

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Depto. de Química, ICEX, Setor de Físico-Química



FÍSICO-QUÍMICA I

Termodinâmica do Equilíbrio

Prof. Wellington Ferreira de MAGALHÃES,
Depto. de Química, sala 239 D.Q, tel.: 3409-5769, e-mail: welmag@ufmg.br

Prof. Nelson Gonçalves Fernandes,
Depto. de Química, sala 239 D.Q, tel.: 3409-5769, e-mail: ngfernandes@ufmg.br

Prof. Amary Cesar Ferreira,
Depto. de Química, sala 121 D.Q, tel.: 3409-5718, e-mail: yrra@qui.ufmg.br

Aula 8

Calor, uma Propriedade Termodinâmica Dependente do Caminho

Propósito:

Nessa aula apresentaremos as definições operacionais de calor em termodinâmica. Também serão desenvolvidas as relações matemáticas para essa propriedade que nos permitem calculá-la em diferentes tipos de transformações de estado.

Objetivo:

Após ter estudado o conteúdo dessa aula o estudante deverá:

- 1- Compreender e interpretar fisicamente o conceito de calor em Físico-Química.
- 2- Entender a diferença entre o significado cotidiano da palavra calor e seu significado científico.
- 3- Entender o conceito de capacidade térmica.
- 4- Calcular a quantidade de calor trocado nas transformações de estado termodinâmicas.
- 5- Compreender e interpretar fisicamente os conceitos de transformações reversíveis e irreversíveis.

1. Introdução

Nessa aula, vamos desenvolver o conceito termodinâmico de calor. Sabemos que em nosso cotidiano usamos com frequência a palavra calor com um sentido diferente daquele que ele tem no meio científico. Vamos então desenvolver o conceito científico de calor, sem, no entanto, prescindir do uso de seu significado cotidiano. Devemos, entretanto, compreender que se estamos utilizando a palavra calor no contexto de um discurso técnico-científico temos então de interpretá-la dentro desse contexto.

É comum escutarmos no dia-a-dia uma pessoa exclamar: “*estou com muito calor hoje*”. Mostraremos que do ponto de vista do significado científico da palavra calor, essa despreziosa frase não tem nenhum significado compreensível. No entanto em nosso cotidiano entendemos perfeitamente bem o que nosso interlocutor está querendo nos dizer. Ele quer apenas expressar sua sensação de que a temperatura ambiente está alta. Ele poderia perfeitamente dizer: “*você notou como a temperatura ambiente hoje está elevada?*”. Embora essa nova frase esteja conceitualmente correta do ponto de vista científico, ela não expressa com a devida ênfase a sensação de desconforto do nosso interlocutor com a temperatura ambiente, como o faz com a primeira frase. Assim devemos ter a consciência e a sabedoria de sabermos usar uma dada palavra com seus múltiplos significados no devido contexto. Essa discussão do uso das palavras no contexto do cotidiano e no contexto científico é de capital importância para o ensino das ciências e constitui ramo de pesquisa na área de educação [BARROS 2009, LIMA 2008, MORTIMER 1998]

2. Calor e capacidade térmica

Vamos nessa seção desenvolver uma definição operacional para outra grandeza termodinâmica, que em geral estamos interessados em obter das mudanças de estado termodinâmicas, o calor. Na Aula 3, ao ser discutida a propriedade termodinâmica temperatura, mencionamos duas características do calor sem, no entanto, defini-lo

operacionalmente: a primeira, dissemos que o calor é uma forma de transferência de energia; a segunda, falamos que o fluxo de calor se faz na direção do corpo mais quente, apresentando uma temperatura mais alta, para o corpo mais frio, aquele apresentando uma temperatura mais baixa. Da discussão sobre o princípio zero da termodinâmica feita naquela oportunidade, pudemos ainda dar uma definição qualitativa e provisória do calor como:

Calor é uma quantidade física ou termodinâmica que, na ausência de trabalho, escoar espontaneamente entre dois corpos que não estão em equilíbrio térmico, do corpo de temperatura mais alta para o de temperatura mais baixa. Essa transferência de energia altera propriedades físicas e químicas desses corpos, levando-os ao equilíbrio térmico, *i.e.*, no regime onde eles apresentam a mesma temperatura.

Essa definição é, no entanto, insuficiente para determinarmos experimentalmente o valor do calor trocado entre dois corpos, não sendo uma definição operacional e, portanto é de pouca utilidade prática. Ela é apenas uma definição qualitativa. No entanto, ela já nos mostra certas conseqüências e característica dos processos que envolvem calor, e já representa uma conceituação científica e um acréscimo ao significado cotidiano da palavra calor.

Já no ensino médio aprendemos que para aquecer de uma mesma variação de temperatura uma mesma massa de diferentes substâncias, gastamos quantidades diferentes de calor e, portanto, gastamos diferentes quantidades de um mesmo combustível, que queimamos para aquecê-las. Por exemplo, para aquecer 1 kg (aproximadamente 1 L) de água de 25°C até o início de sua ebulição a 100°C em um fogão a gás, gastamos aproximadamente 6,34 g do gás butano contido em um botijão de gás de cozinha. No entanto, para aquecer a panela de alumínio de paredes grossas e pesando também 1 kg, gastamos aproximadamente somente 1,37 g de butano. Se partirmos da hipótese de que a quantidade de calor liberado pela queima

de uma certa massa fixa de um combustível é uma característica intrínseca desse combustível, então podemos concluir que gastar mais butano para aquecer 1 kg de água do que para aquecer a mesma massa de alumínio da mesma variação de temperatura (aqui 75°C) implica que a mesma quantidade de calor não tem a mesma eficiência para provocar variações de temperatura em diferentes substâncias. Outro resultado importante é que se aquecemos 1 kg de água de 0°C até 75°C , gastamos novamente aproximadamente os mesmos 6,34 g de butano. Dessa forma percebemos que a quantidade de calor gasta para uma mesma variação de temperatura, não depende do valor das temperaturas inicial e final, mas somente da diferença (ou variação) entre essas temperaturas. A experiência também nos mostra que se formos aquecer 2 kg de água no fogão, gastaremos o dobro da massa de butano que gastamos para aquecer apenas 1 kg de água da mesma variação de temperatura. Se triplicarmos a massa de água também triplicamos a massa de butano gasta para realizar a mesma variação de temperatura (aqui 75°C). Isso também é verdade quando duplicamos triplicamos a massa de alumínio que aquecemos de uma mesma variação de temperatura. Dessa forma, concluímos que o calor gasto no aquecimento é proporcional à massa da substância aquecida quando a variação de temperatura é mantida constante. Por outro lado, se aquecemos 1 kg de água de 25°C até 175°C , fazendo sua temperatura varia de 150°C , o dobro de 75°C , gastamos novamente o dobro de butano (12,68 g) do que aquela gasta para aquecê-la de apenas 75°C . Vemos então que a quantidade de calor é também proporcional à variação de temperatura que ela causa na substância. A partir desse raciocínio vemos que a quantidade de calor necessária para variar a temperatura de uma dada substância é simultaneamente proporcional à variação de temperatura sofrida pela substância e à sua massa que sofre a variação de temperatura, logo o calor gasto deve ser proporcional ao produto da massa aquecida pela sua variação de temperatura. Como a massa do sistema aquecido é proporcional à quantidade de matéria, então o calor também é proporcional ao produto da quantidade de matéria pela variação de temperatura sofrida.

Das observações acima, usando a letra q para simbolizar o calor, podemos abstrair que:

$$q_p = \bar{c}_p m \Delta T = \bar{c}_p m (T_f - T_i) \quad [8.1]$$

ou, analogamente,

$$q_p = \bar{c}_{p,m} n \Delta T = \bar{c}_{p,m} n (T_f - T_i) \quad [8.2]$$

O índice p , apêndice ao símbolo q_p , indica que esse calor foi trocado em um processo isobárico, no qual a pressão do sistema é mantida constante. \bar{c}_p e $\bar{c}_{p,m}$ são as constantes de proporcionalidade entre o calor e o produto da massa (em gramas ou kilogramas) ou da quantidade de matéria (em número de mols) pela variação da temperatura sofrida pelo sistema. Essas grandezas são propriedades físicas intrínsecas de cada sistema. As barras sobre a letra c minúscula desses símbolos indicam que se trata de um valor médio. Essas duas constantes de proporcionalidade têm os seguintes nomes: \bar{c}_p é chamada de **capacidade calorífica específica média a pressão constante** ou também de **capacidade térmica específica média a pressão constante**, enquanto $\bar{c}_{p,m}$ é chamada de **capacidade calorífica molar média a pressão constante** ou **capacidade térmica molar média a pressão constante**. Os nomes dessas propriedades físicas com a palavra “térmica” em vez da palavra “calorífica” são preferíveis uma vez que o termo capacidade calorífica dá a impressão de que o sistema tem calor guardado nele. E isso é falso, uma vez que calor não é uma propriedade de estado e sim uma propriedade dependente do caminho (ou não de estado), como discutiremos mais adiante. Em geral, para simplificar a redação de textos e as falas em salas de aulas, é comum chamar essas constantes de simplesmente capacidade térmica ou capacidade calorífica, inclusive são esses os nomes em geral ensinados no ensino médio, mas esse uso deve-se restringir à situações onde não se tenha dúvida de qual capacidade térmica está se referindo. Por exemplo, quando estivermos referindo especificamente a uma equação ou a um símbolo escrito que explicita o índice p que caracteriza a constância da pressão, ou

também quando tivermos nos referindo de forma genérica a qualquer uma das capacidades térmicas do sistema. Isso porque como veremos adiante, podemos definir vários e vários valores de capacidades térmicas específicas ou molares para uma mesma substância ou sistema.

Daquilo que discutimos acima, quando falávamos do aquecimento de 1 kg de água ou de alumínio, é evidente que cada substância pura ou sistema terá uma capacidade térmica específica ou molar característica sua. E tendo em vista que para aquecer massas iguais de água e alumínio da mesma variação de temperatura gastamos mais calor (mais combustível e às vezes também mais tempo) que para aquecer o alumínio, devemos concluir que a água tem uma capacidade térmica específica da ordem de 4,6 (= 6,34/1,37) vezes maior que o alumínio.

Evidentemente se usamos a eq. 8.1 e a eq. 8.2 para calcular o calor envolvido na variação da temperatura de uma dada mudança de estado do sistema, temos de encontrar o mesmo valor. Sendo assim, os valores de c_p e de $c_{p,m}$ devem estar relacionados entre si, de tal modo que, conhecido o valor de uma das capacidades térmicas, podemos calcular o valor da outra. Para obtermos essa relação matemática, basta tomar a razão entre as equações 8.1 e 8.2 e, usando M para a massa molar da substância investigada, obter:

$$c_{p,m} = c_p M . \quad [8.3]$$

Das equações 8.1 e 8.2 podemos definir as capacidades térmicas médias específicas e molares a pressão constante pelas seguintes equações :

$$\bar{c}_p = \frac{q_p}{m\Delta T} \quad [8.4]$$

$$\bar{c}_{p,m} = \frac{q_p}{n\Delta T} \quad [8.5]$$

O produto da massa pela capacidade térmica específica média na eq. 8.1, e o produto da quantidade de matéria pela capacidade térmica molar média na eq. 8.2 são

ambas iguais à capacidade térmica média a pressão constante do sistema e é simbolizado por \bar{C}_p (note que agora o C é maiúsculo). A **capacidade térmica média a pressão constante do sistema** é igual à quantidade de calor necessária para aquecer toda a matéria do sistema de um grau Celsius.

$$\bar{C}_p = m\bar{c}_p = n\bar{c}_{p,m} \quad [8.6]$$

Assim as duas equações eq. 8.1 e eq. 8.2 podem ser unidas em uma única equação da forma:

$$q_p = \bar{C}_p \Delta T = \bar{C}_p (T_f - T_i) \quad [8.7]$$

Exercício 8.1: Sabendo que 1 g queimado de butano fornece 49,5 kJ de calor, e com base no texto desta seção 2:

- CALCULE** o calor gasto para aquecer 1 kg de água de 25°C a 100°C.
- CALCULE** o calor gasto para aquecer 1 kg de alumínio de 25°C a 100°C.
- CALCULE** a capacidade térmica específica média da água entre 25 e 100°C.
- CALCULE** a capacidade térmica molar média da água entre 25 e 100°C
- CALCULE** a capacidade térmica específica média do alumínio entre 25 e 100°C.
- CALCULE** a capacidade térmica molar média do alumínio entre 25 e 100°C.
- MOSTRE** que está correta a afirmação: “água tem uma capacidade térmica específica da ordem de 4,6 vezes maior que o alumínio”.

2.1 Capacidade térmica (calorífica) a pressão constante

Todo o raciocínio que desenvolvemos até agora, relativamente ao aquecimento de uma substância ou sistema, supôs implicitamente que as capacidades térmicas dos sistemas termodinâmicos são constantes e têm o mesmo valor em todas as

temperaturas. Como veremos a seguir isso não é absolutamente verdade e tão somente uma aproximação simplificadora que como veremos pode não ser aceitável em trabalhos de grande exatidão. Para demonstrar isso usaremos o mesmo procedimento lógico que nos levou a definir essas propriedades físicas. Se aquecemos em um fogão a gás 1 kg de alumínio da temperatura ambiente de 25°C até 775°C gastamos 16,7 g do gás butano contido no botijão de gás. Como a variação de temperatura nesse caso foi de 750°C, dez vezes maior que no caso discutido anteriormente. Esperávamos, portanto gastar dez vezes mais do combustível butano, ou seja, 13,7 g para promover tal aquecimento. Porém, estranhamente, gastamos mais do isso. O motivo dessa diferença está justamente no fato de que a capacidade térmica não ser uma propriedade física constante, mas uma função que depende da temperatura. Assim, enquanto aquecemos uma substância ou um sistema a capacidade térmica muda de valor à medida que a temperatura do corpo se altera. Por isso é que chamamos as capacidades térmicas usadas nas equações eq. 8.2 e eq. 8.3 e definidas nas equações eq. 8.4 e eq. 8.5 de capacidades térmicas médias. Assim, a razão do calor gasto para aquecer um corpo de 1 g de massa pela variação de sua temperatura não é a capacidade térmica específica do corpo em nenhuma das temperaturas entre as quais se processou o aquecimento, mas sim a capacidade térmica média entre essas temperaturas. Para definirmos a capacidade térmica em uma dada temperatura usamos a noção matemática de limite, e definimos a **capacidade térmica a pressão constante** de um sistema em uma dada temperatura T pelo seguinte limite:

$$c_p = \frac{1}{m} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q_p}{\Delta T} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p \quad [8.8]$$

$$c_{p,m} = \frac{1}{n} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q_p}{\Delta T} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p \quad [8.9]$$

A segunda igualdade da equação acima decorre da definição de derivada como sendo o limite da variação ou da quantidade de alguma variável dividida pela variação de uma segunda variável quando a variação dessa última tende a zero. A relação matemática entre c_p e $c_{p,m}$, continua sendo aquela dada pela eq. 8.3, por isso é que não usamos as barras sobre os c naquela equação.

Tendo em vista que estamos sempre preocupados em estabelecer definições operacionais para as grandezas físicas e termodinâmicas, vamos demonstrar que as equações eq. 8.8 e 8.9 já se constituem de fato em definições operacionais de capacidade térmica. Para isso devemos descrever qual é o procedimento experimental (operacional) de se determinar os limites dessas equações.

2.1.1 Um exemplo trabalhado: determinando a capacidade térmica de um sólido

A seqüência de procedimentos práticos do roteiro abaixo permite a realização de um experimento para determinar a capacidade térmica específica de um metal qualquer. O experimento é realizado utilizando uma garrafa térmica de vidro de aproximadamente 220 mL que funciona como um bom calorímetro para os nossos propósitos. A capacidade térmica média do calorímetro C_K é conhecida. Um calorímetro é um dispositivo (um recipiente) construído de paredes adiabáticas que isola termicamente o seu interior com relação à troca de calor com o meio exterior, as vizinhanças.

Procedimento experimental: Determinando a capacidade térmica a pressão constante de um metal em uma dada temperatura.

- 1- Coloque cuidadosamente um tarugo de alumínio de uma polegada (2,54 cm) de diâmetro e 10 cm de comprimento, cuja massa é igual a 136,7 g no interior de um calorímetro adiabático constituído de uma garrafa térmica de vidro de 220 mL aproximadamente, o calorímetro C .

- 2- Tampe o calorímetro contendo o metal com uma rolha feita com um tarugo de isopor munido de um furo central através do qual se fez passar um termômetro. Dispare imediatamente um cronômetro (ou relógio). Anote a temperatura indicada no termômetro. Mantenha o calorímetro fechado dessa forma e anote a temperatura a cada 30 s até que seis indicações iguais sejam anotadas. Simbolizaremos essa temperatura do metal alumínio como θ_C .
- 3- Em seguida encha uma garrafa térmica auxiliar de vidro de 220 mL (calorímetro A) com água quente, a uma temperatura de aproximadamente 50°C.
- 4- Tampe calorímetro A contendo a água quente com outra rolha feita com um tarugo de isopor através do qual se é colocado o mesmo termômetro usado na medida anterior. Dispare imediatamente um cronômetro (ou relógio) e anote a temperatura indicada no termômetro. Mantenha a garrafa fechada dessa forma e anote a temperatura a cada 30 s até que seis indicações iguais sejam anotadas. Simbolizaremos essa temperatura do metal alumínio como θ_A .
- 5- Transfira rapidamente a água quente do calorímetro A para o calorímetro M contendo o tarugo do metal alumínio, tendo o cuidado de cobri-lo completamente com a água; tenha um nível de água em torno de 0,5 cm acima do tarugo.
- 6- Tampe novamente a garrafa térmica e insira o termômetro de volta, anotando a temperatura a cada 30 s, até que seis indicações iguais sejam anotadas. Simbolizaremos essa temperatura final do metal alumínio e da água como θ_{MA} .
- 7- Transfira somente a água do calorímetro C, contendo o tarugo, completamente para uma proveta de 500 ml e meça seu volume V_A . Para se obter a dependência da capacidade térmica do sólido com a variação de temperaturas, os passos de 1 a 6 acima devem ser repetidos para outras temperaturas de interesse.

Os resultados típicos desse experimento, são dados na Tabela 8.1. Esses resultados foram obtidos para uma massa de água quente $m_A = 170$ g, massa do tarugo de alumínio de $m_M = 136,7$ g e temperatura inicial do alumínio de $\theta_M = 25^\circ\text{C}$. A capacidade calorífica médio do calorímetro vale $C_K = 20$ cal K^{-1} . Para a análise dos resultados, precisamos dos seguintes dados adicionais:

Capacidade calorífica específica média da água: $c_{p,A} = 1$ cal K^{-1} g^{-1} ;

Densidade da água : $\rho_A = 1$ g/mL;

Tabela 8.1: Temperatura final do metal e da água na determinação da capacidade térmica do alumínio a 25°C para diferentes valores de temperatura da água quente, usadas para levantar o limite da equação de definição da capacidade térmica eq. 8.8..

$\theta_A / ^\circ\text{C}$	$\theta_{MA} / ^\circ\text{C}$	$\Delta\theta_A / ^\circ\text{C}$	$\Delta\theta_M / ^\circ\text{C}$	$\bar{c}_{p,M} / \text{cal K}^{-1} \text{g}^{-1}$
50,000	44,349	-5,651	19,349	0,2169
45,000	40,482	-4,518	15,482	0,2166
40,000	36,613	-3,387	11,613	0,2164
35,000	32,743	-2,257	7,743	0,2162
30,000	28,872	-1,128	3,872	0,2160

Tratamento e discussão dos dados experimentais:

Nesse experimento o calor que sai da água quente, q_A , é usado para aquecer o metal e o calorímetro C, que absorvem cada um os calores q_M e q_K respectivamente. De acordo com a eq. 8.1, quando a temperatura de um corpo aumenta, unicamente devido à troca de calor, o calor que ele troca é positivo e ele absorveu calor. Quando um corpo se esfria, unicamente devido à troca de calor, o calor que ele troca é negativo e ele liberou calor.

Nesse experimento o metal e o calorímetro C aumentam de temperatura e os calores que eles trocam são positivos. Já água no calorímetro A se esfria e sua temperatura cai, logo, o calor trocado por ela é negativo. Como todo calor liberado

pela água quente só pode ter sido transferido para o metal e para o calorímetro C, então o calor liberado tem de ser em módulo igual ao calor absorvido, uma vez que a mistura da água quente com o metal ocorre de forma adiabática. Assim trocando o sinal do calor liberado pela água quente ele fica igual à soma dos calores absorvidos pelo metal e pelo calorímetro C, e escrevemos:

$$q_K + q_M = q_A \quad [8.10]$$

Vale lembrar que todos os calores trocados nesse experimento e que aparecem na eq. 8.10, são calores a pressão constante, no caso a pressão atmosférica. Não usamos o índice p para seus símbolos para torná-los mais leves, pois o mais correto seria escrever algo como: $q_{p,KM} + q_{p,M} = -q_{p,A}$. Usando a eq. 8.1 para calcular cada um dos calores da eq. 8.10 e usando T no lugar de θ , uma vez que uma variação de temperatura na escala Celsius é numericamente igual à variação na escala kelvin, obtemos

$$\bar{C}_{KM}\Delta T_M + \bar{c}_{p,M}m_M\Delta T_M = -\bar{c}_{p,A}m_A\Delta T_A \Rightarrow$$

$$\bar{c}_{p,M}m_M\Delta T_M = -\bar{c}_{p,A}m_A\Delta T_A - \bar{C}_{KM}\Delta T_M$$

Explicitando a capacidade térmica média do metal na equação acima obtemos a equação:

$$\bar{c}_{p,M} = -\frac{\bar{c}_{p,A}m_A\Delta T_A + \bar{C}_{KM}\Delta T_M}{m_M\Delta T_M} = -\frac{q_A + q_{KM}}{m_M\Delta T_M} = \frac{q_M}{m_M\Delta T_M} \quad [8.11]$$

Note que nas equações acima \bar{C}_{KM} com C maiúsculo está representando a capacidade térmica média do calorímetro M como um todo entre as temperaturas de 25 a 50°C.

Fazendo a diferença de temperaturas ΔT_M na eq. 8.11 ser suficientemente pequena, uma operação que em cálculo nos leva ao limite para uma variação da temperatura do metal tendendo a zero ($\Delta T_M \rightarrow 0$) na capacidade térmica específica média do metal, obtemos exatamente o limite que define a capacidade térmica em uma dada temperatura T :

$$\lim_{\Delta T_M \rightarrow 0} \bar{c}_{p,M} = - \lim_{\Delta T_M \rightarrow 0} \frac{\bar{c}_{p,A} m_A \Delta T_A + \bar{C}_{KM} \Delta T_M}{m_M \Delta T_M} = \lim_{\Delta T_M \rightarrow 0} \frac{q_{p,M}}{m_M \Delta T_M} \equiv c_{p,M}(T) \quad [8.12]$$

Dessa forma, se medimos a capacidade térmica média para várias variações de temperaturas do metal nas quais a temperatura inicial é sempre a mesma, à medida que essa variação de temperatura diminui a temperatura final do metal se aproxima da temperatura inicial e a capacidade térmica específica média se aproxima da capacidade térmica específica na temperatura inicial.

Inserindo os resultados do experimento descrito acima e mostrados na Tabela 8.1 para várias temperaturas da água quente, calculamos as capacidades térmicas específicas médias da última coluna dessa tabela. A Figura 8.1 mostra o gráfico de $\bar{c}_{p,M}$ versus $\Delta\theta_M = \Delta T_M$ obtidos no experimento. Para estimar o limite quanto a variação da temperatura do metal tende a zero, basta extrapolar a curva que melhor se ajusta aos dados experimentais para zero. A Figura 8.1 mostra nitidamente que a parábola se ajusta melhor aos dados que a reta, assim o intercepto da parábola é a melhor estimativa que podemos fazer com os dados disponíveis desse experimento para a capacidade térmica específica do alumínio a 25°C, cujo valor é c_p (exp. do Al a 25°C) = 0,2158 cal K⁻¹ g⁻¹. Comparando esse valor experimental com aquele encontrado na literatura c_p (Al a 25°C da lit.) = 0,215806 cal K⁻¹ g⁻¹. O que leva a um erro experimental relativo de apenas 0,009%! Esse resultado é altamente exato, no entanto para chegar a esse resultado foi preciso usar um termômetro capaz de medir as temperaturas envolvidas com precisão de milésimo de grau Celsius, um termômetro não é facilmente disponível para um laboratório de ensino.

Conclusão:

Mostramos através dessa sucessão de várias repetições de um experimento, como estimar o valor de uma propriedade termodinâmica, aqui no caso a capacidade térmica específica em uma dada temperatura, definida através de uma derivada, que é

obtida levantando-se experimentalmente um limite. É interessante notar que o limite que estamos levantando é tal que quando a variação da temperatura do metal tende a zero, o calor trocado pelo metal também tende a zero. Veremos no decorrer do nosso estudo da Físico-Química, que outras grandezas termodinâmicas são definidas através de derivadas, tais como um volume parcial molar V_i , uma pressão interna π_T do sistema, o coeficiente de Joule-Thomson μ , uma energia livre de Gibbs de reação $\Delta_r G$, etc.. Outro aspecto interessante a ser destacado desse é o forte viés experimental da termodinâmica, inclusive fazendo uma análise metrológica da precisão da aparelhagem, no caso o termômetro, necessária para o bom êxito do experimento. A capacidade térmica específica a pressão constante do alumínio a 25°C e 50°C é, respectivamente, 0,2158 e 0,2185 J K⁻¹ mol⁻¹, resultando em uma variação de apenas 0,0027. Isso por si só já demonstra o alto nível de precisão que é necessária às medições, quando se pretende medir experimentalmente variações nas capacidades térmicas tão pequenas quanto milésimos e até décimos de milésimos de unidades de capacidade térmica.

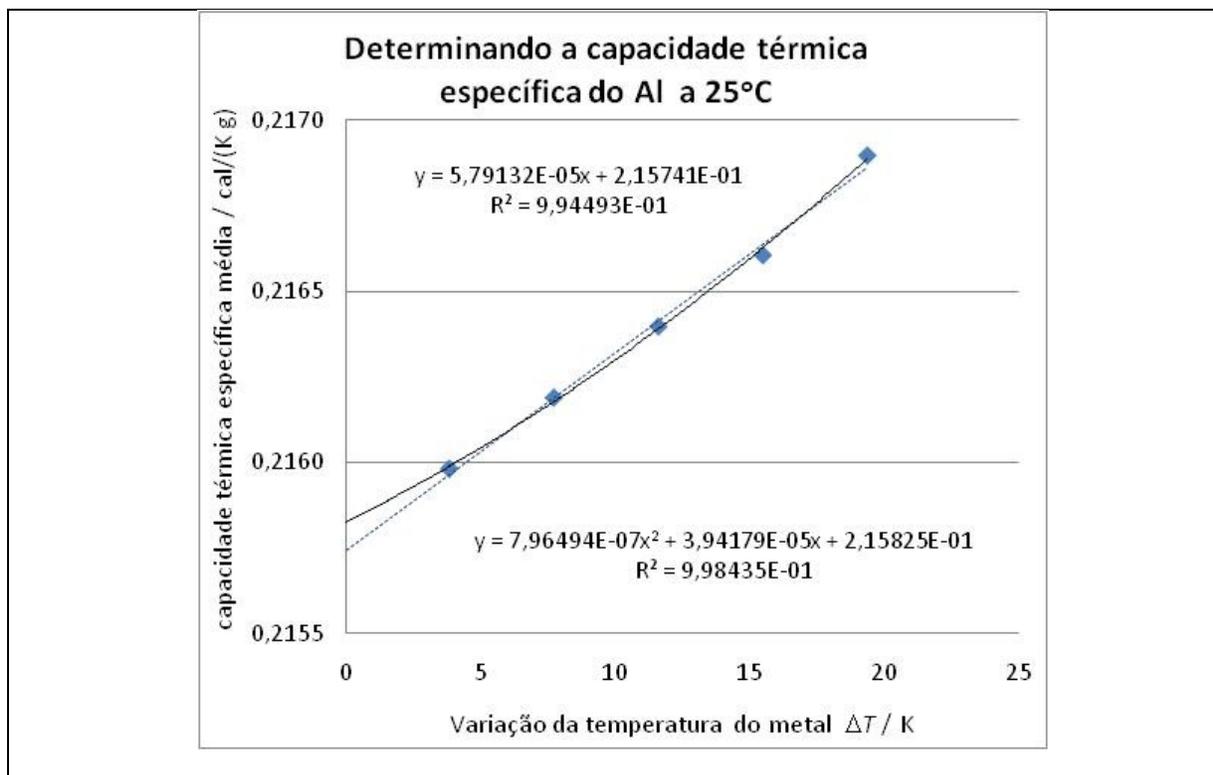


Figura 8.1:

Determinação da capacidade térmica específica do alumínio a 25°C. O limite de variação de temperatura nulo nos dá a capacidade térmica na temperatura desejada e corresponde ao intercepto da linha contínua apresentada nesse gráfico resultante de um ajuste pelo método dos mínimos quadrados de uma parábola, que vale $c_p(\text{exp. do Al a } 25^\circ\text{C}) = 0,215825 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}$. O valor da literatura [ATIKINS 2008] nessa temperatura é $c_p(\text{Al a } 25^\circ\text{C da lit.}) = 0,215806 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

Exercício 8.2: Considere os resultados apresentados acima para o experimento de determinação da capacidade térmica do alumínio a 25°C. Quando se mistura a água a 50°C com o metal a 25°C a temperatura final do metal e da água θ_{MA} é 44,349°C, vide Tabela 8.1.

- (a) **CALCULE** a variação da temperatura do metal ΔT_M .
- (b) **CALCULE** o calor q_A liberado pela água quente.
- (c) **CALCULE** o calor q_K absorvido pelo calorímetro C, supondo que a sua capacidade térmica é exatamente 20 cal K^{-1} .
- (d) **CALCULE** o calor q_C absorvido pelo metal.
- (e) **CALCULE** a capacidade térmica média a pressão constante do metal. **INDIQUE** se esse valor está de acordo com aquele apresentado no gráfico da Figura 8.1? **JUSTIFIQUE** sua indicação com base em uma estimativa gráfica da capacidade térmica calculada no gráfico da Figura 8.1.

2.2 Capacidade térmica (calorífica) a volume constante

Quando a temperatura de um sistema termodinâmico é alterada pela ação exclusiva da transferência de calor em uma mudança de estado isovolumétrica, as equações correspondentes às equações 8.1 e 8.2 para o cálculo do calor a volume constante q_V tornam-se:

$$q_V = \bar{c}_V m \Delta T = \bar{c}_V m (T_f - T_i) \quad [8.13]$$

$$q_V = \bar{c}_{V,m} n \Delta T = \bar{c}_{V,m} n (T_f - T_i) \quad [8.14]$$

Analogamente às equações eq. 8.8 e 8.9, definimos a **capacidade térmica a volume constante** de um sistema em uma dada temperatura T pelas equações:

$$c_V = \frac{1}{m} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q_V}{\Delta T} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V \quad [8.15]$$

$$c_{V,m} = \frac{1}{n} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q_V}{\Delta T} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V \quad [8.16]$$

A capacidade térmica a volume constante é muito mais difícil de ser medida que a capacidade térmica a pressão constante para sistemas líquidos e sólidos, pois é praticamente impossível impedir que um sistema sólido ou líquido se dilate em um aquecimento ou se contraia em um resfriamento. No entanto é fácil medir a capacidade térmica a volume constante para sistemas completamente ou parcialmente gasosos (sistemas heterogêneos envolvendo uma fase gasosa e outras líquidas ou sólidas)

3. Definição operacional de calor

A conceituação moderna de calor, de capacidades térmicas e dos procedimentos de suas medições, a chamada **calorimetria**, foi estabelecida por Joseph BLACK (Físico e Químico escocês, Bordeaux 1728–Edimburgo 1799, descobriu o magnésio, 1755, fundou a calorimetria) entre 1757-1762. O procedimento de determinação da capacidade térmica de um metal apresentado e discutido na seção 2.1.1 nos permite discutir uma dessas características modernas da conceituação de calor.

Considere que escolhamos como sistema, no experimento da seção 2.1.1, apenas o metal do qual desejamos medir a capacidade térmica. Nesse caso, a água

quente que adicionamos ao calorímetro contendo o metal, assim como o próprio calorímetro e todo o resto do universo (tudo aquilo de fora do calorímetro) são suas vizinhanças. No entanto, do ponto de vista das trocas de calor, elas só podem ser feitas entre o metal, a água e o calorímetro, devido às paredes adiabáticas do calorímetro. Assim é costume definirmos em certas situações práticas aquilo que chamamos de **vizinhanças imediatas**, aquela que está em contato direto com o sistema e com a qual toda troca de calor ou de trabalho ocorre e que está isolada do restante do universo. Assim, as vizinhanças imediatas do metal, no experimento discutido, são a água e as paredes internas do calorímetro. Uma vez que todo calor trocado é feito com a vizinhança imediata e em módulo é igual ao calor trocado pelo sistema, podemos determinar o calor do sistema q através do calor das vizinhanças q_{viz} , obtido de medições de massa e de variação de temperatura feitas nas vizinhanças imediatas do sistema. Usaremos essa idéia da medição de calor do sistema feita nas vizinhanças na definição operacional de calor. Note que se uma propriedade termodinâmica tem o índice “viz”, ela se refere a uma grandeza associada à vizinhança, se a propriedade termodinâmica não tem o índice “viz”, então ela se refere ao sistema, que é a parte do universo de nosso interesse. Se o sistema absorve calor a vizinhança libera e vice-versa, como convencionamos que calor absorvido é positivo e calor liberado é negativo, obtemos a seguinte igualdade:

$$q = -q_{\text{viz}} \quad [8.17]$$

No caso do experimento analisado, podemos rearranjar a eq. 8.10 para a forma:

$$q_M = -(q_{KM} + q_A),$$

que, comparando esse resultado com a eq. 8.16 obtemos:

$$q_{\text{viz}} = q_{KM} + q_A.$$

Rearranjando as definições de capacidades térmicas dadas pelas equações eq. 8.8, eq. 8.9, eq. 8.15 e eq. 8.16 podemos escrever as equações gerais para as quantidades infinitesimais de calor dq_p e dq_V como:

$$dq_p = mc_p dT = nc_{p,m} dT = C_p dT \quad [8.18]$$

ou

$$dq_v = mc_v dT = nc_{v,m} dT = C_v dT . \quad [8.19]$$

Integrando essas equações obtemos as equações gerais para as quantidades finitas de calor q_p e q_v como :

$$q_p = \int_i^f dq_p = \int_{T_i}^{T_f} mc_p dT = \int_{T_i}^{T_f} nc_{p,m} dT = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad [8.20]$$

ou

$$q_v = \int_i^f dq_v = \int_{T_i}^{T_f} mc_v dT = \int_{T_i}^{T_f} nc_{v,m} dT = \int_{T_i}^{T_f} C_v dT \quad [8.21]$$

Observe que nessas equações assumimos um valor médio das capacidades térmicas entre as temperaturas inicial T_i e final T_f como sendo um valor constante representativo das capacidades térmicas no intervalo de temperatura. Isso significa que para sistemas fechados, os produtos mc_p ou nc_p (respectivamente mc_v ou nc_v , para medidas à volume constante) podem ser retiradas para fora do sinal das integrais e, assim, recuperamos as equações eq. 8.1 e eq. 8.2 para q_p , ou as equações eq. 8.13 e eq. 8.14 para q_v .

Das considerações acima nessa seção, estamos agora em condições de estabelecer uma definição operacional de calor da seguinte forma:

Calor, q , é uma quantidade que escoia através da fronteira de um sistema, devido a diferença de temperatura entre o sistema e suas vizinhanças, quando de uma mudança de estado do sistema, e é proporcional à massa de água líquida, que nas vizinhanças imediatas e termicamente isoladas, sofre uma variação isobárica de sua temperatura de 1°C.

Nessa definição operacional, a restrição do estado físico da água ao estado líquido, é para garantir que essa vizinhança é monofásica e não é constituída de duas fases em equilíbrio termodinâmico, como na fusão ou ebulição, quando a água mantém sua temperatura constante mesmo com a absorção ou liberação de calor. Dessa definição operacional temos que a expressão para o calor do sistema dependerá da massa de água nas vizinhanças imediatas, de sua capacidade térmica e da variação de temperatura dessas vizinhanças. Assim as expressões para o calor em processos isobáricos ou isovolumétricos serão:

$$q_p = -\left(\int_i^f dq_p\right)_{\text{viz}} = -\left(\int_{T_i}^{T_f} mc_p dT\right)_{\text{viz}} = -\left(\int_{T_i}^{T_f} nc_{p,m} dT\right)_{\text{viz}} = -\left(\int_{T_i}^{T_f} C_p dT\right)_{\text{viz}} \quad [8.22]$$

$$q_V = -\left(\int_i^f dq_V\right)_{\text{viz}} = -\left(\int_{T_i}^{T_f} mc_V dT\right)_{\text{viz}} = -\left(\int_{T_i}^{T_f} nc_{V,m} dT\right)_{\text{viz}} = -\left(\int_{T_i}^{T_f} C_V dT\right)_{\text{viz}} \quad [8.23]$$

No entanto, em função da eq. 8.17, essas equações levam aos mesmos valores obtidos através das equações eq. 8.20 e eq. 8.21, nas quais os valores de massa ou quantidade de matéria e das capacidades térmicas são aquelas do sistema, se temos evidências experimentais de que houve a troca de calor entre o sistema e as vizinhanças através de suas fronteiras diatérmicas.

As equações 8.22 e 8.23 podem ser reduzidas a uma forma mais simples se pudermos tomar um valor constante para as capacidades térmicas entre as temperaturas inicial e final. Esse valor constante é a capacidade térmica média entre essas duas temperaturas, assim uma vez que fatores multiplicativos constantes podem sair da integração, as equações acima se transformam em:

$$q_p = -(\bar{c}_p m \Delta T)_{\text{viz}} = -(\bar{c}_{p,m} n \Delta T)_{\text{viz}} \quad [8.24]$$

$$q_V = -(\bar{c}_V m \Delta T)_{\text{viz}} = -(\bar{c}_{V,m} n \Delta T)_{\text{viz}} \quad [8.25]$$

Que são análogas às eq. 8.1, eq. 8.2, eq. 8.13 e 8.14, resultando nos mesmos valores para os respectivos calores, mas envolvendo medições nas vizinhanças imediatas.

Retomemos aqui uma discussão sobre o experimento da seção 2.1.1 para a determinação da capacidade térmica de um metal. Se escolhermos o metal, o calorímetro C e a água quente como sistema, então nenhum calor é trocado entre esse sistema e suas vizinhanças, pois o metal e a água quente estão sempre envoltos por um isolante térmico, digamos perfeito. Se por outro lado, chamamos o metal e o calorímetro C de sistema e a água quente de suas vizinhanças imediatas, então o sistema absorve calor de suas vizinhanças imediatas e de mais nenhum lugar. Esse foi o raciocínio usado para escrever a eq. 8.10. No contexto da segunda escolha para definirmos o sistema, o calor absorvido pelo sistema pode se calculado pela eq. 8.24 usando apenas resultados de medições de propriedades das vizinhanças: a massa da água quente sua capacidade térmica e sua variação de temperatura.

Exercício 8.3: Um estudante segura com uma pinça com cabo de madeira uma pequeno tarugo (1 in de diâmetro e 3,5 cm de altura) de 158,85 g de cobre ($M = 63,54 \text{ g/mol}$ $\rho = 8,960 \text{ g/cm}^3$) sobre a chama de um fogão a gás por alguns segundos. Ele retira o tarugo da chama e mede sua temperatura inserindo um termômetro em um orifício cilíndrico existente na barra metálica. Uma temperatura de $35,3^\circ\text{C}$ é medida. Imediatamente, a barra aquecida do metal é mergulhada em um copo contendo 100 g (100 mL) de água, cuja temperatura medida em um termômetro era de $25,0^\circ\text{C}$. É observado que, assim que o metal é colocado na água, sua temperatura aumenta gradativamente até atingir uma temperatura máxima de $26,5^\circ\text{C}$; em seguida a temperatura diminui gradativamente. Faça o que se pede.

- (a) Se desejamos com esse simples experimento determinar a capacidade térmica média do cobre, **INDIQUE** o sistema e as vizinhanças imediatas que melhor se adéquam ao propósito de uso dessas medições. **JUSTIFIQUE** sua indicação.

- (b) **INDIQUE** se haverá ou não troca de calor entre o sistema e suas vizinhanças. **JUSTIFIQUE** sua indicação.
- (c) **INDIQUE** o sentido do fluxo de calor entre o sistema e suas vizinhanças. **JUSTIFIQUE** sua indicação.
- (d) **CALCULE** o calor trocado pela água em unidades de calorias e em unidades de joules. (Resp.: 150 cal ou 627,6 J)
- (e) **EXPLIQUE** se é necessário que se meça alguma temperatura do sistema, conforme sua indicação no item (a), para se determinar a quantidade de calor trocada por ele nesse experimento.
- (f) Sem realizar mais cálculos, **INDIQUE** o valor do calor trocado pela barra metálica. **JUSTIFIQUE** sua indicação. Não se esqueça de observar se o sinal do valor do calor de sua indicação está de acordo com a sua indicação no item (a).
- (g) **CALCULE** a capacidade térmica específica a pressão constante do cobre. (Resp.: $0,3836 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$)
- (h) **CALCULE** a capacidade térmica molar a pressão constante do cobre. (Resp. : $24,37 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$)

4. Mecanismo mecânico microscópico para a transferência de trabalho e de calor

Do ponto de vista microscópico, ambos os mecanismos de transferência de trabalho e de calor consistem na transferência de quantidade de movimento e energia cinética das unidades elementares (partículas) constitutivas do sistema para aquelas das vizinhanças, ou vice-versa. No entanto, essa transferência é feita de dois modos diferentes, um para o trabalho e outro para o calor. A diferença entre o mecanismo microscópico de transferência de trabalho e de calor é visualizada nas Figuras 8.2 e 8.3.

Quando em uma expansão, um sistema produz trabalho, ele transfere quantidade de movimento de suas partículas, átomo ou molécula, para aquelas das vizinhanças, promovendo o movimento ordenando das partículas da vizinhança, Figura 8.2. Dessa forma todas as partículas das vizinhanças movem-se coerentemente em uma mesma direção, pelo menos imediatamente após a produção do trabalho. Esse movimento ordenando é no sentido oposto ao da força causada pela pressão de oposição da vizinhança à expansão do sistema. Como o trabalho produzido está transferindo quantidade de movimento, e, portanto energia cinética, para a vizinhança, o sistema está reduzindo sua energia. Se o sistema “destrói” trabalho (nas vizinhanças), então é as vizinhanças que o produz sobre o sistema, transferindo energia para ele, e, portanto aumentando a energia interna do sistema. Assim podemos concluir que o trabalho realizado (“produzido” ou “destruído”) durante uma mudança de estado do sistema promove a variação da energia interna do sistema, transferindo energia para ou a partir das vizinhanças. Na Figura 8.3 podemos interpretar as esferas que nas vizinhanças se movimentam para cima, como, por exemplo, o conjunto dos átomos ou moléculas do êmbolo e de um peso sobre ele, assim como das moléculas de ar que são empurradas para cima na expansão de um gás no interior do cilindro, que constitui nosso sistema, ver as Figuras 8.2 e 8.3. Portanto, o trabalho produzido aumenta a energia potencial das vizinhanças.

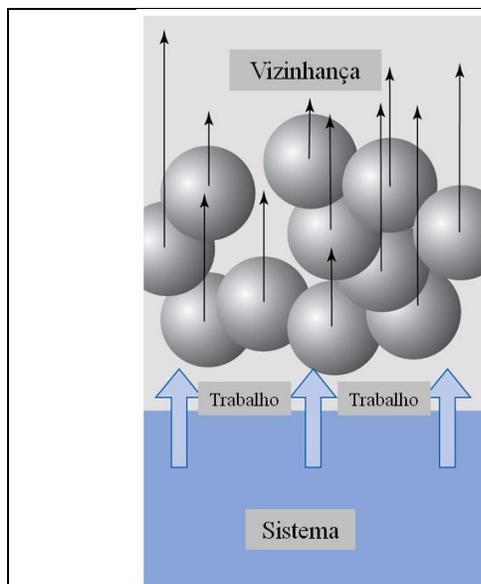


Figura 3.2: O trabalho produzido na expansão de um sistema, como indicado pelas setas nessa figura, promove o movimento ordenado dos átomos e moléculas das vizinhanças na direção oposta da força de oposição à expansão. Já o trabalho destruído em uma compressão (não mostrado na figura), promove o movimento ordenado dos átomos e moléculas das vizinhanças na direção da força de oposição à compressão. Figura adaptada do livro “Físico-Química”, Atkins e de Paula, 7ª edição, 2002.

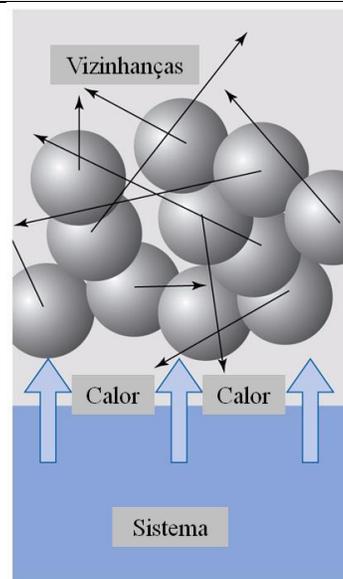


Figura 3.3: O calor liberado por um sistema, como indicado pelas setas nessa figura, promove o movimento desordenado dos átomos e moléculas das vizinhanças, aumentando-lhes a energia cinética. Já o calor absorvido pelo sistema (não mostrado na figura), reduz o movimento desordenado dos átomos e moléculas das vizinhanças, reduzindo-lhes a energia cinética. Figura adaptada do livro “Físico-Química”, Atkins e de Paula, 7ª edição, 2002.

Por outro lado, quando um sistema libera calor, ele transfere quantidade de movimento de suas partículas, átomo ou molécula, para aquelas das vizinhanças, promovendo o movimento desordenando das partículas da vizinhança, Figura 3.3. Dessa forma cada partícula das vizinhanças caminha em uma direção e em um sentido completamente independente daqueles das outras partículas e com velocidade média mais alta. Pela teoria cinética dos gases, a temperatura de um sistema mede a energia cinética média das partículas (átomos, íons ou moléculas) que constituem um

corpo, maior temperatura implica em maior energia cinética média. Assim, o modelo dinâmico microscópico de transferência de calor do ponto de temperatura mais alta para a temperatura mais baixa é justamente aquele de uma sucessão de choques elásticos entre uma partícula elementar de mais alta energia cinética, com outra de menor energia cinética, de tal modo que a primeira transfere parte de sua energia cinética para a segunda, procurando igualar as suas energias cinéticas [BARROS 2009]. Fica evidente através desse mecanismo, que a transferência de calor de um ponto para outro exige que haja contato mecânico entre esses dois pontos, através de uma cadeia de sucessivos contatos mecânicos que ocorrem durante os choques das partículas elementares entre esses dois pontos.

A produção de trabalho pelo sistema reduz a sua energia termodinâmica aumentando a das vizinhanças, o oposto ocorre quando o sistema destrói trabalho, sua energia é aumentada à custa da energia potencial das vizinhanças. De forma análoga, quando um sistema somente libera calor, sem o envolvimento de trabalho, ele diminui sua energia termodinâmica, reduzindo sua energia cinética, enquanto aumenta a energia cinética de suas vizinhanças. Por esse motivo, quando o sistema apenas libera calor (novamente, sem o envolvimento de trabalho) ele reduz sua temperatura, uma vez que como visto na teoria cinética dos gases, e isso também vale para líquidos e sólidos, a temperatura mede a energia cinética média dos átomos e moléculas do sistema. De forma análoga, se um sistema apenas absorve calor, sem o envolvimento de trabalho, ele aumenta sua energia termodinâmica, aumentando sua energia cinética, enquanto diminui a energia cinética de suas vizinhanças. Assim a absorção pura e simples de calor aumenta a temperatura do sistema, enquanto reduz a das vizinhanças.

Evidentemente uma mudança de estado de um sistema pode envolver simultaneamente a transferência de energia na forma de trabalho e na forma de calor. Nesse caso, como veremos matematicamente através da equação do primeiro princípio da termodinâmica, a variação da energia vai depender dos valores absolutos e dos sinais do trabalho e do calor, podendo ocorrer que a energia do sistema se

reduza, aumente ou fique constante. Nesse último caso caracterizando uma **mudança de estado isoenergética**. Assim pode ocorrer que um sistema libere calor sem alterar sua temperatura, i.e., uma mudança de estado isotérmica, mas nesse caso ele tem de destruir trabalho (ou seja, as vizinhanças têm de fazer trabalho sobre o sistema) de forma a compensar a perda de calor por ele sofrida. Dessa forma, a energia cinética média dos átomos e moléculas do sistema permanece constante e o movimento ordenado dos átomos e moléculas das vizinhanças promove o movimento caótico dos átomos e moléculas do sistema. Outras combinações de calor, trabalho e variação de energia do sistema são possíveis, como veremos mais adiante.

Das definições operacionais de trabalho e de calor, notamos uma semelhança comum a essas duas grandezas, a saber: tanto o trabalho como o calor podem ser caracterizados, detectados e medidos nas vizinhanças imediatas do sistema. Isso fica evidenciado através das equações 7.8, 7.9, 7.14, 7.15 e 7.16 da aula 7 e equações 8.22, 8.23, 8.24 e 8.25, nas quais o índice “viz” aparecem.

5. As concepções prévias ou do cotidiano de calor e temperatura e as concepções científicas.

Um dos grandes problemas da aprendizagem da termodinâmica advém da confusão entre os conceitos de calor e temperatura feita pela maioria dos estudantes que iniciam este estudo. Para muitos estudantes, calor é um sinônimo de temperatura ou de temperatura alta ou uma forma de um fluido guardado em um corpo que pode se transferir para outro corpo [MORTIMER 1998]. Essas interpretações “cientificamente e termodinamicamente erradas” costumam constituir a semântica da palavra calor no discurso cotidiano não científico, embora a idéia de calor como um fluido já tenha sido científica no passado. No contexto da linguagem cotidiana não científica não há nenhum problema nessa sinonímia. Quando uma pessoa fala “*hoje está fazendo muito calor*” seu interlocutor entende que ela quer dizer que a

temperatura ambiente está desagradavelmente alta. Como era mesmo isso que ela queria dizer, a comunicação está perfeitamente estabelecida e as duas pessoas se entendem muito bem. Quando iniciamos o estudo de uma ciência freqüentemente encontramos palavras que na linguagem cotidiana têm um significado, em geral amplo, enquanto na linguagem a mesma palavra tem outro significado bem mais específico. Temos, portanto, de aprender a usar amigavelmente essas palavras com seus devidos significados em cada um de seus contextos, não é necessário abandonar nossas concepções prévias sobre aquela palavra, mas agregar a elas as novas concepções adequadas ao discurso técnico-científico. Algumas palavras cujo significado merece nossa atenção especial no contexto da termodinâmica, e que estão muito interligadas entre si, são: temperatura, calor, quente, frio, esquentar, aquecer, aquecimento, esfriar e esfriamento.

A definição operacional de calor mostra claramente que o calor não é um fluido nem uma substância, embora ele de fato se transfira entre dois corpos. Porém essa transferência só ocorre se houver uma mudança de estado do corpo considerado como sistema. Já mencionamos anteriormente (vide aula 3) que uma mudança de estado entre dois estados previamente bem definidos se caracteriza pelos estados inicial e final. Dessa forma uma mesma mudança de estado pode ser feita por diversos caminhos diferentes. Já mostramos que o trabalho envolvido em uma mudança de estado, depende do caminho que une esses dois estados. O mesmo ocorre com o calor. Uma mesma mudança de estado pode trocar diferentes quantidades de calor com suas vizinhanças, dependendo do caminho da mudança de estado. Por causa disso, calor e trabalho não são chamadas de propriedades termodinâmicas de estado e sim de **propriedades termodinâmicas dependentes do caminho**, ou de **propriedades termodinâmicas não de estado**.

A confusão entre calor e temperatura é bastante comum, neste contexto é comum o estudante associar temperaturas mais altas com quantidades maiores de calor. Essa associação está intimamente ligada às sensações térmicas de nosso corpo relativamente ao clima e à temperatura ambiente. Além do mais, a medição da

quantidade de calor que é trocada entre sistema e suas vizinhanças, é quase sempre feita através da medição da variação da temperatura nas vizinhanças do sistema. Às vezes, essa medição se faz através da medição da quantidade de matéria ou de massa de uma substância pura, que nas vizinhanças sofre uma mudança de estado físico à temperatura constante. Vemos pelas equações associadas ao cálculo do calor, que a quantidade de calor não está relacionada com a temperatura do sistema ou das vizinhanças e sim com suas variações. Isso porque a transferência de calor ocorre para que sistema e vizinhanças atinjam o equilíbrio térmico (ver a seção do princípio zero da termodinâmica na aula 3). Por exemplo, se no experimento mostrado no Exercício 8.3 o tarugo de cobre a $35,3^{\circ}\text{C}$ fosse imerso em 100 g de água a 0°C , ao invés de 25°C , ele liberaria bem mais calor para água. Portanto a temperatura inicialmente baixa da água não implica necessariamente que ela troca pouco ou muito calor com o tarugo de cobre. Note que em muitas situações semelhantes ao desse exercício, o sistema e as vizinhanças não têm uma única temperatura durante a transferência de calor, uma vez que ela varia durante esse processo. Portanto não faz sentido falar que o calor é maior ou menor dependendo da temperatura dos corpos envolvidos na transferência de calor, já que eles não têm uma única temperatura. Finalmente, para demonstrar definitivamente o erro dessa associação de altas temperaturas com a transferência de calor, basta lembrar que se dois corpos estiverem em uma mesma temperatura, não haverá nenhuma troca de calor entre eles, mesmo se essa temperatura seja tão alta quanto a do sol.

Relembrando, a temperatura é a propriedade termodinâmica intensiva que, na ausência de envolvimento de trabalho, ditará se haverá ou não transferência de calor entre o sistema e suas vizinhanças, através da fronteira diatérmica que os separa, e em que direção esse fluxo de calor se dará, conforme estabelece o princípio zero da termodinâmica. Ela mede a energia cinética média das partículas elementares do sistema, qualquer que seja o seu estado físico: sólido, líquido ou gasoso. Uma vez que através de múltiplos choques entre essas partículas elementares, elas todas atingem, após um intervalo de tempo suficiente, a mesma energia cinética média, a

temperatura do corpo será a mesma em todos os seus pontos se ele estiver em equilíbrio térmico.

As palavras aquecer ou aquecimento podem ter dois significados não excludentes: (1) o significado habitual ou cotidiano é o de aumento de temperatura. (2) o outro significado é de fornecimento de calor pelas vizinhanças com sua absorção pelo sistema. Igualmente, as palavras esfriar ou esfriamento podem ter dois significados não excludentes: (1) o significado mais comum é o de redução de temperatura. (2) o outro significado é de fornecimento de calor para as vizinhanças com sua liberação pelo sistema.

Uma outra razão para a confusão entre calor e temperatura está ligada ao fato de que muitos estudantes pensam que a única forma de variarmos a temperatura de um sistema é através da troca de calor. Para esses estudantes para aumentarmos a temperatura de um sistema, *i.e.*, aquecer o sistema, ele deve obrigatoriamente absorver calor. Embora isso possa de fato ocorrer, essa não é a única forma de esquentarmos um sistema, aumentando-lhe temperatura. O Exemplo 8.1 a seguir, mostra um aquecimento sem envolvimento de calor, *i.e.*, um aquecimento adiabático. Nesse caso a palavra aquecimento quer dizer única e exclusivamente aumento de temperatura.

Em um discurso de ensino devemos explicitar claramente qual o significado que estamos dando a essas palavras, quando nos referimos a elas. Na discussão de alguns exemplos de mudanças de estado que faremos a seguir, procuraremos exemplificar o uso desses termos.

6. As trocas de calor e de trabalho envolvidas em diferentes mudanças de estado e as variações de temperatura do sistema de suas vizinhanças.

Nessa seção vamos apresentar sete exemplos de mudanças de estado termodinâmicas discutindo os seus envoltimentos de calor e de trabalho, assim como as variações das temperaturas do sistema e da vizinhança, quando ocorrerem. Voltaremos a aprofundar a discussão desses exemplos após termos estabelecido o primeiro princípio da termodinâmica. Esses exemplos foram cuidadosamente escolhidos para enfatizar certas interpretações errôneas do senso comum.

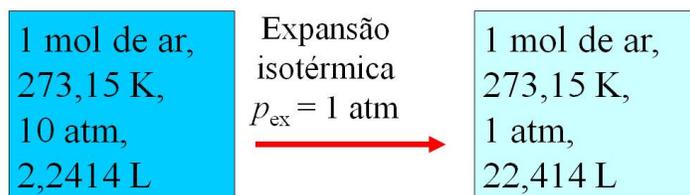
Exemplo 8.1: *Compressão irreversível de um gás:* 1 mol (28,9697 g) de ar, inicialmente a 273,15 K e 1 atm, é aquecido e comprimido por uma pressão externa ou pressão de oposição nas vizinhanças constante de 10 atm para um estado final a 300 K e 10 atm.



Nessa mudança de estado há um aquecimento do gás com aumento na sua temperatura, uma redução aproximada do volume de 22,414 L para 2,462 L. Não há alteração do estado físico, do tipo das substâncias envolvidas nem na composição do sistema. Trabalho é destruído ou é feito pela vizinhança sobre o sistema e calor é liberado, e a compressão é exotérmica. A temperatura nas vizinhanças imediatas era inicialmente maior ou igual a 300 K e ela pode ter sofrido um aumento, ou ter permanecido constante (neste caso estamos considerando as vizinhanças uma fonte de calor perfeita, a qual não varia sua temperatura qualquer que seja o calor extraído

ou jogado nela. Uma aproximação para tal fonte de calor seria, por exemplo, a atmosfera terrestre ou os oceanos).

Exemplo 8.2: *Expansão isotérmica de um gás* : 1 mol de ar, inicialmente a 273,15 K e 10 atm, expande contra uma pressão externa constante de 1 atm para o estado final a 273,15 K e 1 atm.



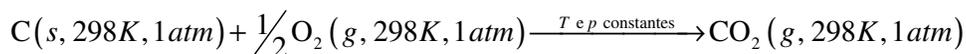
Nessa mudança de estado há um aumento aproximado do volume de 2,2414 L para 22,414 L. Não há alteração da temperatura (uma transformação de estado isotérmica), do estado físico, do tipo das substâncias envolvidas nem na composição do sistema. Trabalho é produzido pelo sistema sobre a vizinhança e calor é absorvido e a expansão isotérmica do gás é endotérmica. Aqui a temperatura nas vizinhanças imediatas era inicialmente maior ou igual a 273,15 K e ela pode ter sofrido uma redução, ou ter permanecido constante. Note que nesse exemplo a temperatura do sistema não varia e ainda assim ele troca calor com suas vizinhanças. Isso mostra que a variação ou a constância da temperatura do sistema não é condição suficiente para garantir a transferência de calor.

Exemplo 8.3: *Compressão adiabática de um gás*: 1 mol de ar, inicialmente a 273,15 K e 1 atm sofre uma compressão **adiabática** por uma pressão externa constante de 10 atm para o estado final a 5 atm.



Nesse ponto não temos ainda ferramenta para calcular a temperatura e o volume final dessa transformação de estado. Veremos após o estudo do **Primeiro princípio da Termodinâmica** que para essa mudança de estado há uma redução do volume para valores menores que 22,414 L, enquanto a temperatura do sistema aumenta. Não há alteração do estado físico, do tipo das substâncias envolvidas nem na composição do sistema. Trabalho é destruído pelo sistema e calor não é trocado com as vizinhanças. Essa mudança de estado é um aquecimento adiabático e, apesar de não haver troca de calor, a temperatura do sistema aumenta, enquanto a temperatura das vizinhanças não se altera. Isso mostra claramente que a troca de calor não é a única forma de alterarmos a temperatura do sistema, como pensam muitos estudantes iniciantes em termodinâmica. Outro aspecto interessante desse exemplo, é que se a vizinhança imediata ao sistema não for uma substância química pura mudando de estado físico ou uma reação química em equilíbrio, ambos à temperatura e pressão constante, então a não variação da temperatura das vizinhanças, de acordo com a definição operacional de calor, garante que a mudança de estado não troca calor com suas vizinhanças.

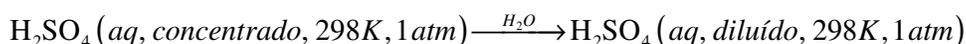
Exemplo 8.4: *Reação de combustão:* Considere a reação química de combustão do carbono na sua forma alotrópica de grafita. A reação se processa em um regime à pressão e temperatura constantes:



Esta é a reação de formação do gás carbônico (a partir de seus constituintes elementares), ou de combustão do carbono. Ela é uma mudança de estado isobárica e

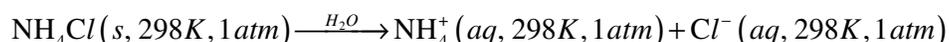
isotérmica. Como a quantidade de gás no produto da reação é maior que no reagente $\Delta n = n_{\text{prod,gas}} - n_{\text{reag,gas}} > 0$, há uma expansão do volume do sistema, $\Delta V = V_{\text{prod}} - V_{\text{reag}} > 0$, com conseqüente produção de trabalho e liberação de calor, como ocorre em toda reação de combustão que são conhecidos processos exotérmicos.

Exemplo 8.5: *Diluição de uma solução aquosa concentrada do ácido sulfúrico:*



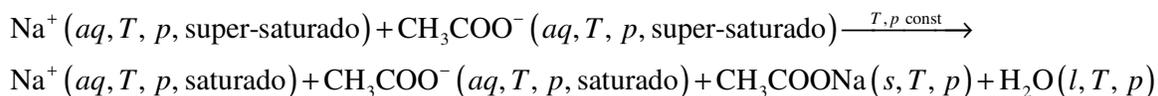
Este é um processo de diluição de uma solução concentrada, que é uma mudança de estado isobárica e isotérmica. Não há variação significativa do volume do sistema, $\Delta V = V_{\text{prod}} - V_{\text{reag}} \approx 0$, portanto, não há praticamente nenhum envolvimento de trabalho, mas há liberação de calor e a diluição é exotérmica. A grande maioria dos estudantes aprende que quando se dilui o ácido sulfúrico concentrado, ele deve ser adicionado lentamente sobre a água, com contínua agitação e sobre resfriamento em um banho de água, para se evitar a ebulição e projeção do ácido contra o experimentador. Note que embora a representação do processo como se fosse uma reação química, essa mudança de estado é em geral considerada como sendo uma mudança de estado física e não química, embora possa haver controvérsias a essa simplória classificação.

Exemplo 8.6: *Dissolução de um sal em água:*



Este é o processo de dissolução de um sólido iônico, neste exemplo o cloreto de amônio, que é uma mudança de estado isobárica e isotérmica. Não há variação significativa do volume do sistema, $\Delta V = V_{\text{prod}} - V_{\text{reag}} \approx 0$, portanto, não há praticamente envolvimento de trabalho, mas há absorção de calor e a dissolução do sal é endotérmica. Um segundo caso, a uréia, um sólido molecular, também tem sua dissolução isotérmica e isobárica em água, mas corresponde a um processo altamente endotérmico.

Exemplo 8.7: *Precipitação de uma solução supersaturada de um sal:* Quando dissolvemos um sal na água contida em um copo, podemos observar o aumento ou o abaixamento temporário da temperatura da solução. O mesmo pode ocorrer no processo inverso, quando o sal dissolvido se cristaliza, precipitando o sal sólido no fundo do copo. O sal acetato de sódio, NaCH_3COO , quando dissolvido em água quente dissolve uma maior massa do sal que quando dissolvido em água à temperatura ambiente. Se dissolvermos o acetato de sódio na água quente e depois a resfriarmos lentamente de volta à temperatura ambiente, então o excesso do sal dissolvido deveria se cristalizar deixando sobre o precipitado uma solução saturada de acetato de sódio. No entanto quando fazemos esse experimento, observamos que nenhum sal se precipita quando a solução é resfriada de volta à temperatura ambiente. Nesse caso formou-se uma **solução super-saturada**, *i.e.*, com concentração maior que a permitida pela solubilidade do sal na temperatura ambiente. Esse estado de solução supersaturada é um estado instável e qualquer perturbação de seu equilíbrio meta-estável faz o excesso do sal precipitar. O estado termodinâmico de uma solução supersaturada, a exemplo de outros estados termodinâmicos como o da água líquida abaixo de zero graus centígrados e a 1 atm de pressão, são chamados de **estados termodinâmicos meta-estáveis**. Podemos representar a cristalização da solução supersaturada do acetato de sódio pela seguinte equação de “reação”:



Este é um processo de cristalização de uma solução super-saturada é uma mudança de estado isobárica e isotérmica. Não há variação significativa do volume do sistema, $\Delta V = V_{\text{prod}} - V_{\text{reag}} \approx 0$, portanto, não há praticamente envolvimento de trabalho, mas há liberação de calor e a cristalização é exotérmica.

Esse processo de cristalização de uma solução super-saturada de acetato de sódio é o princípio tecnológico de uma bolsa térmica vendida nas farmácias para o

tratamento de contusões. Os envolvimentos energéticos desse processo é discutido em detalhes na referência [LIMA 2008].

Os quatro últimos exemplos mostram mudanças de estado isotérmicas, na qual a temperatura do sistema é a mesma no estado inicial e final, e mesmo assim há troca de calor. Todos esses quatro exemplos apresentam, porém, uma aparente contradição. Embora as temperaturas inicial e final consideradas nessas mudanças de estado sejam iguais entre si, temporariamente, enquanto a transformação ocorre, a temperatura do sistema inicialmente aumenta passando por uma temperatura máxima e depois diminui, retornando à temperatura inicial, como ocorre no Exemplo 8.4, no Exemplo 8.5 e no Exemplo 8.7. Por outro lado, no Exemplo 8.6 a temperatura inicialmente abaixa, passando por um mínimo e depois aumenta retornando à temperatura inicial.

Vamos agora pormenorizar a discussão dos fenômenos que se observa na dissolução do ácido sulfúrico concentrado do Exemplo 8.5, o mesmo raciocínio que será desenvolvido, com as devidas adaptações vale para os outros quatro exemplos.

Imediatamente após a adição do ácido concentrado sobre a água do copo ou em um béquer, verifica-se pelo contato do recipiente com as mãos, que ele se aquece. A medição da temperatura da solução nesse instante de fato mostrará uma temperatura mais alta. Esse aquecimento ocorre porque as paredes de vidro do recipiente não são perfeitamente diatérmicas. Uma fronteira perfeitamente diatérmica deveria permitir a transferência instantânea de qualquer quantidade de calor através dela. Tal fronteira ou parede não existe, assim como também não existe nenhuma fronteira perfeitamente adiabática. Nesses termos, os conceitos de fronteiras diatérmicas e adiabáticas, em seus sentidos de perfeição, não existem de forma prática. Na verdade as paredes diatérmicas reais dos sistemas termodinâmicos são constituídas de bons condutores de calor, *i.e.*, paredes que têm alta **condutividade térmica**, pois conseguem transferir grandes quantidades de calor por unidade de área e por unidade de tempo. Por outro lado, as paredes adiabáticas reais são constituídas de maus condutores de calor, os chamado isolantes térmicos, que têm baixa condutividade

térmica. As fronteiras ou paredes perfeitamente diatérmicas ou perfeitamente adiabáticas teriam, respectivamente, condutividades térmicas infinitas e nulas.

O vidro de um béquer ou copo é de fato um mau condutor de calor, constituindo-se de um relativamente bom isolante térmico, e também isolante elétrico (vide os isolantes elétricos usados entre os cabos e os torres de algumas redes de alta tensão). Como o processo de diluição é muito rápido, o calor que deveria ser liberado simultaneamente ao processo de diluição propriamente dito, não consegue fluir pelas paredes de vidro para o meio ambiente na mesma velocidade do processo de diluição da solução. Isso acarreta que, para pequenos intervalos de tempo após a adição do ácido sobre a água, a sua diluição ocorre de forma praticamente adiabática. Dessa forma, a variação da energia química, resultante da quebra das velhas interações e da formação das novas interações (e porque não dizer ligações, daí a nossa observação relativamente à classificação simplória do processo de diluição como processo ou mudança de estado puramente física; o mesmo pode ser dito sobre os processos de dissolução ou cristalização de um soluto. Daí as aspas na expressão “equação de reação” no Exemplo 8.7) não consegue ser transferida na forma de calor para o ambiente na mesma cadência do processo de diluição, resultando na transformação da energia química do sistema em energia térmica também do sistema, aumentando-lhe a temperatura. Porém à medida que a temperatura do sistema aumenta a velocidade de transferência de calor através das paredes de vidro também aumenta, uma vez que essa velocidade é tanto maior quanto maior a diferença de temperatura através das duas faces da fronteira (parede).

Uma vez, rapidamente terminado o processo de diluição, a temperatura do sistema atinge o seu maior valor, e também maior fluxo de calor pelas paredes de vidro, e a partir de então a temperatura do sistema passa a diminuir. Essa diminuição da temperatura vai se tornando cada vez mais lenta à medida que a temperatura do sistema se aproxima da temperatura ambiente e inicial do processo. Dessa forma é fácil perceber que iniciado o processo de diluição com a água e o ácido concentrado, “os reagentes”, na temperatura e pressão ambiente, basta-nos esperar o tempo

suficientemente grande para obtermos o estado final da transformação, constituído de solução de ácido sulfúrico diluída, “os produtos” também na temperatura e pressão ambiente.

Para o caso da cristalização da solução super-saturada o raciocínio é o mesmo, bastando lembrar que as paredes poliméricas da bolsa térmica são também más condutoras de calor.

Como uma conclusão final, ao se dizer que uma transformação de estado é isotérmica isso não significa que a temperatura do sistema tenha se mantido a mesma em todos os instantes decorridos entre o estado inicial e final, mas tão simplesmente que suas temperaturas inicial e final são iguais. Por isso o aforismo: “uma mudança de estado de caminho isotérmico é isotérmica, mas nem toda mudança de estado isotérmica é de caminho isotérmico”. Entende-se aqui por caminho isotérmico aquele em que a temperatura tenha se mantida a mesma em todos os instantes da transformação de estado. O mesmo aforismo pode ser aplicado às transformações “iso...”: isobáricas, isovolumétricas, isoenergéticas, isoentalpicas, isoentrópicas, isoérgicas, *etc.*, cujas definições virão oportunamente.

Terminamos assim nossa discussão sobre o calor. Nosso próximo passo é unir os conceitos de calor e de trabalho estudados até aqui, para formar o primeiro princípio da termodinâmica.

Exercício 8.4: Num antigo jingle de uma propaganda, ouve-se o seguinte diálogo: *Toc, toc, toc, — Quem bate? — É o frio!* E no final é cantado os seguintes versos: *"Não adianta bater, eu não deixo você entrar, os cobertores das (...) é que vão aquecer o meu lar"*.

DISCUTA a consistência dessa propaganda em termos dos conceitos termodinâmicos de calor, temperatura, isolante térmico, condutor de calor, *etc.*, estudados até agora.

Exercício 8.5: **CONSTRUA** algumas frases nos quais as palavras calor e temperatura são (simultaneamente ou não) corretamente usadas do ponto de vista dos conceitos termodinâmicos.

Exercício 8.6: **CITE** alguns exemplos de frases que você escutou onde as palavras calor e ou temperatura são usadas de forma inadequada do ponto de vista científico da termodinâmica. **JUSTIFIQUE** o mal uso dos termos.

Exercício 8.7: A exemplo do que fizemos para explicar o aquecimento durante a dissolução do ácido sulfúrico do Exemplo 8.5, **REDIJA** uma explicação termodinamicamente correta para o resfriamento temporário observado no Exemplo 8.6.

Exercício 8.8: Usando novamente um raciocínio semelhante ao da discussão do aquecimento temporário observado no Exemplo 8.5, **EXPLIQUE** porque o motor do carro aquece durante o seu funcionamento, e qual a função dos sistemas de refrigeração a água do motor, constituído de radiador e ventilador de radiador.

Exercício 8.9: Leia a referência [BARROS 2009] gratuitamente disponível no sítio da internet: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc31_4/04-CCD-7008.pdf.

- (a) **EXPLIQUE** porque o autor faz a seguinte afirmação: “A *interpretação atômico-molecular de processos endotérmicos e exotérmicos exige clareza quanto aos aspectos macroscópicos dos experimentos*”. Teria essa frase alguma relação com os conceitos básicos de sistema, vizinhança, fronteiras diatérmicas e adiabáticas, *etc.*.
- (b) **EXPLIQUE** porque o autor faz a seguinte afirmação: “a *discussão dos aspectos microscópicos permite abordar a dinâmica dos processos de*

transferência de energia e possibilita a introdução do fator tempo nesses processos”.

Exercício 8.10: Leia a referência [LIMA 2008] gratuitamente disponível no sítio da internet : <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc29/06-RSA-7306.pdf>.

DISCUTA do ponto de vista das interações intermoleculares, porque a dissolução do acetato de sódio hidratado é endotérmica enquanto a dissolução do acetato de sódio anidro é exotérmica.

Exercício 8.11: **EXPLIQUE** através de um mecanismo dinâmico microscópico o comportamento dos átomos de uma parede metálica durante a transferência de calor de um sistema quente para uma vizinhança fria separados pela parede metálica. Inclua também na sua explicação o comportamento dinâmico dos átomos ou moléculas do sistema e das vizinhanças durante esse processo.

Exercício 8.12: Pelo menos nas três últimas edições do livro de Físico-Química de Atikins e de Paula [ATKINS 2008], encontramos a seguinte afirmação :

“Quando um processo endotérmico ocorre num sistema com fronteiras adiabáticas, a temperatura do sistema diminui; um processo exotérmico, no mesmo sistema, provoca elevação da temperatura do sistema”. **MOSTRE** que essa afirmação contém inconsistências conceituais no uso dos termos da termodinâmica. **REDIJA** uma redação alternativa, conceitualmente correta, para explicar aquilo que o autor queria dizer.

Bibliografia

1. [BARROS 2009] BARROS, Haroldo Lúcio de Castro, “Processos Endotérmicos e Exotérmicos: Uma Visão Atômico-Molecular”, Química Nova na Escola, vol. 31, num. 4 p. 241-245, 2009
2. [LIMA 2008] LIMA, M.E.C.C.; DAVID, M.A. e MAGALHÃES, W.F., “Ensinar ciências por investigação: um desafio para os formadores”, Química Nova na Escola, n. 29, p. 24-29. 2008.
3. [MORTIMER 1998] MORTIMER, E.F. e AMARAL, L.O.F. Quanto mais quente melhor – calor e temperatura no ensino de termoquímica. Química Nova na Escola. São Paulo: SBQ, nº7, Maio de 1998.
4. [ATKINS 2008] Peter W. Atkins, Julio de Paula, (2008). “Físico-Química”, Vol. 1, Livros Técnicos e Científicos, 8ª ed., Rio de Janeiro.