

Aula: 5

Assunto: Calor

Tópicos:

- histórico,
- relação com variação de temperatura (calor específico e calor latente), e
- transição de fase

Visão histórica:

- No século XVII Galileu, Newton e outros cientistas acreditavam na teoria dos antigos atomistas gregos. O calor estaria associado com o movimento das partículas.
- No século XVIII calor uma substância “calórica” devido a sua conservação.
- No século XIX aproximadamente em 1840 com experimentos em fluidos viscosos, James Joule relacionou o calor com energia mecânica. Sendo assim o calor por si só não se conservaria. A partir de então temos a visão atual do que é calor.

Calor é a transferência de energia devido a uma diferença de temperatura (mesmo que infinitesimal). Essa transferência de energia de um lugar para outro acontece através de 3 processos distintos: condução, convecção e radiação.

Condução = transferência de calor entre corpos em contato **sem** transporte de matéria. Neste processo as moléculas transferem energia através das colisões. Quando os corpos são sólidos, eles podem ser colocados em contato direto, mas quando são líquidos ou gases é necessário uma parede condutora de calor entre eles para que não haja o transporte de matéria. Em geral, os metais são bons condutores de calor.

Exemplos de transferência de calor através da condução: o calor que se propaga de um lado quente para um lado frio de uma barra metálica; um copo de água gelada que esquenta fora da geladeira; uma comida que esquenta no forno, etc.

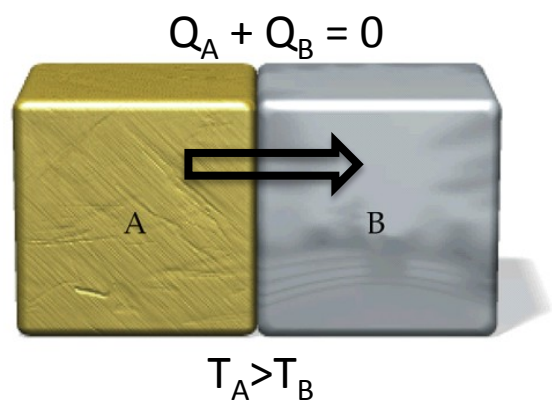


Figura 1: Dois blocos metálicos, A e B, em contato. O bloco A está mais quente que o B. Portanto a seta mostra que o calor sai de A e entra em B. Ao final do processo de transferência de calor via condução, A e B terão a mesma temperatura. Assim, como o calor é conservado, a soma do calor perdido por A com o calor ganho por B é zero, ou seja $Q_A = -Q_B$, onde Q_B é positivo indicando que o calor foi recebido por B e Q_A é negativo indicando que o calor foi liberado por A.

Convecção = transferência de calor entre corpos em contato **com** transporte de matéria. Neste processo as moléculas transferem energia através das colisões e da mistura entre as moléculas dos corpos frios e quentes. Em geral, esse processo ocorre os corpos nas fases líquida e gasosa em contato, pois assim facilmente pode ocorrer o transporte das moléculas.

Exemplos de transferência de calor através da convecção: o calor que se propaga de um aquecedor para um ambiente através da liberação de um vento quente; mistura de dois líquidos com temperaturas diferentes, etc.

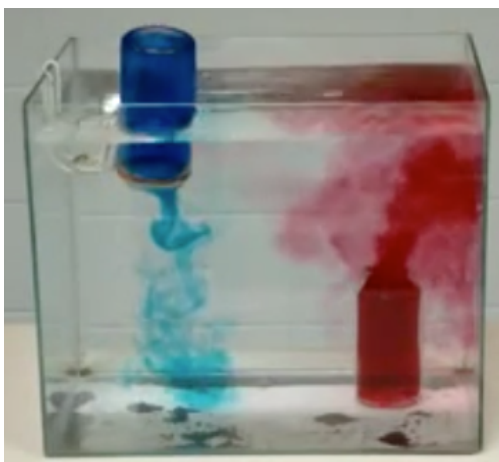


Figura 2: (Esquerda) Ponta quente imerso num líquido mostrando o fluxo de materia se propagando com o calor [Sears e Zemansky Física II]. (Direita) Fluxo dos líquidos: frio em azul e quente em vermelho [https://www.youtube.com/watch?v=dkZaiedR_ww].

Radiação (térmica) = transferência de calor entre corpos sem contato através das ondas eletromagnéticas. Neste processo as ondas eletromagnéticas transportam energia e parte dessa energia é transferida para os corpos que interagem com essas ondas. As ondas eletromagnéticas são geradas devido ao movimento não uniforme das partículas carregadas que compõem os átomos e não necessitam de meio material para se propagar. Todo corpo quente emite radiação.

Exemplo de transferência de calor através da radiação: o calor que se propaga de Sol para a Terra.

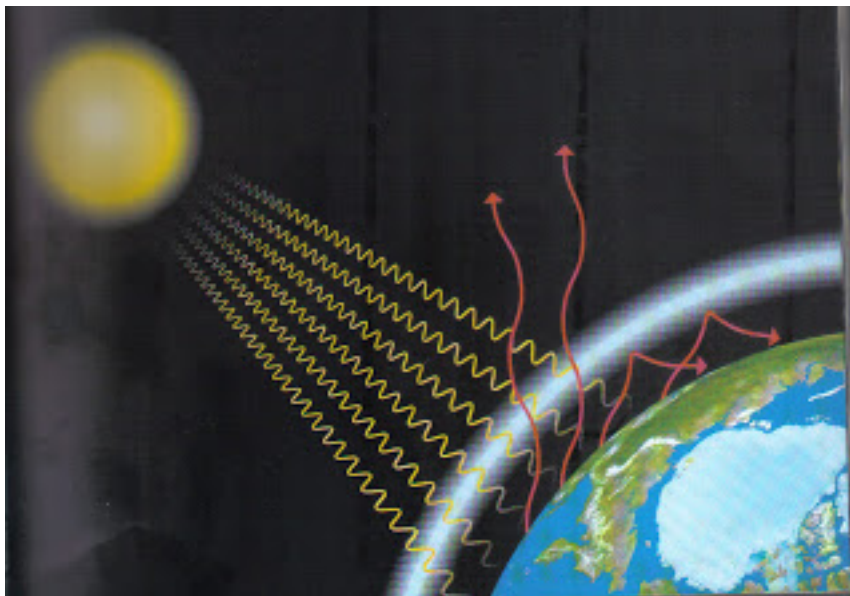


Figura 3: Ilustração da radiação eletromagnética emitida pelo Sol que se propaga até a Terra (linhas onduladas em amarelo) e a radiação emitida pela Terra que pode ser retornar para a Terra devido a atmosfera e ser liberada para o espaço sideral (linhas onduladas em vermelho) [<http://fisica-1007.blogspot.com/2011/11/radiacao-solar.html>].

Observações experimentais sobre o calor:

- O calor (Q) flui espontaneamente dos corpos (ou sistemas) quentes para os frios.
- Para sistemas, que não mudam de volume durante a transferência de calor, este calor passa a ser parte da energia interna (E_{int}). Lembre que a energia interna é o mesmo que energia total do sistema que é a soma da energia cinética (E_c) e da energia potencial (E_p) :

$$E_{\text{int}} = U = E_c + E_p$$

OBS: Na termodinâmica, em muitos livros texto, a energia interna é chamada de $U = E_{\text{int}}$. Este é o caso do livro texto Tipler que estamos adotando nesta disciplina. Então iremos usar U para representar a energia interna.

Sendo assim, quando este calor transferido é inteiramente transformado ou retirado da energia cinética, existe uma variação de temperatura proporcional a quantidade de calor transferido

$$Q = \Delta U = C \Delta T = C(T_f - T_i)$$

onde C é a constante de proporcionalidade conhecida como **capacidade térmica**, que é uma propriedade inerente do material.

Note que Q positivo implica que a temperatura final é maior que a inicial ($T_f > T_i$), portanto o calor foi absorvido pelo sistema. Enquanto que Q negativo implica que a temperatura final é menor que a inicial ($T_f < T_i$), portanto o calor foi liberado pelo sistema.

Um material que tem grande capacidade térmica C significa que recebe ou perde muito calor Q e a variação de temperatura ΔT é pequena. Sendo assim, é um bom material para armazenar calor ou promover. Um exemplo é a água.

A capacidade térmica C depende da quantidade de material, pois para aquecer um copo com água de 50 mL é necessário pouco calor comparativamente a um garrafa de 1 L de água.

Sendo assim, uma grandeza física mais interessante é o calor específico c (ou calor específico molar) que independe da quantidade do material.

Assim,

$$c = C/m \quad \text{ou} \quad c = C/n$$

onde m é a massa e n é o número de moles do material. Assim podemos reescrever a definição da quantidade infinitesimal de calor como:

$$dQ = mcdT \quad \text{ou} \quad dQ = ncdT$$

Unidade de calor: 1 cal é o calor necessário para uma grama de água aumentar a temperatura em 1°C ou 1 K, e 1 Btu (British thermal unit) é o calor necessário para uma libra de água aumentar a temperatura em 1°F.

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J} \quad \text{e} \quad 1 \text{ Btu} = 252 \text{ cal} = 1,054 \text{ kJ}$$

Com estas definições temos que $c_{\text{água}} = 1 \text{ cal/g.K} = 4,184 \text{ kJ/kg.K} = 1 \text{ Btu/lb}^\circ\text{F}$

Com experimentos mais modernos verificou-se que c não é necessariamente constante para qualquer intervalo de temperatura, ou seja, c pode variar com a temperatura. Veja os exemplos abaixo.

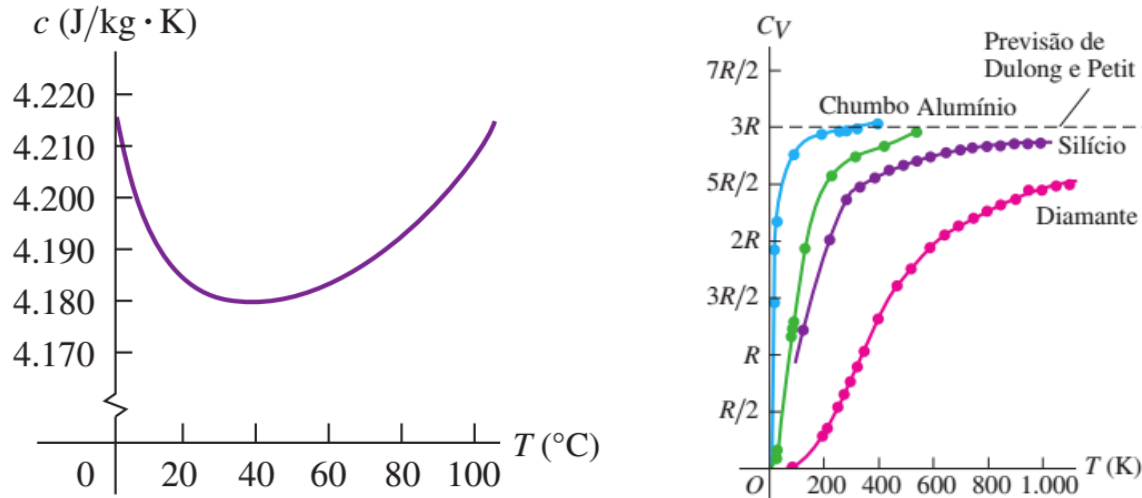


Figura 4: (Esquerda) Calor específico da água em função da temperatura, varia menos que 1% entre 0°C e 100°C (Direita) Calor específico molar de sólidos, varia muito em baixas temperaturas, mas a temperaturas mais altas tende ao valor de $3R$, onde $R =$ constante dos gases. [Sears e Zemansky Física II].

Assim, a transferência de calor infinitesimal (dQ) pode ser escrita como

$$dQ = dU = C dT \rightarrow Q = \int_{T_i}^{T_f} C dT = \int_{T_i}^{T_f} m c dT = \int_{T_i}^{T_f} n c dT$$

Tabela 18-1 Calores Específicos e Calores Específicos Molares de Alguns Sólidos e Líquidos

[Tipler, Física I]

Substância	c , kJ/kg · K	c , kcal/kg · K ou Btu/lb · F°	c' , J/mol · K
Água	4,18	1,00	75,2
Álcool (etílico)	2,4	0,58	111
Alumínio	0,900	0,215	24,3
Bismuto	0,123	0,0294	25,7
Chumbo	0,128	0,0305	26,4
Cobre	0,386	0,0923	24,5
Gelo (-10°C)	2,05	0,49	36,9
Mercúrio	0,140	0,033	28,3
Ouro	0,126	0,0301	25,6
Prata	0,233	0,0558	24,9
Tungstênio	0,134	0,0321	24,8
Vapor (a 1 atm)	2,02	0,48	36,4
Vidro	0,840	0,20	—
Zinco	0,387	0,0925	25,2

Existem situações em que um determinado sistema ganha ou perde calor, mas não há mudança de temperatura, ou seja, T fica constante. Sendo assim, este calor transferido é inteiramente transformado ou retirado da energia potencial. Nestas situações, observamos o fenômeno de mudança ou transição de fase (água e gelo por exemplo). Assim, a quantidade do material que muda de fase é proporcional a quantidade de calor transferido

$$Q = \pm mL$$

onde L é o calor latente do material, que pode ser tanto de fusão quanto de vaporização. Nesta equação o sinal é usado para representar se o calor foi absorvido pelo sistema (Q positivo) ou se o calor foi liberado pelo sistema (Q negativo).

Unidades no SI:

calor específico c [J/g.K = kJ/kg.K];

calor específico molar c [J/mol.K];

calor latente L [J/g]

} A diferença está apenas na unidade

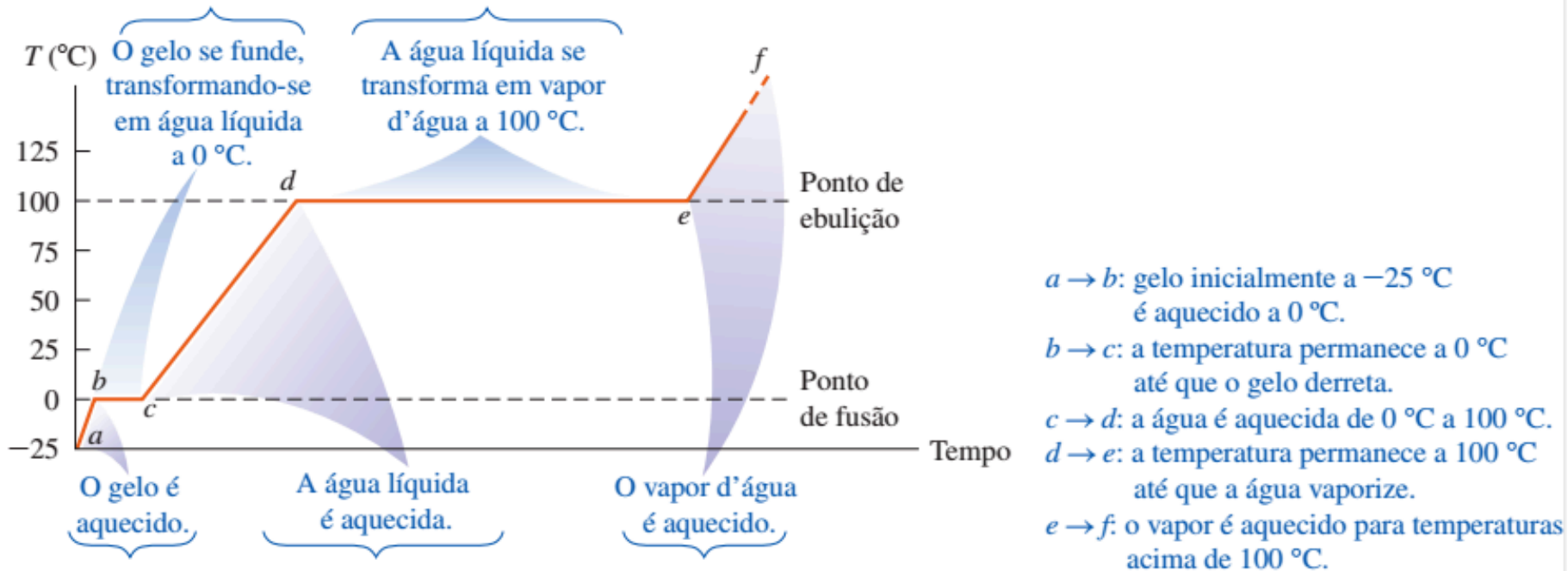
Tabela 18-2 Ponto de Fusão (PF), Calor Latente de Fusão (L_f), Ponto de Ebulição (PE) e Calor Latente de Vaporização (L_v) para Várias Substâncias a 1 atm

Substância	PF, K	L_f , kJ/kg	PE, K	L_v kJ/kg
Água (líquida)	273,15	333,5	373,15	2257
Álcool etílico	159	109	351	879
Bromo	266	67,4	332	369
Chumbo	600	24,7	2023	858
Cobre	1356	205	2839	4726
Dióxido de carbono	—	—	194,6*	573*
Enxofre	388	38,5	717,75	287
Hélio	—	—	4,2	21
Mercúrio	234	11,3	630	296
Nitrogênio	63	25,7	77,35	199
Ouro	1336	62,8	3081	1701
Oxigênio	54,4	13,8	90,2	213
Prata	1234	105	2436	2323
Zinco	692	102	1184	1768

* Estes valores são para sublimação. O dióxido de carbono não possui um estado líquido a 1 atm.

Veja no gráfico abaixo como a temperatura varia com o tempo para uma amostra de água inicialmente na fase sólida (gelo). O calor é fornecido à amostra a uma taxa constante. A temperatura permanece constante durante todas as mudanças de fase, desde que a pressão permaneça constante.

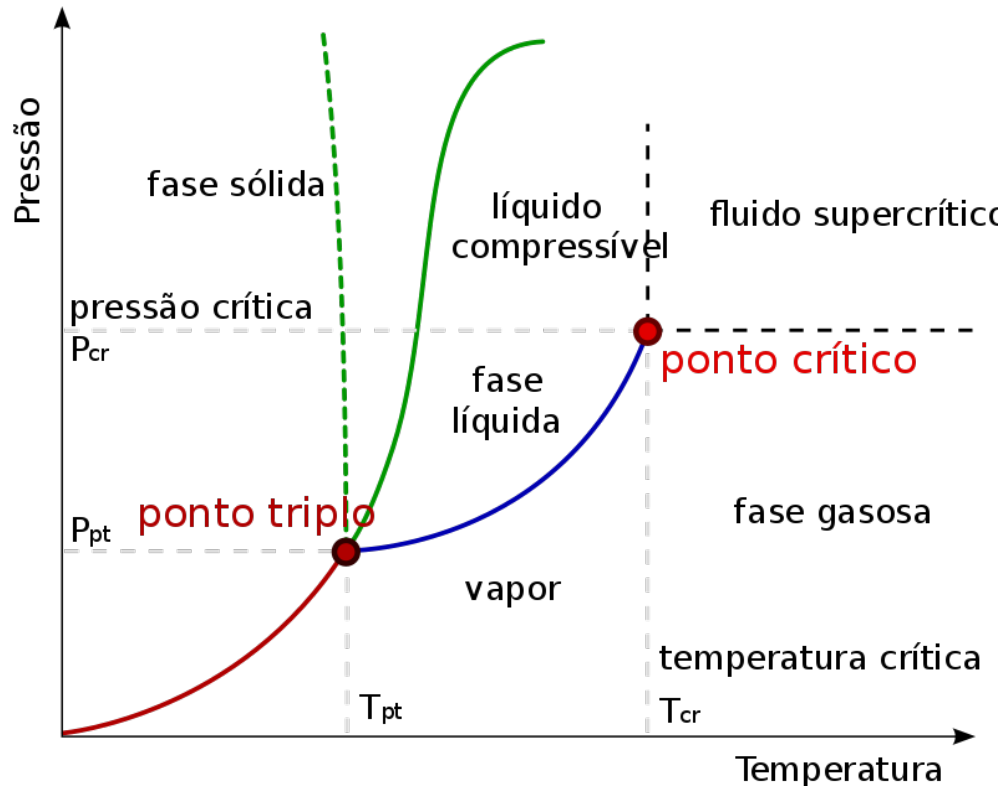
Transições de fase da água. Durante esses períodos, a temperatura permanece constante e a transição de fase ocorre à medida que o calor é fornecido: $Q = +mL$.



A temperatura da água varia. Durante esses períodos, a temperatura sobe à medida que o calor é fornecido: $Q = mc\Delta T$.

Figura 5: Gráfico da temperatura versus o tempo para uma amostra de água inicialmente na fase sólida. [Sears e Zemansky Física II]

As fases da matéria podem ser apresentadas de forma simples através de um diagrama, onde as linhas separam regiões com diferentes fases. Em geral, este diagrama é mostrado num gráfico pressão versus temperatura (diagrama PT).



Neste diagrama as linhas **vermelha**, **azul** e **verde** representam as condições termodinâmicas de temperatura e pressão com as quais existe a coexistência de fases, ou seja, existem simultaneamente as fases **sólida e gasosa**, **líquida e gasosa** e **sólida e líquida**.

Figura 6: Diagrama PT. [[https://pt.wikipedia.org/wiki/Ponto_cr%C3%ADtico_\(termodin%C3%A2mica\)](https://pt.wikipedia.org/wiki/Ponto_cr%C3%ADtico_(termodin%C3%A2mica))]

Note que no diagrama PT existem dois pontos importantes. Um deles é o **ponto triplo** onde coexistem as três fases: sólida, líquida e gasosa; e o **ponto crítico** onde acaba a linha de coexistência entre líquido e gás.

Assim, acima do ponto crítico (região tracejada em preto) está a região supercrítica onde o material se encontra na fase fluida que pode ter características de gases e de líquidos dependendo da condição termodinâmica de temperatura e pressão. Esta região supercrítica é importante tecnologicamente pois muitas características do fluido podem ser modificadas simplesmente variando a condição termodinâmica. A química verde, que é uma área da química onde após processos químicos o solvente (fluido) é recuperado quase 100% e portanto não produz resíduos químicos, utilizam muito fluidos supercríticos para isto.

Imagem da água no ponto triplo:

$$T_c = 0,01^\circ\text{C}$$

$$P_c = 6,04 \times 10^3 \text{ atm}$$



Exercício 1)

Se uma massa de 1 kg de água a 30°C absorve uma quantidade de calor Q , qual é a fase do sistema final e sua temperatura? (a) se $Q = 10$ kcal; (b) se $Q = 500$ kcal; e (c) se $Q = 1000$ kcal.

Dados do enunciado: $m = 10^3$ g; $T_i = 30^\circ\text{C} = 303$ K

Dados conhecidos nas tabelas do livro: $c_{\text{água}} = 1$ cal/g.K e $c_{\text{vapor}} = 0,48$ cal/g.K; 1 cal = 4,18 J Fusão $L_f = 333,5$ J/g e $T_f = 0^\circ\text{C}$; Vaporização $L_v = 2257$ J/g e $T_v = 100^\circ\text{C}$

Respostas: (a) líquido a 40°C; (b) 260 g de líquido e 740g de gás a 100°C; (c) gás de 852,5°C.

Solução nos próximos slides.

Solução do exercício 1)

Dados do enunciado: $m = 1 \text{ kg} = 10^3 \text{ g}$; $T_i = 30^\circ\text{C} = 303 \text{ K}$

Dados conhecidos: $c_{\text{água}} = 1 \text{ cal/g.K} = 1 \text{ kcal/kg.K}$

$c_{\text{vapor}} = 0,48 \text{ cal/g.K} = 0,48 \text{ kcal/kg.K}$; $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

Fusão $L_f = 333,5 \text{ J/g} = 80 \text{ kcal/kg}$ e $T_f = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$;

Vaporização $L_v = 2257 \text{ J/g} = 540 \text{ kcal/kg}$ e $T_v = 100^\circ\text{C} = 373 \text{ K}$

Teste da fase:

- De 30 a $100^\circ\text{C} \rightarrow \Delta T = 70^\circ\text{C} = 70\text{K} \rightarrow Q = mc\Delta T = 70 \text{ kcal}$

\rightarrow Então se $Q < 70 \text{ kcal}$, item (a), não é suficiente para chegar no ponto de fusão da água, mas $Q > 70 \text{ kcal}$, itens (b) e (c), inicia-se a mudança de fase líquido-gás.

- De líquido para vapor $\rightarrow m = 1\text{kg} \rightarrow Q = mL_v = 1 \times 540 = 540 \text{ kcal}$

\rightarrow Então se $Q = 610 \text{ kcal}$ é suficiente para transformar todo o líquido em gás à temperatura de 100°C . Se $Q < 610 \text{ kcal}$, item (b) haverá um equilíbrio de líquido e gás na temperatura 100°C e se $Q > 610 \text{ kcal}$, item (c) o gás será aquecido.

(a) A água ficará abaixo da temperatura de vaporização. Então:

$$Q = mc_{\text{água}}\Delta T \rightarrow 10\text{kcal} = 1\text{kg} \times 1\text{kcal/kg.K} \times (T_f - 303)\text{K}$$

$$10 = (T_f - 303) \rightarrow T_f = 313 \text{ K} = 40^\circ\text{C}$$

Resposta: A temperatura final da água líquida é de 40°C.

(b) A água e o vapor d'água vão coexistir a $T_f = 373 \text{ K} = 100^\circ\text{C}$

$$Q = mc_{\text{água}}\Delta T + m_v L_v$$

$$500\text{kcal} = 1\text{kg} \times 1\text{kcal/kg.K} \times 100\text{K} + m_v \cdot 540\text{kcal/kg}$$

$$500 = 100 + 540m_v \rightarrow m_v = 400 / 540 = 0,74 \text{ kg}$$

Resposta: 260 g de água e 740g de vapor d'água coexistem a 100°C.

(c) O vapor d'água ficará acima da temperatura de vaporização. Então

$$Q = mc_{\text{água}}\Delta T + mL_v + mc_{\text{vapor}}\Delta T$$

$$1000\text{kcal} = 70 \text{ kcal} + 540\text{kcal} + 1\text{kg} \times 0,48\text{kcal/kg.K} \times (T_f - 313)\text{K}$$

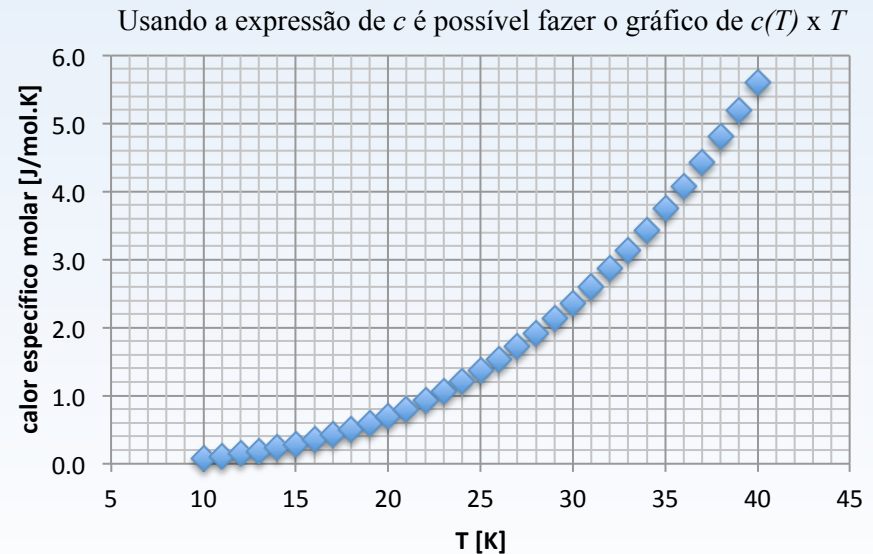
$$390 = 0,48(T_f - 313) \rightarrow 812,5 = (T_f - 313) \rightarrow T_f = 1125,5\text{K} = 852,5^\circ\text{C}$$

Resposta: A temperatura final do vapor d'água é de 852,5°C.

Exercício 2)

Em temperaturas muito baixas, o calor específico molar do sal de rocha varia com a temperatura de acordo com a lei T^3 de Debye: $c = k (T/T_0)^3$ onde $k = 1940 \text{ J/mol.K}$ e $T_0 = 281\text{K}$. (a) Qual é a quantidade de calor Q necessária para elevar a temperatura de 1,5 mol de sal de rocha de 10 K até 40 K? (b) Que valor constante de c deveríamos ter para este sal sabendo que ele receber a quantidade de calor do item anterior para aquecer os mesmos 30 K ? (c) Qual é o calor específico molar à 40K?

Respostas: (a) 83,6 J;
(b) 1,86 J/mol.K; (c) 5,6 J/mol.K
Solução no próximo slide.



Solução do exercício 2)

(a) como o calor específico molar não é constante, mas varia com T, vamos usar a definição da quantidade infinitesimal de calor

$$\begin{aligned}dQ &= ncdT \quad \text{então} \quad Q = \int_{T_i}^{T_f} ncdT \\Q &= \int_{T_i}^{T_f} nk \left(\frac{T}{T_0} \right)^3 dT = \frac{nk}{T_0^3} \int_{T_i}^{T_f} T^3 dT \\Q &= \frac{nk}{T_0^3} \left[\frac{T^4}{4} \right]_{T_i}^{T_f} = \frac{nk}{4T_0^3} \left[T_f^4 - T_i^4 \right]\end{aligned}$$

$$Q = 1,5\text{mol} \times 1940\text{J/mol.K} (40^4 - 10^4)\text{K}^4 / 4 \times 281^3\text{K}^3 = 83,6 \text{ J}$$

Resposta: A quantidade de calor é de 83,6J.

(b) $Q = n c \Delta T$ então $c = Q / n \Delta T = 83,6 \text{ J} / (1,5\text{mol} \times 30\text{K}) = 1,86 \text{ J/mol.K}$

Resposta: O valor do calor específico constante seria 1,86 J/mol.K.

(c) $c = k (T/T_0)^3$ então $c = 1940 \text{ J/mol.K} (40/281)^3 = 5,6 \text{ J/mol.K}$

Resposta: O valor do calor específico em 40K é 1,86 J/mol.K.