

Calorímetro (Capacidade térmica) e estado não estacionário

Primeiramente classifiquemos os sistemas termodinâmicos segundo sua interação com o meio:

- Aberto: Pode fazer/receber trabalho e trocar calor e massa.
- Fechado: Pode fazer/receber trabalho e trocar calor, mas não massa.
- Isolado termicamente: Pode fazer/receber trabalho, mas não trocar massa nem calor.
- Isolado mecanicamente: Pode trocar calor, mas não massa nem fazer/receber trabalho.
- Isolado: Não troca nada.

A expressão matemática da primeira lei da termodinâmica, decorrente da lei de conservação da energia, estabelece:

$$Q=W+\Delta U$$

Sendo:

Q: Quantidade de calor transferida ou gerada por fontes internas.

W: Trabalho mecânico realizado.

U: Energia interna

No caso da segunda lei da termodinâmica estabelece condições para que as transformações termodinâmicas possam ocorrer espontaneamente definindo o conceito de entropia. Sem entrar na definição matemática desta segunda lei, baseados nela podemos afirmar que quando partes de um sistema isolado interagem entre si, a energia tende a dividir-se por igual, até que o sistema alcance um equilíbrio termodinâmico. Este equilíbrio termodinâmico, vai além do equilíbrio térmico e do equilíbrio mecânico. O equilíbrio térmico implica na ausência de transferência de calor entre as partes e assim a mesma temperatura destas partes. Já o equilíbrio mecânico implica a ausência de transferência de trabalho entre as partes e assim o repouso relativo entre elas.

Caso do calorímetro:

Consideremos o calorímetro como um sistema isolado, desta forma a variação da energia interna deste sistema deve ser nula. A soma dos calores transferidos entre suas partes deve ser nula em qualquer intervalo de tempo considerado.

Caso do estado não estacionário:

Ao aquecer uma massa de água M em um recipiente aberto (sistema aberto) com uma fonte de calor e desconsiderando o trabalho mecânico, podemos escrever:

$$Q= \Delta U$$

Onde Q refere-se a soma do calor transferido a essa massa de água pela fonte de calor (Q_{fonte}) e do transferido pela massa de água ao ambiente (Q_{ambiente}). A soma desses dois calores vai a impor a variação na energia interna dessa massa de água a qualquer instante t.

Assumindo que nossa fonte de calor possui uma potência (P) constante podemos estimar a quantidade de calor transferida pela fonte em um intervalo de tempo Δt como:

$$\Delta Q_{\text{fonte}} = P \cdot \Delta t$$

No caso do calor transferido ao ambiente no mesmo intervalo Δt pode ser escrito como:

$$\Delta Q_{\text{ambiente}} = K \cdot S \cdot (T(t) - T_{\text{ambiente}}) \cdot \Delta t$$

Sendo K uma constante de transferência que depende das propriedades de condução de calor na fronteira entre nossa massa de água e o ambiente. S representa a área de transferência de calor ou área de contato entre ambos os meios (massa de água e ambiente). Aqui $T(t)$ representa a evolução temporal da temperatura da massa de água em questão. Na equação anterior assumimos que o ambiente possui uma temperatura constante T_{ambiente} .

Por outro lado, nesse mesmo intervalo de tempo, a energia interna da massa de água variara na forma:

$$\Delta U = M \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Onde C_p representa o calor específico da água a pressão constante.

Se assumimos um intervalo infinitesimal de tempo, após tomar o limite podemos escrever:

$$P - K \cdot S \cdot (T(t) - T_{\text{ambiente}}) = M \cdot C_p \cdot dT(t)/dt$$

Procurando conhecer a evolução temporal da temperatura na massa de água re-escrevemos a expressão anterior como:

$$dt = M \cdot C_p \cdot dT / [P - K \cdot S \cdot (T(t) - T_{\text{ambiente}})]$$

Desta forma, após integrar ambos os lados: t (de 0 a t) e T (de $T(0)$ a $T(t)$), podemos obter a evolução temporal desejada $T(t)$.