{ J/K}$.

Resposta (a): Para o modelo de gás ideal, as pressões inicial e final são: $P_i = 22,4 \text{ atm}$ e $P_f = 7,5 \text{ atm}$, a variação de energia interna é nula $\Delta U = 0$, o trabalho realizado pelo gás foi $W = 4924 \text{ J}$, o calor recebido pelo gás foi $Q = 4924 \text{ J}$ e a variação de entropia do gás foi $\Delta S = 16,4 \text{ J/K}$.

(b) Considerando o mesmo sistema e processo

O gás real usando o modelo de van der Waals $(P + a n^2/V^2)(V - nb) = nRT$ e $dU = n c_v dT + (a n^2/V^2) dV$.

Como $C_v = n c_v$ onde c_v é o calor específico molar ou $C_v = m c_v$ onde c_v é o calor específico de massa (fornecido nos dados do problema)

Para o gás de etano (C_2H_6) $a = 0,55 \text{ J.m}^3/\text{mol}^2$ e $b = 6,38 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ e $c_v = 1,80 \text{ kJ/K.kg} = 1,8 \text{ J/K.g}$.

Sabendo que 1 mol de C tem 12g e 1mol de H tem 1g, então 1 mol de etano tem 1 mol $2 \times 12\text{g} + 6 \times 1\text{g} = 30\text{g}$.

Assim, 1,8mol tem $m = 54\text{g}$, portanto vamos usar $dU = m c_v dT + (a n^2/V^2) dV$

Então $P = nRT/(V - nb) - (a n^2/V^2)$ e substituindo os valores no SI: $P_i = 1,8 \times 8,3 \times 300 / (2 \times 10^{-3} - 1,8 \times 6,38 \times 10^{-5}) - 0,55 \times 1,8^2 / (2 \times 10^{-3})^2 = 4482 / 0,001885 - 1,782 / 4 \times 10^{-6} = 237517 - 445500 = 1932017 \text{ Pa} = 19,3 \text{ atm}$

$P_f = 1,8 \times 8,3 \times 300 / (6 \times 10^{-3} - 1,8 \times 6,38 \times 10^{-5}) - 0,55 \times 1,8^2 / (6 \times 10^{-3})^2 = 4482 / 0,00588516 - 1,782 / 36 \times 10^{-6} = 761576 - 49500 = 712076 \text{ Pa} = 7,1 \text{ atm}$

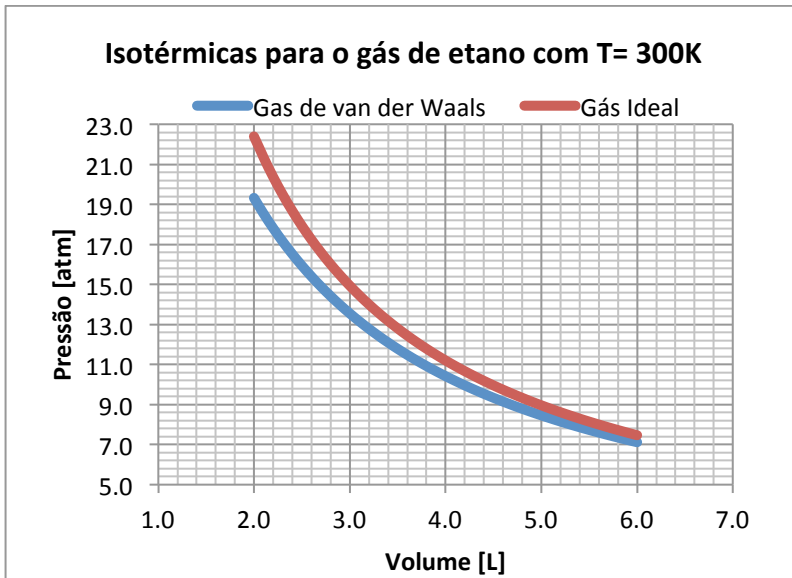
Resposta (b): Para o modelo de gás de van der Waals, as pressões inicial e final são: $P_i = 19,3 \text{ atm}$ e $P_f = 7,1 \text{ atm}$. Podemos observar que ambas são menores que a do gás ideal $P_{\text{ideal-i}} = 22,4 \text{ atm}$ e $P_{\text{ideal-f}} = 7,5 \text{ atm}$. Só que para o volume de 2L houve uma redução de 3,1 atm, enquanto que para o volume de 6L houve uma redução de apenas 0,4 atm. Isto é esperado, porque para volumes maiores a densidade do gás diminui e quanto menor for a densidade do gás mas o modelo de gás ideal descreve os sistemas reais. Assim, os resultados do modelo de gás ideal vão ficar mais precisos a medida que a densidade do gás tende a zero.

(c) O trabalho é $W = \int P dV = \int [nRT/(V - nb) - (a n^2/V^2)] dV = nRT \ln[(V_f - nb)/(V_i - nb)] + a n^2 [(1/V_f) - (1/V_i)]$

$W = 1,8 \times 8,3 \times 300 \ln[(6 \times 10^{-3} - 1,8 \times 6,38 \times 10^{-5}) / (2 \times 10^{-3} - 1,8 \times 6,38 \times 10^{-5})] + 0,55 \times 1,8^2 [(1/6 \times 10^{-3}) - (1/2 \times 10^{-3})]$

$W = 4482 \ln(0,005885 / 0,001885) + 1,782 (166,667 - 500) = 5102,7 - 594,0 = 4508,7 \text{ J}$

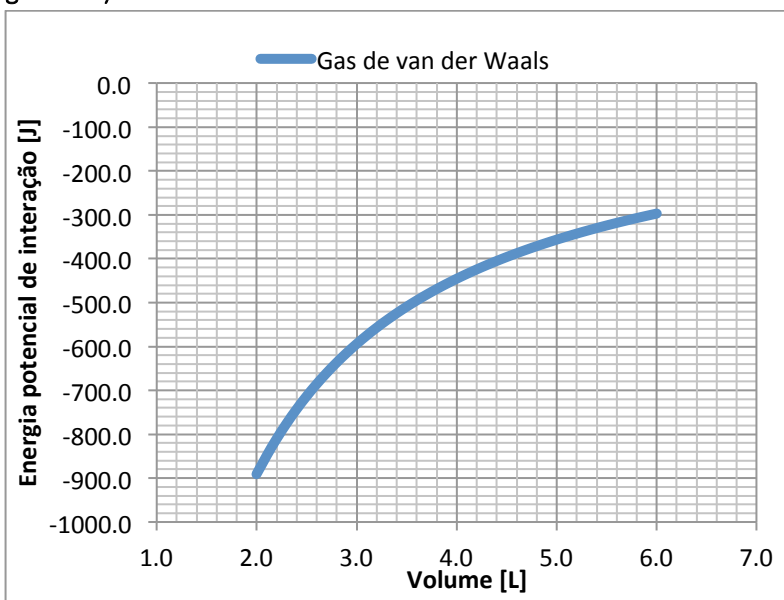
Resposta (c): O trabalho no modelo de van der Waals é 4508,7J, menor que o obtido no modelo de gás ideal de 4924J. Isto é esperado pois como o trabalho representa a área no diagrama PV e como P_{vdw} é sempre menor que P_{ideal} para as mesmas condições de V, T e n, então a curva no modelo de van der Waals vai apresentar uma área menor e consequentemente um trabalho menor que o do gás ideal (ver gráfico).



(d) A variação da energia interna $\Delta U = \int [m c_v dT + (a n^2/V^2) dV] = m c_v \Delta T - a n^2 [(1/V_f) - (1/V_i)]$ como na isotérmica $\Delta T = 0$, então $\Delta U = -a n^2 [(1/V_f) - (1/V_i)] = -0,55 \times 1,8^2 [(1/6 \times 10^{-3}) - (1/2 \times 10^{-3})] = 594,0 \text{ J}$

Analisando a expressão da variação de energia $\Delta U = U_f - U_i = m c_v (T_f - T_i) - a n^2 [(1/V_f) - (1/V_i)]$, podemos escrever que a energia interna é $U = m c_v T - a n^2/V$, onde o primeiro termo que depende da temperatura está associado a energia cinética (E_{cin}) e o segundo termo que depende do volume está associado a energia potencial de interação entre as moléculas do gás (E_{pot}). Como a temperatura não muda $\Delta E_{cin} = 0$, vamos analisar apenas a E_{pot} . Então $E_{pot-i} = -0,55 \times 1,8^2 / 2 \times 10^{-3} = -891 \text{ J}$ e $E_{pot-f} = -0,55 \times 1,8^2 / 6 \times 10^{-3} = -297 \text{ J}$. Assim, com o volume menor as moléculas interagem mais fortemente (-891 J) e quando o volume aumenta a distância entre as moléculas aumenta e a interação fica mais fraca (-297 J). Porém como a interação é negativa a variação de energia interna $\Delta U = \Delta E_{pot} = 594 \text{ J}$.

Resposta (d): A variação de energia interna no modelo de van der Waals é 594J, enquanto que a obtida no modelo de gás ideal é nula para o processo isotérmico. Isto é esperado pois como a interação entre as moléculas inexiste no modelo de gás ideal quanto não há mudança de temperatura a energia cinética não muda e portanto a energia interna também não muda. Já no gás real, as interações entre as moléculas são consideradas e são atrativas, ou seja negativas. Quando o volume aumenta a distância entre as moléculas aumenta e as interações ficam mais fracas provocando uma variação de energia potencial positiva (ver gráfico).



(e) O calor será calculado usando a 1ª Lei da Termodinâmica $\Rightarrow \Delta U = Q - W$

$$Q = \Delta U + W = 594 + 4508,7 = 5102,7 \text{ J}$$

E a variação de entropia no processo isotérmico quase-estático é $\Delta S = Q/T = 5102,7/300 = 17,0 \text{ J/K}$

Resposta (e): O calor recebido pelo gás no modelo de van der Waals é 5102,7J, maior que o obtido no modelo de gás ideal de 4924,0J. A variação de entropia do gás no modelo de van der Waals é 17,0J/K, também maior que a obtida no modelo gás ideal de 16,4J/K. Assim, podemos concluir que embora o trabalho no modelo de van der Waals tenha sido menor, existe uma parte do calor que vem da reorganização das moléculas no volume expandido e este termo trás uma maior desordem para o gás comparativamente ao modelo de gás ideal que despreza as interações.