

Física II

4302112

Lucy V. C. Assali

Escritório: Edifício Alessandro Volta, Bloco C, sala 210.

Fone: 3091-7041

e-mail: lassali@if.usp.br

Termodinâmica

2^a Parte

Calor_1

Calor

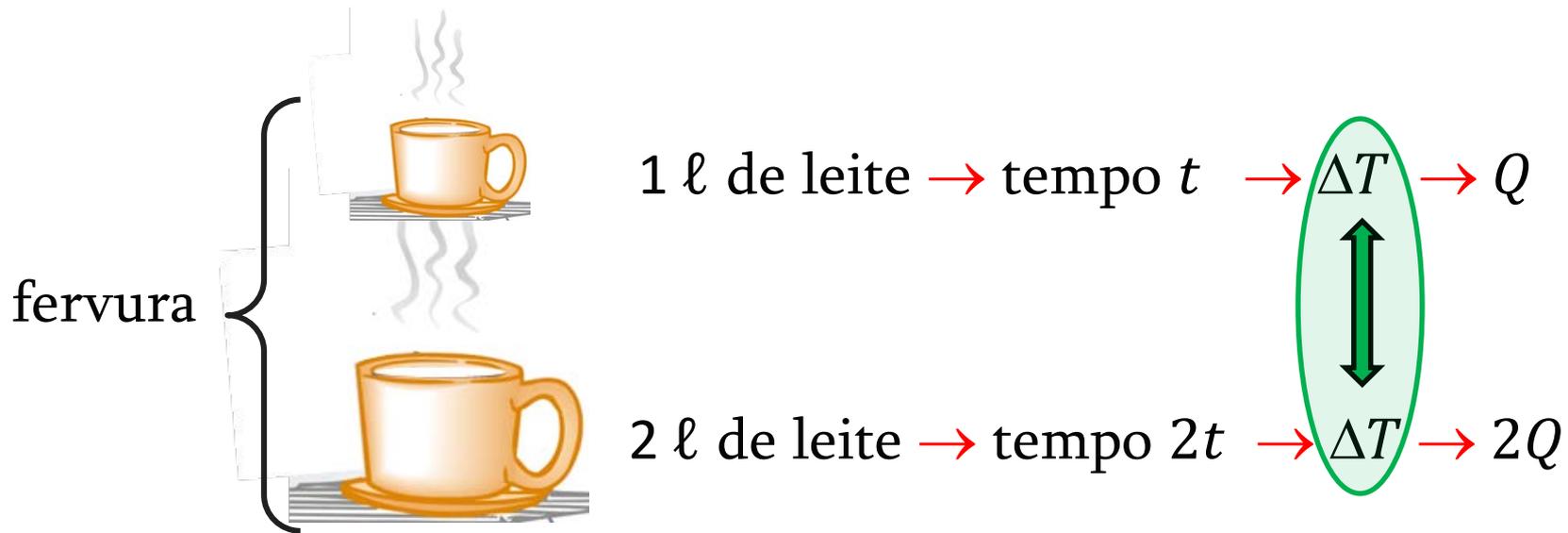
1) Fluido indestrutível (*calórico*) que “preencheria os poros” dos corpos, escoando-se de um corpo mais quente para um mais frio, mantendo constante a quantidade total de *calórico* \Rightarrow Lei de conservação do calor (Lavoisier)

2) Consiste em um minúsculo movimento de vibração das partículas dos corpos (Bacon, Hooke e Newton)

Final do século XVIII:
duas hipóteses alternativas

Em meados do século XIX James Joule e outros mostraram que o calor é uma forma de energia (trabalho pode ser convertido em calor através, p.e., do atrito) e que energia poderia ser adicionada ou removida de um sistema tanto por realização de trabalho, sobre ou pelo sistema, quanto por aquecimento, levando ao conceito **de energia interna** de um sistema e ao *Princípio de Conservação de Energia*, o qual se aplica a todos os fenômenos conhecidos: mecânicos, elétricos, magnéticos, físico-químicos, biológicos, etc.

Quantidade de Calor: Definição



Q = quantidade de calor (unidade = caloria (cal), por razões históricas)

Definição: uma caloria é a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de 1g de água de $14,5^{\circ}\text{C}$ para $15,5^{\circ}\text{C}$. Se a massa fosse de 1kg de água, nas mesmas condições, seria necessária uma quantidade de calor de $1\text{kcal} = 10^3 \text{ cal}$, pois a quantidade de calor é proporcional à massa da substância.

Quantidade de Calor: Calor Específico

Calor Específico C : é a quantidade de calor necessária para elevar de 1°C a temperatura de uma substância, é medido em $\text{cal/g}^\circ\text{C}$ e, geralmente, depende da temperatura

Calor Específico da água entre $14,5^\circ\text{C}$ e $15,5^\circ\text{C}$: $C = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$

Calor Específico da água entre 0°C e 1°C : $C = 1,008 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$

desprezamos esta variação

Para que C esteja bem definido é preciso especificar em que condições a temperatura, da substância, foi variada:

- 1) Pressão constante: C_P (calor específico a pressão constante)
- 2) Volume constante: C_V (calor específico a volume constante)

Para líquidos e sólidos: $C_P \approx C_V$

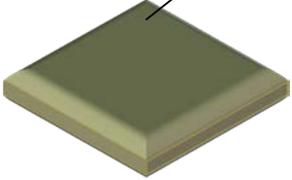
Para gases: $C_P \neq C_V$

Valores do calor específico a pressão constante de 1 atm e temperatura ambiente

Material	$C_P \left(\frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right)$	Material	$C_P \left(\frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right)$
Alumínio	0,215	Vidro	0,092
Ferro	0,107	Gelo (-5°C)	0,50
Cádmio	0,055	Mármore	0,21
Cobre	0,092	Madeira	0,41
Ouro	0,030	Álcool	0,58
Prata	0,056	Mercúrio	0,033
Silício	0,168	Água (15°C)	1,00
Chumbo	0,030	Vapor d'água (100°C)	0,48

Quantidade de Calor: Capacidade Térmica

substância pura com m gramas e calor específico C



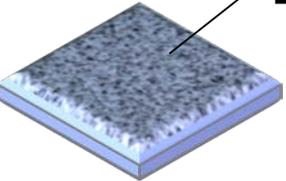
ΔQ = quantidade de calor para elevar a temperatura de ΔT

$$\Delta Q = m C \Delta T = \mathbb{C} \Delta T$$

$\mathbb{C} = m C$ \longrightarrow Capacidade Térmica (cal/°C)

C \longrightarrow calor específico

Capacidade térmica de um sistema formado de m_1 gramas de uma substância com calor específico C_1 , m_2 gramas de uma substância com calor específico C_2 , etc., é



$$\mathbb{C} = m_1 C_1 + m_2 C_2 + \dots$$

Capacidade Térmica

Se o intervalo de temperatura $\Delta T = T_f - T_i$ for grande o suficiente tal que o calor específico $C = C(T)$, então a quantidade de calor ΔQ é obtida através de

$$\Delta Q = m \int_{T_i}^{T_f} C(T) dT \equiv m\bar{C} (T_f - T_i)$$

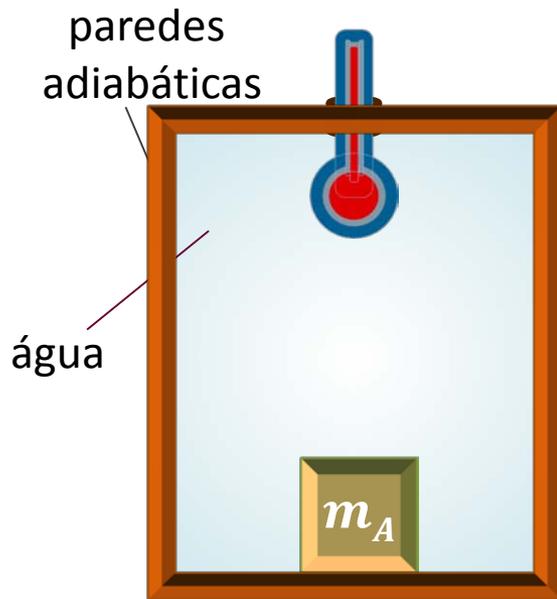
$\bar{C} \longrightarrow$ calor específico médio entre T_i e T_f

Como medir \bar{C} ?

Utilizando um **Calorímetro de misturas**

Calorímetro de Misturas

Uma amostra A de massa m_A , calor específico C_A , aquecida a uma temperatura T_A , é mergulhada dentro de uma massa m de água, de calor específico C , contida em um calorímetro (recipiente com paredes adiabáticas*). A água está inicialmente à temperatura $T_i < T_A$.



Após o equilíbrio térmico ter sido atingido, a temperatura do sistema é T_f (medida pelo termômetro). A **quantidade de calor perdida pela amostra A é inteiramente cedida à água**

*paredes adiabáticas \Rightarrow isolamento térmico perfeito \Rightarrow não há troca de calor com o meio externo

*paredes diatérmicas \Rightarrow transparente ao calor \Rightarrow há troca de calor com o meio externo

Calorímetro de Misturas

Quantidade de calor perdida pela amostra A:

$$\Delta Q_{\text{amostra}} = -m_A C_A (T_f - T_A)$$

Quantidade de calor cedida à água:

$$\Delta Q_{\text{água}} = m C (T_f - T_i)$$

Com isso, calculamos C_A (calor específico médio da amostra A) no intervalo entre T_A e T_f , através da igualdade

$$m_A C_A (T_A - T_f) = m C (T_f - T_i)$$



$$C_A = \left(\frac{m C}{m_A} \right) \frac{(T_f - T_i)}{(T_A - T_f)}$$

★ a quantidade de calor cedida ao recipiente não foi considerada

Capacidade Térmica Molar

Capacidade Térmica Molar: É a capacidade térmica de 1 mol (molécula-grama) de substância, que é obtida multiplicando-se o seu calor específico pela massa atômica ou molecular

1 mol \equiv massa em gramas igual à massa atômica ou molecular

Sabendo que para o cristal de alumínio temos: $C_V(\text{Al}) = 0,22 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ e $M(\text{Al}) = 27\text{g/mol}$, então sua **Capacidade Térmica Molar** é:

$$C = (0,22)(27) = 5,94 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$$

Lei de Dulong e Petit: A capacidade térmica molar de todos os sólidos, a temperaturas elevadas, aproxima-se de $6 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$ (para baixas temperaturas este resultado não concorda com dados experimentais e a explicação só pode ser obtida através da teoria quântica)

Reservatório Térmico: definição

Como vimos, um sistema de capacidade térmica \mathbb{C} sofre uma variação de temperatura

$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{\mathbb{C}}$$

pela transferência de uma quantidade de calor ΔQ

Como $\mathbb{C} \propto m$ podemos ter $\Delta T \ll 1$ aumentando suficientemente a massa do sistema, permitindo uma transferência de calor sem que sua temperatura se altere. Tal sistema é chamado de **Reservatório Térmico**. Exemplos: oceano e atmosfera ou qualquer recipiente de tamanho adequado contendo um fluido em equilíbrio térmico

Condução de Calor

A transferência de calor, de um ponto a outro de um meio, se dá através de três tipos de processos:

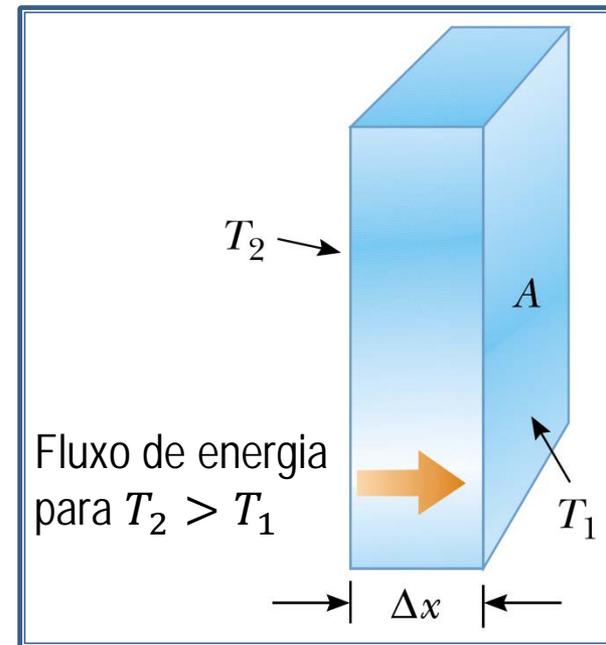
- 1) Convecção: Fluido \Rightarrow calor é transferido pelo próprio movimento do fluido (corrente de convecção). Ex.: vento, correntes marinhas, circulação de água no sistema de aquecimento central, etc.
- 2) Radiação: Transferência de calor através de ondas eletromagnéticas que são emitidas por um corpo aquecido, e pode ser absorvida por outro corpo, aquecendo-o. Exemplo: O Sol é uma fonte de radiação térmica para produção de calor.
- 3) Condução: Ocorre através de um meio material sem que haja movimento do material, sob efeito de diferenças de temperatura (sólidos e fluidos). Exemplo: Panela de água sobre uma chama (calor se transmite através da parede metálica da panela)

Condução de Calor

A transferência de calor por condução se dá de acordo com:

- 1) O calor flui sempre de um ponto a temperatura mais alta para um ponto a temperatura mais baixa.
- 2) A quantidade de calor ΔQ transportada durante um intervalo de tempo Δt é:
 - (a) proporcional à diferença de temperatura ΔT ;
 - (b) inversamente proporcional à espessura Δx ;
 - (c) proporcional à área A ;
 - (d) proporcional à Δt .

Combinando (a) e (b) vemos que ΔQ é proporcional à $(\Delta T / \Delta x)$, que é chamado gradiente de temperatura



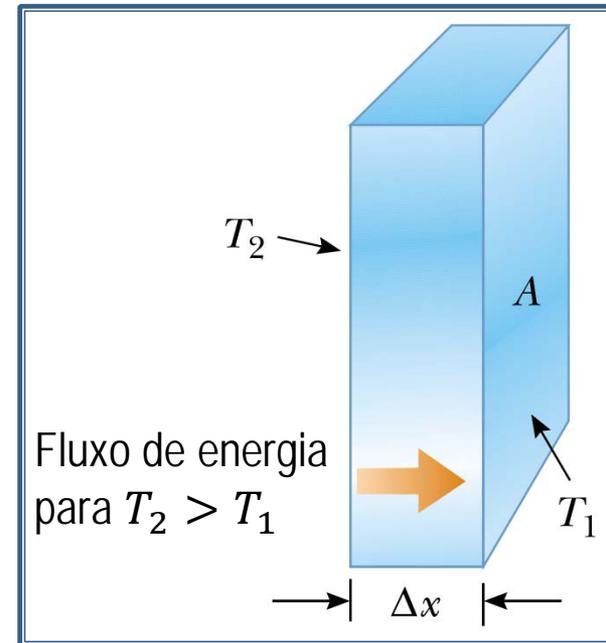
Condução de Calor

Combinando todas as observações, temos que a condução de calor através de uma espessura infinitesimal dx de um meio, durante um tempo dt é

$$\frac{dQ}{dt} = -k A \frac{dT}{dx}$$

$k > 0 \longrightarrow$ condutividade térmica do material, com unidade, usualmente, em kcal/(s m °C)

o sinal negativo exprime o fato de que o calor flui de T_2 para T_1 ($T_2 > T_1$) e se o gradiente de temperatura é negativo, a corrente térmica dQ/dt é positiva



Condução de Calor

Quanto maior o valor da condutividade térmica k , melhor condutora de calor é a substância.

Material	Cobre	Água	Madeira	Vidro	Ar
k (kcal/(s m °C))	$9,2 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-4}$	2×10^{-5}	2×10^{-4}	$5,7 \times 10^{-6}$

metais, que conduzem bem eletricidade, são bons condutores de calor
(*Lei de Wiedemann e Franz*)

líquidos são, em geral, maus condutores de calor, podendo transmití-lo por convecção

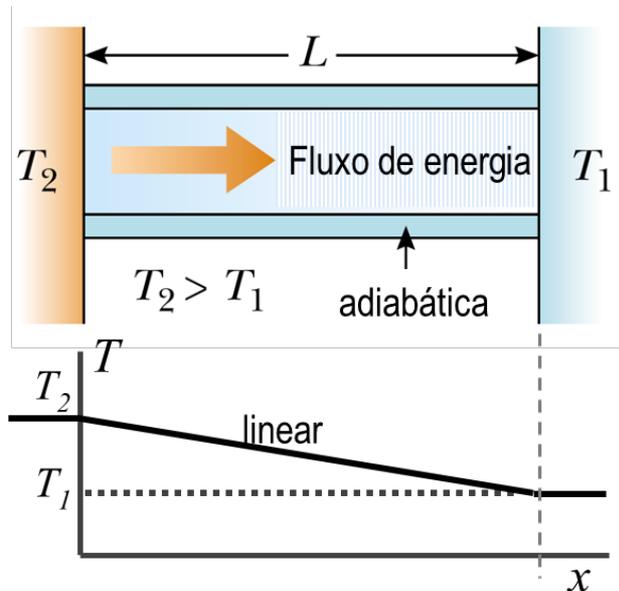
melhores isolantes térmicos: gases

Como medir k ?

Condução de Calor

Barra homogênea de comprimento L , condutividade térmica k e área transversal A , cujas extremidades são mantidas em contato com reservatórios térmicos de temperaturas T_2 e T_1 .

Quando em regime estacionário (T não depende de t , só de x), a corrente térmica dQ/dt , não depende de x \rightarrow fluxo de calor, por unidade de tempo, é o mesmo através de qualquer seção transversal da barra



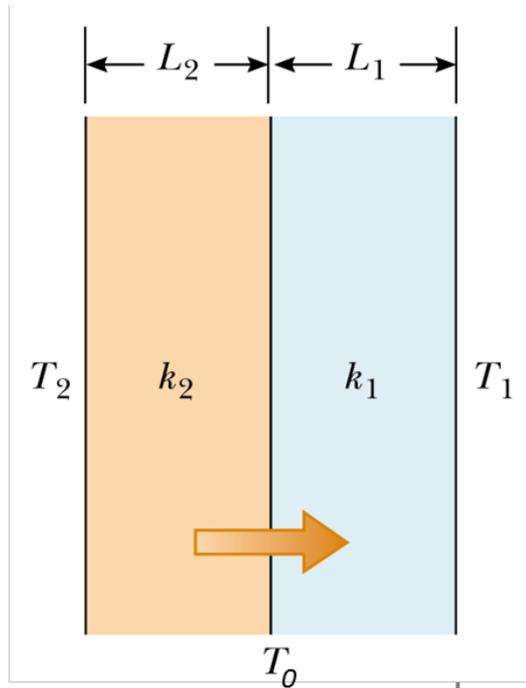
$$\frac{dT}{dx} = -\frac{T_2 - T_1}{L}$$

e

$$\frac{dQ}{dt} = k A \frac{(T_2 - T_1)}{L}$$

com o auxílio deste sistema podemos medir k da barra

Condução de Calor

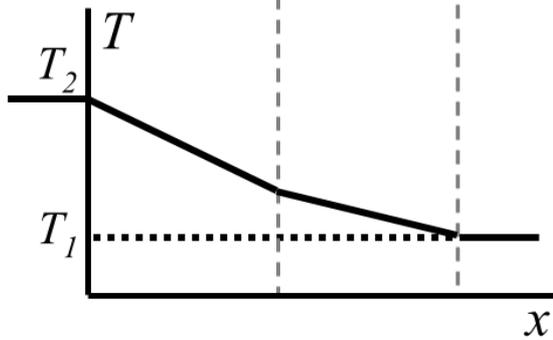


Para este novo arranjo, em regime estacionário, temos

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 A \frac{(T_2 - T_0)}{L_2} = k_1 A \frac{(T_0 - T_1)}{L_1}$$

onde, eliminando T_0 , temos

$$\frac{dQ}{dt} = A \frac{(T_2 - T_1)}{(L_1/k_1) + (L_2/k_2)}$$



Para um sistema composto de várias fatias:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{A(T_2 - T_1)}{\sum_i (L_i/k_i)}$$

Calor Latente

Existem situações onde a transferência de energia não modifica a temperatura do sistema, como no caso da mudança de fase de uma substância. Duas mudanças de fase comuns são de sólido para líquido (fusão ou liquefação)[†] e de líquido para gás (vaporização)[♥], que envolvem mudança na energia interna do sistema. Se energia Q é requerida para que haja uma mudança de fase de uma substância com massa m , então a razão $L = Q/m$ caracteriza uma importante propriedade térmica da substância e é chamado de calor latente, que depende da natureza da mudança de fase, e das propriedades da substância. Assim, para uma substância pura, durante a mudança de fase temos que

$$Q = mL_f \rightarrow L_f \text{ é o calor latente de fusão (sólido – líquido)}$$

$$Q = mL_v \rightarrow L_v \text{ é o calor latente de vaporização (líquido – gás)}$$

[†] líquido-sólido: solidificação

[♥] gás-líquido: condensação

Calor Latente

Substância	Ponto de Fusão (°C)	Calor Latente de Liquefação (J/kg)	Ponto de Ebulição (°C)	Calor Latente de Vaporização (J/kg)
Hélio	-269,65	$5,23 \times 10^3$	-268,93	$2,09 \times 10^4$
Nitrogênio	-209,97	$2,55 \times 10^4$	-195,81	$2,01 \times 10^5$
Oxigênio	-218,79	$1,38 \times 10^4$	-182,97	$2,13 \times 10^5$
Álcool	-114	$1,04 \times 10^5$	78	$8,54 \times 10^5$
Água	0	$3,33 \times 10^5$	100	$2,26 \times 10^6$
Enxofre	119	$3,81 \times 10^4$	444,60	$3,26 \times 10^5$
Alumínio	660	$3,97 \times 10^5$	2450	$1,14 \times 10^7$
Prata	960,80	$8,82 \times 10^4$	2193	$2,33 \times 10^6$
Ouro	1063	$6,64 \times 10^4$	2660	$1,58 \times 10^6$
Cobre	1083	$1,34 \times 10^5$	1187	$5,06 \times 10^4$

Calor Latente

Exemplo: Vamos calcular a energia total necessária para converter 1g de gelo ($T_i = -30,0^\circ\text{C}$) em vapor ($T_f = 120,0^\circ\text{C}$)

Parte A: De $-30,0^\circ\text{C}$ até $0,0^\circ\text{C}$ a temperatura do gelo muda, mas ele ainda permanece na fase sólida. Como $C_{\text{gelo}} = 2090 \text{ J}/(\text{kg}^\circ\text{C})$, a quantidade de calor (energia) que deve ser fornecida é:

$$\Delta Q = m C_{\text{gelo}} \Delta T = (1 \times 10^{-3})(2090)(30) = 62,7 \text{ J}$$

Parte B: Ao atingir a temperatura de $0,0^\circ\text{C}$ a mistura gelo-água permanece nessa temperatura até que todo gelo se liquefaça (funda). A quantidade de calor (energia) necessária para fundir 1g de gelo é

$$Q = m L_f = (1 \times 10^{-3})(3,33 \times 10^5) = 333 \text{ J}$$

Calor Latente

Parte C: Entre 0,0°C e 100,0°C não há nenhuma mudança de fase e como $C_{\text{água}} = 4,19 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg}^\circ\text{C})$, a quantidade de calor (energia) que deve ser fornecida é:

$$\Delta Q = m C_{\text{água}} \Delta T = (1 \times 10^{-3})(4,19 \times 10^3)(100) = 419 \text{ J}$$

Parte D: Ao atingir 100,0°C a mistura água-vapor permanece nessa temperatura até que toda água se transforme em vapor. (mudança de fase). A quantidade de calor (energia) necessária para vaporizar 1g de gelo é:

$$Q = m L_v = (1 \times 10^{-3})(2,26 \times 10^6) = 2,26 \times 10^3 \text{ J}$$

Calor Latente

Parte D: Entre 100,0°C e 120,0°C não há nenhuma mudança de fase. Como $C_{\text{vapor}} = 2,01 \times 10^3 \text{ J}/(\text{kg}^\circ\text{C})$, a quantidade de calor (energia) que deve ser fornecida é:

$$\Delta Q = m C_{\text{vapor}} \Delta T = (1 \times 10^{-3})(2,01 \times 10^3)(20) = 40,2 \text{ J}$$

A quantidade de calor (energia) total que deve ser fornecida para transformar 1g de gelo ($T_i = -30,0^\circ\text{C}$) em vapor ($T_f = 120,0^\circ\text{C}$) é a soma dos cinco valores:

$$Q_{\text{Total}} = 3,11 \times 10^3 \text{ J}$$

Gráfico da temperatura em função da energia adicionada para transformar 1g de gelo ($T_i = -30,0^\circ\text{C}$) em vapor ($T_f = 120,0^\circ\text{C}$)

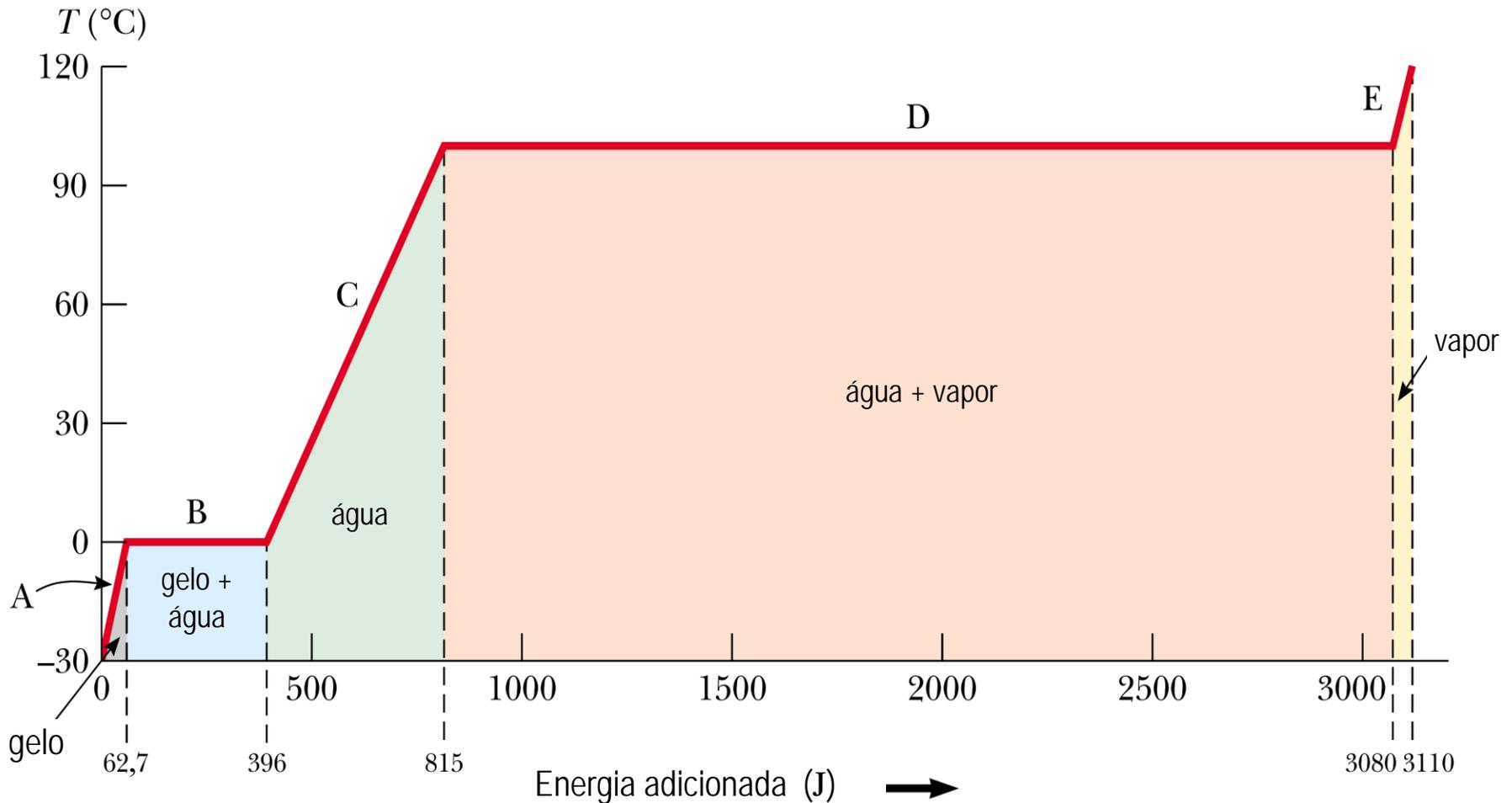


Figura tirada do Serway

Mudança de Fase: Interpretação

Podemos descrever as mudanças de fase em termos do rearranjo das moléculas (átomos) quando energia é adicionada ou removida do sistema.

⇒ Líquido-Gás:

No líquido as moléculas estão mais próximas e as forças entre elas são mais fortes do que no gás e é necessário fornecer energia (realizar trabalho sobre o líquido) para separar as moléculas → L_v é a quantidade de energia, por unidade de massa, que deve ser adicionada ao líquido para separar as moléculas

Mudança de Fase: Interpretação

⇒ Sólido-Líquido:

No sólido, a adição de energia causa aumento na amplitude de vibração, ao redor da posição de equilíbrio, das moléculas (átomos) que o compõe. No ponto de fusão, a amplitude é grande o suficiente para quebrar a ligação entre as moléculas e permitir que elas se movam para outras posições → L_f é a quantidade de energia, por unidade de massa, que deve ser adicionada ao sólido para transformar as ligações do tipo do sólido (mais fortes) na do tipo de líquido (mais fracas)