

Calorimetria

Luan de Souza Silva - [Projeto Olímpicos](#)

1. Introdução

Calorimetria é o estudo de como os corpos armazenam energia térmica, e como isso se relaciona com suas propriedades, como massa e temperatura. Nesta aula discutiremos primeiramente sobre assuntos mais básicos, com uma matemática mais enxuta, e então passaremos a tratar de definições mais gerais e formais, com derivadas e afins. Lembrando que boa parte deste tópico tem como pré-requisito o conhecimento de gases e termodinâmica, então, para ver as partes mais avançadas deste tópico, veja textos sobre esses outros assuntos!

2. Calor e quantidade de calor

No nosso cotidiano temos o hábito de se referir a calor como sinônimo de temperatura, o que está conceitualmente errado!! Na verdade, calor significa energia térmica em trânsito, logo, não faz sentido falar que um objeto “tem calor”. Mas aí surge a questão: mas e quantidade de calor, é o que então?

Físicos tem probleminhas com colocar nome nas coisas, e isso as vezes acaba atrapalhando quem está aprendendo. Quantidade de calor é justamente a quantidade de energia térmica armazenada no corpo, mas não tem relação alguma com o conceito de calor.

A quantidade de calor de um corpo é, a grosso modo, dada por

$$Q = mcT$$

Com T em kelvins, m em kg, Q em joules e c em $\frac{J}{kg \cdot K}$. Nesta definição, c é a **capacidade térmica específica**, e varia com o material. Define-se $1cal$ como a quantidade de calor necessária para elevar $1g$ de água em $1^\circ C$, sendo que $1cal = 4,18J$. Costuma-se utilizar **capacidade térmica** ao invés de capacidade térmica específica, assim,

$$C = mc$$

Onde C é a capacidade térmica do corpo. perceba que a capacidade térmica também pode ser dada por

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

Ou, em termos diferenciais

$$C = \frac{dQ}{dT}$$



Há também um outro “tipo” de capacidade térmica: a capacidade de calor latente. Utilizamos o calor latente quando um material está em transição de fase (indo do estado líquido para o gasoso, por exemplo). Um ponto importante a respeito das transições de fase, é que em geral, elas acontecem a temperatura constante, como ilustra o gráfico a seguir.

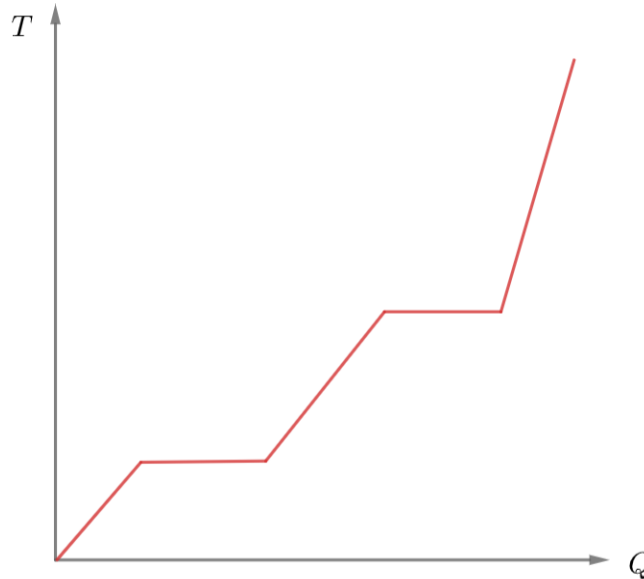


Figure 1: Gráfico de transição de fase de uma substância qualquer.

Portanto, a capacidade de calor latente não dependerá da variação de temperatura, e sim a quantidade de massa que passou de um estado para outro, e de uma constante. Assim

$$Q = mL$$

Neste caso, ao invés de a quantidade de calor fornecida ao material atuar elevando sua temperatura, ela atua quebrando e/ou enfraquecendo a ligação entre as moléculas (as forças intermoleculares em um sólido são muito mais fortes que em um líquido, considerando o mesmo material).

2.1 Mistura de corpos

Agora trataremos do que acontece quando misturamos dois corpos (dois líquidos, por exemplo) em diferentes temperaturas num recipiente termicamente isolado.

Como o recipiente é termicamente isolado, a quantidade de calor final deve ser igual à soma das quantidades de calor

$$Q = Q_1 + Q_2$$

De forma análoga, a capacidade térmica final deve ser igual à soma das capacidades térmicas

$$C = C_1 + C_2$$

Assim, temos

$$CT = C_1T_1 + C_2T_2$$

$$(C_1 + C_2)T = C_1T_1 + C_2T_2$$



$$\Rightarrow T = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$$

De forma análoga, poderíamos generalizar essa análise para a mistura de n corpos:

$$T = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2 + \dots + C_n T_n}{C_1 + C_2 + \dots + C_n} = \frac{\sum_i C_i T_i}{\sum_i C_i}$$

Vamos para um exemplo! Exemplo: Makoto ama café com leite. Um dia se perguntou qual a temperatura final de uma mistura de café com leite. Sabendo que o leite da geladeira está a $5^\circ C$, que o café quente está a $90^\circ C$, e que a proporção de café e leite que Makoto usa é de 2 para 1, encontre a temperatura final do café com leite de Makoto! (considere que tanto o leite quanto o café possuem a capacidade térmica específica e densidade da água) Solução:

Basta utilizar $T = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$

Sendo a massa de café igual a m_2 , então $m_2 = 2m_1$, assim

$$T = \frac{m_1 T_1 + 2m_1 T_2}{m_1 + 2m_1}$$

$$T = \frac{m_1 (T_1 + 2T_2)}{m_1 (1 + 2)}$$

Onde usamos que $c_1 = c_2 = 1 \text{ cal} \cdot g^{-1} K^{-1}$

Assim, finalmente temos

$$T = \frac{278 + 2 \cdot 263}{3}$$

$$T = 335K$$

$$\Rightarrow T = 62^\circ C$$

3. Capacidade térmica dos gases

Quando tratamos da capacidade térmica dos gases, devemos fazer diferentes análises. A priori, analisamos as suas capacidades térmicas a volume constante (C_V) e a pressão constante (C_p) (sim, elas são diferentes). Essas quantidades podem ser encontradas facilmente partindo da 1ª lei da termodinâmica

Encontrando C_V

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \rightarrow 0$$

Onde o termo do trabalho foi cancelado pois não há deslocamento. Portanto

$$C_V = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

Encontrando C_p

$$\Delta U = \Delta Q - p\Delta V$$

$$\Rightarrow \Delta Q = \Delta U + p\Delta V$$



Mas pela lei dos gases ideais $p\Delta V = nR\Delta T$, assim

$$\Delta Q = \Delta U + nR\Delta T$$

Finalmente

$$C_p = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = C_V + R$$

Note duas coisas: primeiro, o n foi ocultado, pelo fato de ambas as capacidades térmicas se tratarem de capacidades térmicas molares. Segundo que a capacidade térmica a pressão constante é maior que a capacidade térmica a volume constante, isso porque no caso da pressão constante, o gás deve aumentar sua temperatura e realizar trabalho com a quantidade de calor fornecida.

A partir dessas capacidades, podemos chegar a outra grandeza importante: o coeficiente de Poisson, ou índice adiabático γ , que é dado por

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

A partir daí, podemos encontrar as capacidades térmicas em função de γ :

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

e

$$C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

Com essas informações em mão, vamos expandir nosso repertório para capacidade térmica de gases em processos politrópicos, onde tanto volume quanto a pressão podem variar ao mesmo tempo. Lembrando que processos politrópicos são processos que seguem a seguinte relação

$$pV^n = \text{constante}$$

E todas as relações derivadas a partir desta última.

Vamos novamente à 1ª Lei da Termodinâmica, desta vez na forma diferencial:

$$dU = dQ - pdV$$

A partir da relação para processos politrópicos encontramos

$$pnV^{n-1}dV + V^n dp = 0$$

$$\Rightarrow nV^{n-1}pdV = -V^n dp$$

$$\Rightarrow \frac{n}{V}pdV = -dp$$

$$\Rightarrow npdV = -Vdp$$

Pela Lei dos Gases Ideais

$$pV = NRT \Rightarrow pdV + Vdp = NRdT$$

$$\Rightarrow Vdp = NRdT - pdV$$



Substituindo

$$\begin{aligned}npdV &= -(NRdt - pdV) \\ \Rightarrow (n - 1)pdV &= -NRdT \\ \Rightarrow pdV &= -\frac{NRdT}{n - 1}\end{aligned}$$

Substituindo na 1ª Lei da Termodinâmica:

$$\begin{aligned}dU &= dQ - pdV \\ dU + pdV &= dQ \\ dQ &= dU - \frac{NRdT}{n - 1}\end{aligned}$$

Derivando em relação a T

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} - \frac{NR}{n - 1}$$

Sabemos que, por definição, $\frac{dQ}{dT} = C$, e que $C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{R}{\gamma - 1}$. Assim, a capacidade térmica **molar** do gás num processo politrópico é

$$C = R \left(\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{n - 1} \right)$$

Note que a capacidade térmica de um gás numa transformação adiabática é zero.

4. Uma análise mais rigorosa

Agora vamos fazer algumas considerações com um pézinho na mecânica estatística: uma análise considerando o Princípio da Equipartição de Energia, e os graus de liberdade dos átomos e moléculas que compõem o gás em questão.

Primeiro, apresentando o princípio da equipartição de energia: o princípio da equipartição de energia diz que um átomo ou molécula usa a mesma quantidade de energia em cada “forma de movimento”. Assim, a energia cinética média por molécula é dada por

$$E = \frac{i}{2}kT$$

Onde i é o número de graus de liberdade da partícula, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Mas agora, o que é grau de liberdade? Bom, grau de liberdade pode ser pensado como uma “forma de movimento”. Exemplo: uma molécula monoatômica (uma molécula composta por um único átomo) tem apenas 3 graus de liberdade: os movimentos nos eixos x , y , z , sendo a energia usada na rotação da molécula nula, pois seu momento de inércia é desprezível. Assim, a energia média por partícula em um gás monoatômico será

$$E = \frac{3}{2}kT$$



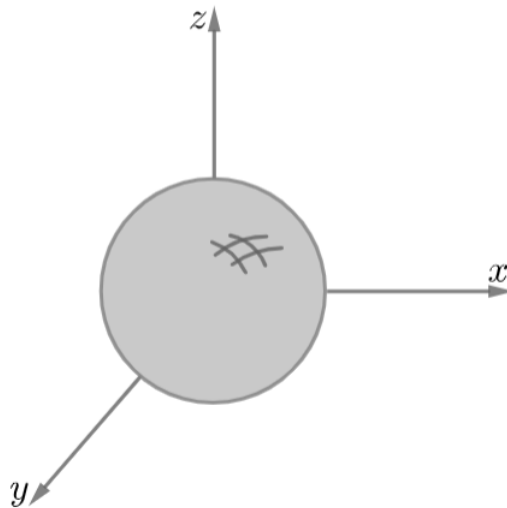


Figure 2: Molécula monoatômica com os eixos de coordenadas

O caso da molécula diatômica é um pouco mais complexo, pois o seu número de graus de liberdade pode variar de acordo com o seu grau de excitação (de forma simplificada, de acordo com a temperatura). A princípio, o número de graus de liberdade da molécula diatômica é acrescido de 2 em relação ao da molécula monoatômica: a molécula pode rotacionar em relação aos eixos z e y , sendo o momento de inércia da rotação no eixo x desprezível. Entretanto, se aumentarmos a temperatura do gás, este terá movimento de vibração, como se a ligação entre os átomos da molécula atuasse como uma mola! Desta forma, a molécula adquirirá mais dois graus de liberdade: um no movimento de vibração e outro devido a energia potencial da ligação (lembrar da analogia com a mola). Assim, a energia média por molécula em um gás diatômico poderá assumir dois valores:

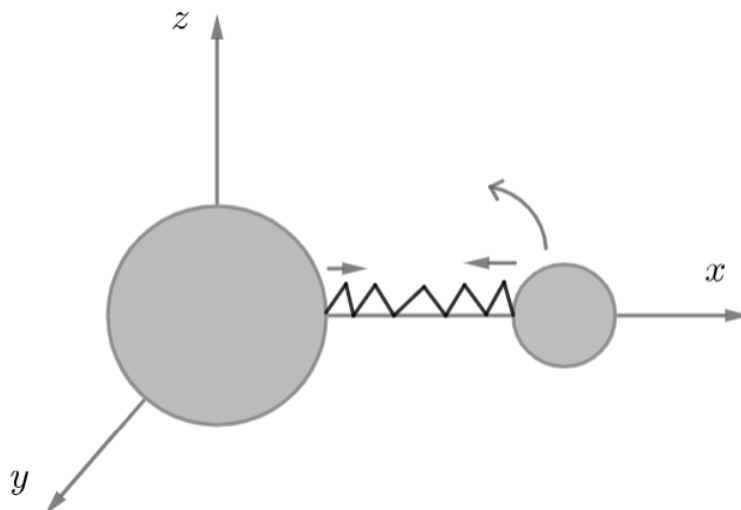


Figure 3: Molécula diatômica nos eixos coordenados. Note que a ligação entre os átomos aparece como uma “mola”.

$$E = \frac{5}{2}kT$$



E

$$E = \frac{7}{2}kT$$

para moléculas com ainda mais átomos, deve-se considerar os movimentos de flexão.

Depois desta digressão, tentaremos descobrir a capacidade térmica de um gás em função dos seus graus de liberdade.

Primeiramente, vamos considerar que a energia cinética total de um gás é a sua energia interna. Assim

$$E = U = N \frac{i}{2} kT$$

Sendo N o número total de moléculas.

Assim, é simples encontrar a capacidade térmica a volume constante:

$$dU = N \frac{i}{2} k dT$$

Como $C_V = \frac{dU}{dT}$, temos

$$C_V = \frac{i}{2} R$$

Onde o N e o k sumiram pois, por definição $R = Nk$, e a capacidade térmica em questão, é a capacidade térmica molar.

Sabemos que $C_p = R + C_V$, assim

$$C_p = \frac{i+2}{2} R$$

Por definição, $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, logo

$$\gamma = \frac{i+2}{i}$$

Agora estamos aptos a calcular a capacidade térmica de qualquer gás apenas conhecendo algumas propriedades de suas moléculas. Como encontramos γ , para encontrar a capacidade térmica de um gás num processo politrópico é simples, basta substituir e chegaremos em:

$$C = R \left(\frac{i}{2-i} - \frac{1}{n-1} \right)$$

5. Problemas

Problema 1. (Fuvest-SP) Uma garrafa térmica contém 100g de água a $10^\circ C$. Coloca-se dentro dela 200g de gelo a $-10^\circ C$. Supondo que as trocas de calor se dão apenas entre a água e o gelo e usando os respectivos calores específicos, podemos afirmar que, quando o equilíbrio térmico é novamente atingido, a temperatura final T_f e a massa final do gelo m serão:

- a) T_f maior que $0^\circ C$ e $m = 0g$
- b) T_f menor que $0^\circ C$ e $m = 200g$
- c) $T_f = 0^\circ C$ e $m = 200g$
- d) $T_f = 0^\circ C$ e m maior que 200g



e) $T_f = 0^\circ C$ e m menor que $0g$

Dados: calor específico da água $1,0cal/g \cdot ^\circ C$; calor específico do gelo $= 0,5cal/g \cdot ^\circ C$

Problema 2. (Irodov)O volume de um mole de gás ideal de expoente adiabático γ varia de acordo com a lei $V = \frac{a}{T}$, onde a é uma constante. Encontre a quantidade de calor obtida pelo gás ao variar sua temperatura em ΔT

Problema 3. (Irodov)Encontre a capacidade térmica molar de um gás ideal num processo politrópico em que $pV^n = constante$ se o expoente adiabático do gás é igual a γ . Em quais valores da constante politrópica n a capacidade térmica é negativa?

Problema 4. (Irodov)Em um certo processo politrópico um volume de argônio aumentou $\alpha = 4$ vezes. Simultaneamente a pressão diminuiu em $\beta = 8$ vezes. Encontre a capacidade térmica molar de argônio, assumindo que ele seja um gás ideal.

Problema 5. (irodov)Um gás ideal com expoente adiabático γ passa por um processo no qual sua energia interna se relaciona com o volume seguindo $U = aV^\alpha$, onde a e α são constantes. Encontre:

- a) (Opcional) O trabalho realizado pelo gás e a quantidade de calor transferida necessária para aumentar sua energia interna em ΔU
- b) A capacidade térmica molar do gás nesse processo

Problema 6. (Irodov)Um gás ideal tem capacidade térmica molar C_V a volume constante. Encontre a capacidade térmica molar do gás em função de seu volume, se ele é submetido ao seguinte processo

- a) $T = T_0 e^{\alpha V}$
- b) $p = p_0 e^{\alpha V}$

Problema 7. (Krotov)Um recipiente termicamente isolado está dividido em duas partes por um pistão termicamente isolante que pode se mover pelo recipiente sem atrito. A parte esquerda do recipiente contém 1 mole de gás monoatômico ideal, e a parte direita está vazia. O pistão está conectado à parede direita através de uma mola, cujo comprimento original é o comprimento do recipiente.

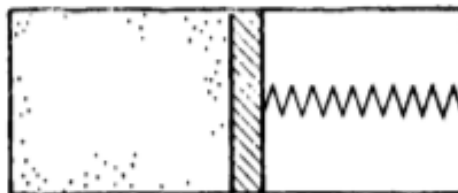


Figure 4: Imagem para questão 6



Determine a capacidade térmica C do sistema, desprezando as capacidades térmicas do pistão, do recipiente e da mola.

Problema 8. Para o caso de um gás ideal encontre a equação do processo (nas variáveis T e V) no qual a capacidade térmica molar varia de acordo com

a) $C = C_V + \alpha T$

b) $C = C_V + \beta V$

c) $C = C_V + ap$

Onde α , β e a são constantes.

6. Gabarito

Problema 1. Alternativa(c)

Problema 2. $Q = R\Delta T \frac{2-\gamma}{\gamma-1}$

Problema 3. $C = R \left(\frac{1}{\gamma-1} - \frac{1}{n-1} \right)$; C negativo quando $1 < n < \gamma$

Problema 4. $C = -4,2J/(K \cdot mol)$

Problema 5. a) $A = \Delta U(\gamma - 1)$; $Q = \Delta U \left(1 + \frac{\gamma - 1}{\alpha} \right)$

b) $C = \frac{R}{\gamma - 1} + \frac{R}{\alpha}$

Problema 6. a) $C = C_V + \frac{R}{\alpha V}$

b) $C = C_V + \frac{R}{1 + \alpha V}$

Problema 7. $C = 2R$

Problema 8. a) $V e^{\alpha T/R} = constante$

b) $T e^{R/\beta V} = constante$

c) $V - aT = constante$

