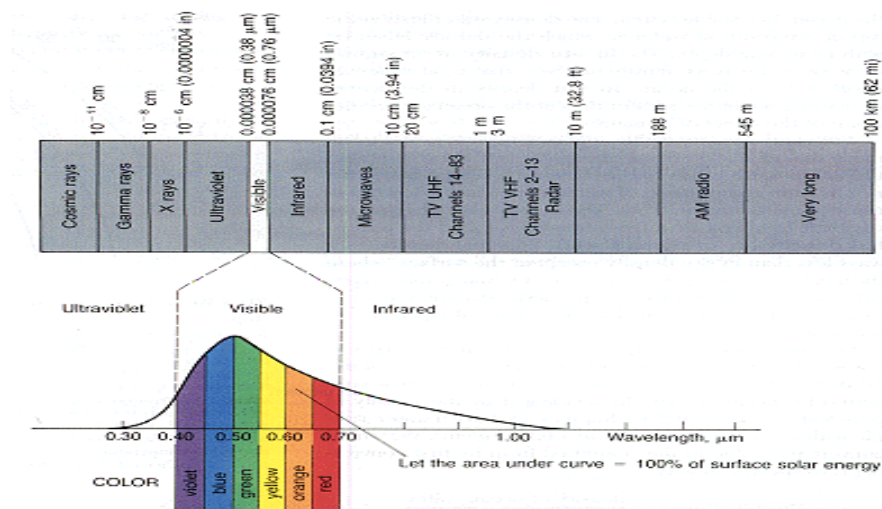


Introdução à Termodinâmica

O Sol é a fonte primária de energia que garante a existência da vida na Terra. A fonte da energia solar são as reações de fusão nuclear entre núcleos de hidrogênio, resultando em núcleos de hélio mais certa quantidade da energia.

Essa energia é irradiada pelo Sol na forma de radiação eletromagnética, com uma *distribuição de energia* que cobre praticamente todas as regiões do espectro eletromagnético, mas que tem o seu máximo de intensidade na região que vai do ultra-violeta ao infra-vermelho, com o pico no visível (veja a figura abaixo¹).



¹Esta figura é uma simplificação. A curva de distribuição da energia solar é muito mais rugosa, com flutuações pronunciadas ao longo de toda a faixa de valores de comprimentos de onda. A curva mostrada é uma curva *média*, usada aqui para ilustrar o conceito de distribuição de energia.

A energia do Sol que chega à Terra (cerca de $1,7 \times 10^{17} \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$) é capturada pelas plantas, bactérias fotossintéticas (cianobactérias) e pelo oceano. A parte absorvida pelas plantas corresponde, aproximadamente, a apenas 0,025% da energia solar total que chega à superfície da Terra.

Quando uma molécula de clorofila de uma planta absorve um fóton, um dos seus elétrons ligados sofre uma transição para um nível de energia mais alta. O estado excitado não é estável e o elétron decai para o seu estado inicial. A energia liberada pelo elétron quando ele decai não é emitida como um fóton, mas é *aproveitada* pela planta que, em uma cadeia complexa de eventos, combina a energia com dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) para produzir glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), oxigênio (O_2) e calor.

Desta forma, a energia produzida pela fusão nuclear no interior do Sol e transportada até a Terra na forma de radiação eletromagnética (fótons) é *transformada* em energia química e armazenada na forma de ligações químicas nas moléculas das plantas.

Os animais se alimentam de plantas e de outros animais comedores de plantas para adquirir parte da energia armazenada nas moléculas das plantas para produzir suas próprias moléculas e manter suas

células funcionando. Os animais utilizam a energia adquirida pelo alimento para se locomover, respirar, controlar a temperatura corporal, manter seus órgãos e sistema imunológico funcionando, crescer, se reproduzir, etc. Cada um desses processos biológicos requer um grande número de reações bioquímicas complexas que tem por efeito a *transformação* da energia química armazenada nas moléculas em energia mecânica, elétrica, calor, etc.

Existe um fluxo contínuo de energia (e matéria) entre as plantas e animais da Terra e seu meio-ambiente, incluindo o Sol e a atmosfera terrestre (e o resto do universo). A energia que chega à Terra vinda do Sol e das demais fontes cósmicas pode assumir diferentes formas durante esse fluxo, mas ela nunca é criada ou destruída, apenas *transformada*. A sua quantidade total permanece *constante*.

Uma dada quantidade de energia pode ser distribuída de um grande número de maneiras entre os vários tipos de energia possíveis: energia gravitacional, energia cinética, energia térmica (calor), energia elástica, energia elétrica, energia química, energia radiante, energia nuclear e energia de massa.

Em um dado momento, a quantidade de energia pode estar toda concentrada em apenas uma ou duas formas, como energia nuclear e

de massa, por exemplo, mas em outro momento ela pode estar distribuída por todas as formas. Em outro momento, a sua distribuição pode ser alterada e a maior parte dela pode estar nas formas cinética, elástica e química. Porém, em um momento posterior ela poderá se redistribuir novamente por todos os tipos.

Esse processo continua indefinidamente, dependendo das interações entre os elementos constituintes do sistema. Porém, a quantidade *total* de energia sempre permanece a mesma. O que muda ao longo do tempo são as quantidades de energia em cada uma das suas formas específicas.

A termodinâmica é a parte da física que estuda as transformações de energia e suas conseqüências.

A palavra *termodinâmica* foi cunhada nos anos 1840 pelo físico escocês William Thomson (1824-1907), mais conhecido como Lord Kelvin, e é formada por duas palavras de origem grega:

therme = calor, e *dynamis* = poder.

Portanto, a termodinâmica é a ciência que estuda o poder, isto é, os efeitos do calor.

O conceito de calor está intimamente relacionado com o de temperatura, mas eles são conceitos *distintos* e é importante que se saiba diferenciar claramente o que cada um quer dizer.

A *temperatura* depende do estado físico de um corpo e o seu valor indica se o corpo está quente ou frio. Já o *calor*, em física, indica a quantidade de energia que é *transferida* de um corpo para outro em função de uma diferença de temperatura entre eles. Portanto, o termo calor não é usado para indicar a quantidade de energia contida em um dado sistema, mas a energia que é transferida para ele, ou cedida por ele, quando ele fica em contato com outro corpo a uma temperatura diferente.

Para entender melhor os conceitos modernos de calor e temperatura, é preciso reconhecer que a matéria é feita de átomos e moléculas em constante movimento.

O movimento dos átomos e moléculas que constituem um material é chamado de *movimento térmico*. Podemos imaginar a soma de todas as energias associadas ao movimento térmico dos átomos e moléculas de um corpo (energias cinética, vibracional, rotacional, de massa, etc) como uma *energia interna*.

A temperatura de um corpo é uma medida quantitativa da sua energia interna. Corpos quentes têm um movimento térmico médio maior que corpos frios. Portanto, corpos quentes têm energia interna maior que corpos frios.

A sensação física da temperatura de um corpo é o resultado do efeito do movimento térmico dos átomos e moléculas do corpo sobre o nosso mecanismo sensorial.

Usando modelos que tratam a matéria como constituída por átomos e moléculas, pode-se formular teorias cujas equações descrevam o comportamento da matéria em função da temperatura. Essas teorias são a *teoria cinética da matéria e mecânica estatística*.

A teoria cinética da matéria e a mecânica estatística não serão apresentadas neste curso. A razão para isso é que elas requerem modelos microscópicos para os átomos e moléculas que constituem a matéria e ferramentas estatísticas para descrever suas propriedades médias. Isso além dos objetivos deste curso.

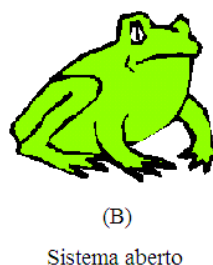
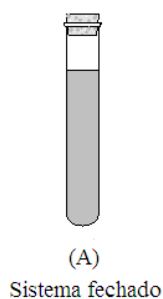
Felizmente, porém, existe outra teoria física que descreve as propriedades térmicas da matéria sem necessitar de modelos microscópicos. Essa teoria é a termodinâmica.

A termodinâmica não faz uso de modelos microscópicos porque foi desenvolvida no século XIX, quando ainda não havia uma comprovação científica da existência de átomos e moléculas.

A termodinâmica é uma teoria macroscópica, que não faz uso da concepção atomística da matéria. Ela se baseia inteiramente em propriedades observáveis macroscopicamente, como volume, pressão, etc.

Vamos começar nosso estudo da termodinâmica com algumas definições.

Um **sistema** termodinâmico consiste de certa quantidade de matéria contida no interior de algum recipiente. A figura abaixo mostra dois tipos de sistemas termodinâmicos: (A) substâncias químicas reagindo em uma solução aquosa no interior de um tubo de ensaio; e (B) um animal vivo (um sapo).



O sistema no interior do tubo em (A) é formado pelo solvente (água) e por todas as substâncias químicas dissolvidas nele (sais, enzimas, etc), incluindo os produtos das reações. O sistema em (B) é formado por tudo o que constitui o sapo, seus órgãos, tecidos, líquidos corporais, moléculas, etc.

O *sistema* é a parte do universo escolhida para estudo. A sua *vizinhança* (ou meio-ambiente) é todo o resto do universo, excluindo-se o sistema.

O sistema é separado da sua vizinhança por uma *fronteira*. No caso (A) a fronteira é formada pelas paredes do tubo de ensaio e pela rolha. No caso (B) a fronteira é a própria pele do sapo.

Um **sistema fechado** é aquele que não troca matéria com a sua vizinhança, mas pode trocar energia. Por exemplo, desde que se possa desprezar a evaporação do solvente durante o tempo de estudo do sistema dentro do tubo de ensaio, pode-se considerar que ele é um sistema fechado. Note que a reação química pode resultar na liberação ou absorção de calor, mas isto é permitido para um sistema fechado. Apenas matéria não pode passar pela sua fronteira, saindo ou entrando.

Um **sistema aberto** pode trocar matéria e energia com a sua vizinhança. O sapo (assim como todos os sistemas vivos) é um sistema aberto. Ele ingere e elimina matéria constantemente através da sua fronteira, pela respiração, alimentação, evacuação, etc.

Finalmente, um **sistema isolado** não pode trocar, nem matéria e nem energia com o seu meio-ambiente.

Uma fronteira que permite um isolamento completo do sistema, tanto do ponto de vista térmico como do ponto de vista das trocas materiais, é chamada de **fronteira adiabática**. Uma fronteira que não permite trocas materiais, mas permite trocas térmicas é chamada de **fronteira diatérmica**.

Para se usar a temperatura para saber se um corpo está quente ou frio é necessário construir uma **escala de temperatura**. Para isso, pode-se usar qualquer propriedade do corpo que dependa do fato de ele estar frio ou quente. Essa propriedade é chamada de *propriedade termométrica*. Por exemplo, no caso do termômetro de mercúrio a propriedade termométrica é o comprimento l da coluna de mercúrio.

A seguir, apresenta-se uma breve história do termômetro e das escalas de temperatura.

Filão de Bizâncio (cerca de 250 a.C) e Herão de Alexandria (cerca de 130 a.C.) desenvolveram os primeiros instrumentos capazes de permitir uma *visualização* de uma mudança na temperatura de um corpo (dentro de uma faixa limitada de temperaturas).

O instrumento consistia de um reservatório contendo água posto em contato, via um tubo de vidro, com um dado corpo. Quanto mais quente o corpo, maior a quantidade de bolhas de ar produzidas no interior da água. Como esse instrumento não permitia *medir* o aumento de temperatura, mas apenas visualizá-lo, ele foi chamado de *termoscópio*.

Muitos séculos depois, em 1612, o médico italiano Santorio Santorio (1561-1636) adaptou uma escala graduada ao termoscópio e desenvolveu o primeiro *termômetro clínico*.

Aproximadamente na mesma época, experimentos realizados pelos físicos italianos Galileo Galileu (1564-1642) e Evangelista Torricelli (1608-1647) estabeleceram a *dilatação térmica* dos materiais, o que permitiu que se construíssem termômetros baseados na medida da dilatação de um material quando posto em contato com o corpo cuja temperatura se deseja medir.

Em 1668, o físico inglês Robert Hooke (1635-1703) estabeleceu experimentalmente que, para todas as substâncias, as suas respectivas temperaturas de fusão e de ebulição são constantes.

Baseado neste fato, o construtor de aparelhos francês Joachim d'Alencé (1640-1707) sugeriu, em 1688, que os termômetros deveriam se basear em uma escala termométrica definida entre duas temperaturas fixas.

Em 1694, o físico e matemático italiano Carlo Renaldini (1615-1698) propôs que se usassem como pontos fixos as temperaturas de fusão do gelo e de ebulição da água.

Em 1717, o físico alemão Daniel G. Fahrenheit (1686-1736) construiu um termômetro usando o mercúrio como líquido termométrico.

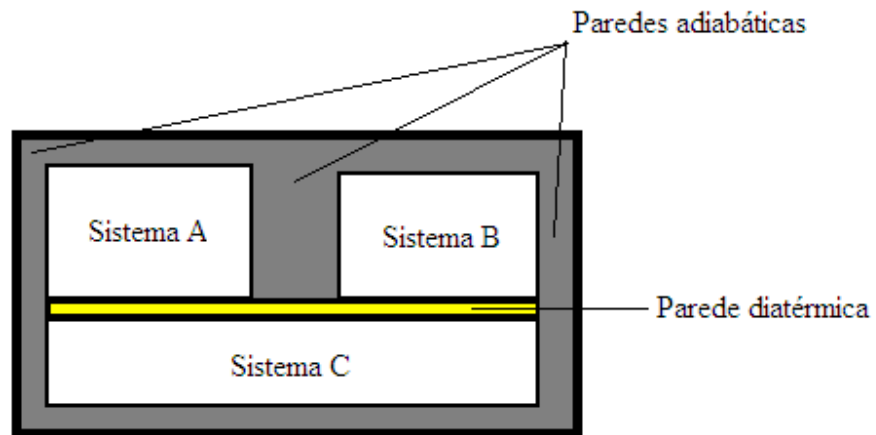
Fahrenheit usou como pontos fixos o ponto de fusão do gelo, ao qual deu o valor 32, e a temperatura do sangue humano, que ele fixou em 96. Com base nisso, ele verificou que a temperatura de ebulição da água é igual a 212 em sua escala. A **escala Fahrenheit** de temperatura é usada até hoje, principalmente nos Estados Unidos.

Em 1741, o físico sueco Anders Celsius (1701-1744) construiu o primeiro termômetro de mercúrio com a escala centígrada (0 para o ponto de fusão do gelo e 100 para o ponto de ebulição da água), hoje chamada de **escala Celsius**. Esta é a escala adotada universalmente pelo Sistema Internacional.

A grande utilidade dos termômetros é que eles podem ser usados para medir as temperaturas de diferentes corpos e permitir uma comparação entre elas. Isto só é possível graças à seguinte propriedade geral de todos os corpos:

Quando um corpo a uma dada temperatura é colocado em contato com outro corpo a uma temperatura diferente, calor passa do corpo mais quente para o mais frio até que os dois corpos atinjam a mesma temperatura. Quando isso acontece, dizemos que os dois corpos atingiram um estado de **equilíbrio térmico**.

O fato experimental que justifica o uso de termômetros sem ambigüidades é o seguinte: Se um corpo A estiver em equilíbrio térmico com um corpo C e um corpo B também estiver em equilíbrio térmico com o corpo C, então os corpos A e B estarão em equilíbrio térmico entre si. Decorre disto que as temperaturas dos três corpos são as mesmas (veja a figura abaixo).



A importância dessa lei experimental para a termodinâmica só foi reconhecida muito tempo depois do seu desenvolvimento, já no século XX, pelo físico inglês Ralph H. Fowler (1889-1944). Ela foi considerada por Fowler como uma lei termodinâmica básica, não redutível logicamente a outras leis e sem a qual o conceito de temperatura não poderia ser definido operacionalmente. Como a temperatura é de fundamental importância em termodinâmica, Fowler a denominou **Lei Zero da Termodinâmica**. Esta denominação vem sendo usada em física desde então.

A breve história do termômetro contada acima ilustra bem o ponto de vista macroscópico adotado pela termodinâmica para descrever a matéria. Sabemos hoje em dia que, do ponto de vista microscópico, a temperatura reflete o estado de movimento dos átomos e moléculas de um dado material. Para a termodinâmica, porém, o conceito de temperatura não se baseia na hipótese do movimento molecular.

Para a termodinâmica, a temperatura é uma variável observável de um sistema que pode ser medida *diretamente*, isto é, sem o uso de fórmulas que a relacionem com parâmetros microscópicos não observáveis diretamente (como, por exemplo, as velocidades das moléculas de um dado material), e com o *uso de um instrumento* (um termômetro) que faz parte da nossa *escala de percepção* do sistema. Esta é a noção *macroscópica* do conceito de temperatura adotada pela termodinâmica.

Além da temperatura T , a termodinâmica utiliza outras variáveis *macroscópicas* para fornecer uma descrição de um sistema. Essas variáveis são: o **volume** V ocupado pelo sistema, a **pressão** P à qual o sistema está submetido e os **números de moles** (ou **concentrações**) das substâncias que compõem o sistema, n_1 ou $[n_1]$, n_2 ou $[n_2]$, etc.

Dizemos que as variáveis $P, V, T, n_i, i = 1, \dots, N$, onde N é o número de substâncias que compõem um sistema, caracterizam o **estado termodinâmico** do sistema. Estas variáveis são, portanto, chamadas de **variáveis de estado**.

Quando as variáveis de estado de um sistema se modificam de alguma maneira, espontaneamente ou em virtude de influências externas, dizemos que o sistema passa por uma **mudança de estado**.

Não se deve confundir mudança de estado com mudança ou transição de fase, que é quando o sistema passa de líquido para sólido, ou de gasoso para líquido, etc.

Em termodinâmica, usa-se o termo *processo* para indicar quando um sistema está tendo as suas variáveis de estado alteradas. Alguns processos importantes são os seguintes:

- **Processo isocórico:** é um processo em que o volume do sistema permanece constante ($\Delta V = 0$).
- **Processo isobárico:** é um processo em que a pressão do sistema permanece constante ($\Delta P = 0$).
- **Processo isotérmico:** é um processo em que a temperatura do sistema permanece constante ($\Delta T = 0$).
- **Processo adiabático:** é um processo em que não há transferência de calor entre o sistema e a sua vizinhança. Durante um processo adiabático, a pressão, o volume e a temperatura do sistema podem variar, mas sem que ele troque calor com a vizinhança.

Podemos dizer que a descrição dos sistemas materiais fornecida pela termodinâmica é uma descrição *grosseira*. Porém, é justamente aí que reside a força da termodinâmica. Mesmo que, algum dia, todas as teorias da física e da química sobre a constituição microscópica da matéria tenham que ser alteradas, as leis da termodinâmica continuarão a ser válidas.

Por causa disso, Einstein disse o seguinte a respeito da termodinâmica: *Uma teoria é tanto mais impressionante quanto maior for a simplicidade de suas premissas, quanto mais variadas forem as coisas a ela relacionadas e quanto mais extensa for a área de sua aplicabilidade. A termodinâmica clássica, portanto, teve uma profunda impressão sobre mim. Ela é a única teoria física de conteúdo universal que, estou convencido, nunca será derrubada dentro das áreas de aplicabilidade dos seus conceitos básicos.*

Vamos continuar nosso estudo da termodinâmica seguindo uma abordagem histórica. A razão para isso é que uma melhor compreensão dos conceitos da termodinâmica requer um conhecimento do seu desenvolvimento histórico².

² Pelo menos na concepção do professor.

Uma das primeiras leis termodinâmicas foi descoberta pelo físico e químico britânico Robert Boyle (1627-1691). Boyle descobriu em seus experimentos que a pressão exercida por um gás é inversamente proporcional ao volume no qual o gás está confinado,

$$P \propto \frac{1}{V}, \text{ ou } PV = \text{constante.}$$

Essa relação ficou conhecida como *lei de Boyle*.

Outra relação experimental envolvendo variáveis termodinâmicas foi obtida pelo químico francês Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850). Gay-Lussac observou experimentalmente que, quando um gás é mantido a pressão constante, um aumento na sua temperatura provoca um aumento no seu volume, $V \sim T$. Essa relação foi chamada de lei de Gay Lussac (também conhecida como lei de Charles³).

Combinando as leis de Boyle e Gay Lussac, obtem-se a seguinte relação entre P , V e T ,

$$PV = CT, \tag{1}$$

onde C é uma constante.

³ Em seus escritos, Gay-Lussac se referiu a experimentos não publicados feitos pelo cientista e inventor francês Jacques Charles (1746-1823), que o teriam induzido a realizar seus experimentos.

É interessante notar que Daniel Bernoulli (1700-1782), o mesmo da equação de Bernoulli da hidrodinâmica, desenvolveu uma teoria para gases segundo a qual eles seriam compostos por pequenas partículas de diâmetro d e velocidade v movendo-se no interior de um volume V e exercendo uma pressão P devido aos seus impactos com as paredes do volume. Assumindo que a temperatura T do gás é proporcional a v^2 , Bernoulli conseguiu demonstrar a equação (1) acima.

A teoria de Bernoulli, publicada como um capítulo no seu livro sobre hidrodinâmica de 1738, é considerada hoje em dia como a primeira *teoria cinética dos gases*, ou seja, uma teoria microscópica baseada no movimento de átomos que consegue explicar uma lei macroscópica. A teoria de Bernoulli para os gases recebeu muito pouca atenção na sua época e foi quase esquecida, vindo a ser redescoberta quase cem anos depois quando a moderna teoria cinética dos gases foi desenvolvida. Talvez a teoria de Bernoulli não tenha sido reconhecida na sua época porque se acreditava que o calor era uma substância, o *calórico*, capaz de fluir de um corpo a uma dada temperatura para outro a uma temperatura diferente, e não uma propriedade do movimento da matéria como supôs Bernoulli (que associava a temperatura à velocidade das partículas).

Desde a Antiguidade que se debatia sobre a natureza do calor. As duas principais visões a respeito dele eram a atomística, ou cinética, do tipo da de Bernoulli, e a de que o calor tem natureza material, sendo como um fluido, o calórico, que passa de um corpo para outro. A segunda interpretação ganhou um reforço no Séc. XVIII com os trabalhos do médico e químico escocês Joseph Black (1728-1799). Em 1761, em decorrência de seus estudos sobre a fusão do gelo, Black introduziu as noções de **calor latente** e **calor específico**, usadas até hoje.

Quando, a pressão constante, um corpo de massa m sofre uma *transição de fase*, por exemplo, passando da fase sólida para a líquida ou da líquida para a gasosa, a sua temperatura permanece constante durante toda a transição.

A transição é, em geral, acompanhada por liberação ou absorção de calor e por uma variação de volume e de densidade. O calor Q liberado ou absorvido está relacionado à massa m do corpo pela relação,

$$Q = \pm mL, \quad (2)$$

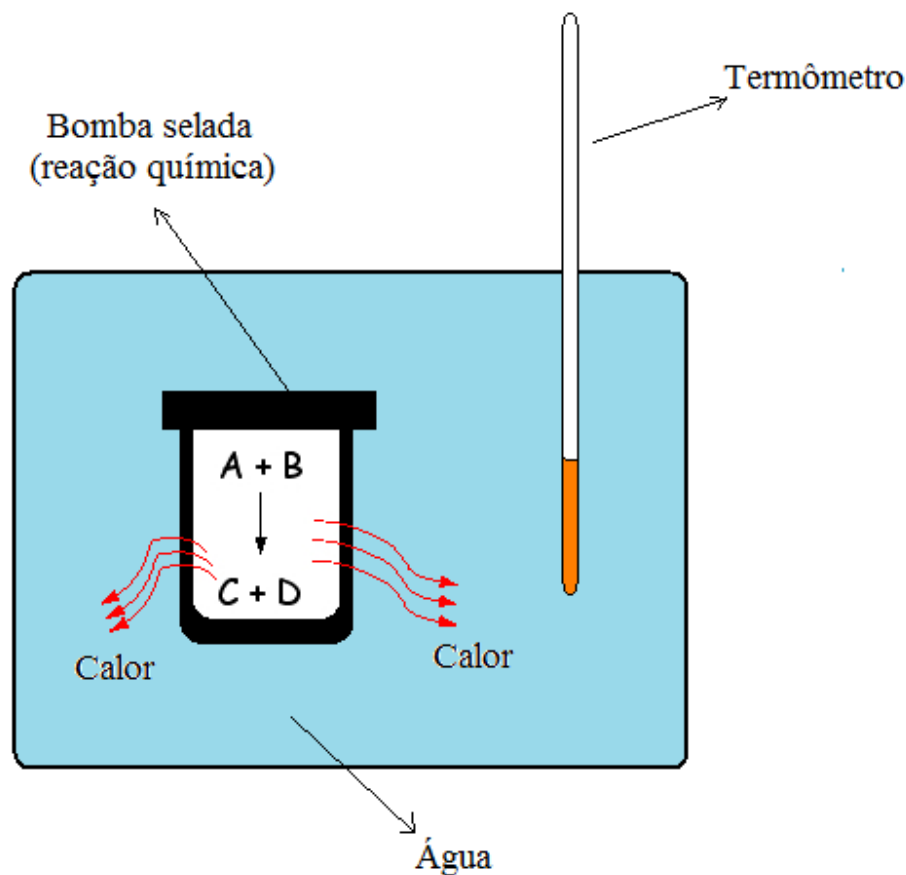
onde o sinal positivo indica que o corpo absorve calor e o sinal negativo indica que o corpo libera calor.

A quantidade L é chamada de **calor latente**. Ela é uma constante que depende do material do qual é feito o corpo, da pressão e da fase (ou seja, há um valor de L para a fusão e outro para a vaporização).

Em 1783, em uma comunicação conjunta à Academia de Ciências de Paris, o químico Antoine Lavoisier (1743-1794) e o matemático e físico Pierre Simon Laplace (1749-1827), ambos franceses, deram à noção de calor específico, de Black, a interpretação atual que foi mantida até hoje:

O **calor específico** de uma substância é a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de 1 g da substância por 1 grau.

Em 1787, Lavoisier cunhou o termo “calórico” para designar a substância que passaria de um corpo a outro elevando ou reduzindo a sua temperatura. Ele inclusive incluiu o calórico como um dos elementos da sua tabela dos elementos (uma precursora da tabela periódica de Mendeleev). Dois anos depois, em 1789, Lavoisier construiu o primeiro **calorímetro**, um instrumento para medir o calor absorvido ou liberado por uma substância em um dado processo. A figura abaixo ilustra um tipo de calorímetro usado hoje em dia, o calorímetro de bomba ou de combustão.



Na figura acima, quando uma reação química acontece no interior de um recipiente (chamado de “bomba”) o calor Q liberado ou absorvido altera a temperatura do banho de água no qual o recipiente está imerso. Esta é medida por um termômetro e a variação na temperatura ΔT da água é associada à quantidade de calor Q .

Se a massa de água for m e o seu calor específico for c , a relação entre Q e ΔT é

$$Q = mc\Delta T = C\Delta T, \quad (3)$$

onde $C = mc$ é definida como a **capacidade térmica** de um material de massa m (no caso a água).

Na realidade, a equação (3) não é exata, pois o reservatório onde se encontra a água e a bomba também possui um calor específico. Chamando de C_R a capacidade térmica do reservatório, a fórmula correta para o cálculo do calor cedido ou absorvido pela reação química é

$$Q = (mc + C_R)\Delta T . \quad (4)$$

Para se medir a quantidade de calor Q transferida em um processo qualquer, é necessário definir uma unidade para ela. Em 1824, o médico e químico francês Nicolas Clément (1779-1842) definiu uma unidade para se medir calor Q que é usada ainda hoje. Esta unidade é a *caloria*, expressa como cal.

Uma caloria (1 cal) é a quantidade de calor necessária para aquecer um grama de água de $14,5^\circ\text{C}$ até $15,5^\circ\text{C}$, a pressão constante.

Atualmente, como se sabe que calor é apenas mais uma forma de energia, calor também é medido em joules (que são as unidades de energia no S.I.). A conversão entre caloria e joules, como veremos depois, é determinada experimentalmente: **1 cal = 4,186 J**.

A invenção do calorímetro permitiu a realização de uma série de experimentos com diferentes materiais. Esses experimentos mostraram que o calor específico de um material depende do tipo de processo pelo qual o sistema passa durante o seu aumento de temperatura: isocórico ou isobárico.

Pode-se então escrever:

$$Q = mc_p \Delta T \quad \text{Processo isobárico} \quad (5)$$

$$Q = mc_v \Delta T \quad \text{Processo isocórico,} \quad (6)$$

onde c_p é definido como o **calor específico a pressão constante** e c_v é definido como o **calor específico a volume constante**.

Em geral, o calor específico também depende da temperatura, mas para pequenas variações de temperatura ΔT ele pode ser considerado como constante.

A unidade de calor específico no S.I. é $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Como uma variação de temperatura em Kelvin é a mesma que em graus Celsius, essa unidade também é $\text{J.kg}^{-1}.\text{C}^{-1}$. Também se mede calor específico em termos de calorias e a unidade é então $\text{cal.kg}^{-1}.\text{C}^{-1}$ ou, como é mais comum, $\text{cal.g}^{-1}.\text{C}^{-1}$.

A unidade de calor utilizada pela indústria de alimentos e pelos nutricionistas é a quilocaloria (kcal). É importante notar, porém, que o que eles chamam de *caloria* é, de fato, uma quilocaloria.

A definição de caloria implica que $1 \text{ cal} = (1\text{g})c_p(1^\circ\text{C})$, ou seja, o calor específico da água a pressão constante e temperatura de 15°C é: $c_p = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ (valor exato).

A tabela a seguir dá os valores do calor específico a pressão constante para algumas substâncias.

Substância	Calor específico (cal/g°C)
Água	1
Gelo	0,480
Corpo humano (valor médio)	0,83
Solo	0,2 a 0,8; dependendo da quantidade de água
Alumínio	0,214
Proteína	0,4

Um parâmetro importante usado para caracterizar uma substância é a razão entre os seus valores de c_p e c_v :

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} . \quad (7)$$

Para muitas substâncias, em particular para gases, γ é bem diferente de 1. Por exemplo, para o ar, à temperatura ambiente, $\gamma = 1,4$. Isto quer dizer que é necessária uma quantidade de calor 40% maior para elevar a temperatura de uma quantidade de ar a pressão constante do que a volume constante. Já para os líquidos e sólidos, $\gamma \approx 1$.

As definições *operacionais* de calor latente e calor específico feitas por Black e Lavoisier no século XVIII continuam a ser as mesmas que as definições modernas. O que mudou daquela para hoje foi o nosso entendimento sobre o que é o calor, que deixou de ser visto como uma substância e passou a ser visto como uma forma de energia. Apesar disso, observe como a nossa linguagem atual ainda retém o uso de expressões que passam a idéia de que o calor é uma substância, como “o calor que passa de um corpo a outro”, ou “o calor cedido por um corpo”, etc. Um exemplo disto é que ainda hoje se usa a unidade “caloria” para medir o calor transferido ou absorvido por um corpo.

Um dos primeiros a contestar a concepção de calor é uma substância usando argumentos experimentais (e não puramente teóricos como os usados pelos proponentes da teoria cinética da matéria) foi o engenheiro militar norte-americano Benjamin Thompson (1753-1814), mais conhecido como Conde de Rumford.

Thompson lutou ao lado dos ingleses na Guerra de Independência dos Estados Unidos e, por isso, teve que emigrar para a Inglaterra depois da derrota dos ingleses. Posteriormente, ele foi trabalhar para o governo da Baviera, onde recebeu seu título de conde.

Em 1798, quando supervisionava a forja de canhões para o governo da Baviera, Thompson notou que quando um canhão era perfurado o seu corpo se aquecia, assim como as limalhas de ferro produzidas e as ferramentas utilizadas. O calor parecia estar sendo produzido continuamente pelo processo de perfuração, em lugar de passar das ferramentas de perfuração para o canhão como supunha a teoria do calórico (o que deveria levar a um resfriamento das ferramentas e a um aquecimento do canhão).

Thompson realizou experimentos quantitativos, medindo a variação da temperatura de uma quantidade de água fria usada para resfriar as ferramentas usadas para perfurar o canhão. Ele notou que a água podia ser aquecida até a ebulição, sem necessidade de fogo. E quanto mais se atritasse uma ferramenta contra o canhão para perfurá-lo, maior era a temperatura da água. Thompson concluiu então que o calor não é uma substância, pois podia ser produzido sem limites.

No entanto, Thompson não conseguiu oferecer uma teoria alternativa para a natureza do calor e a maioria dos cientistas do início do Séc. XIX não deu muita importância às suas observações, continuando a acreditar na teoria do calor como substância.

A teoria do calórico era a teoria dominante na primeira metade do Séc. XIX e vários físicos e matemáticos daquela época usaram a noção do calórico para construir teorias para explicar quantitativamente vários fenômenos observados. Muitas dessas teorias forneciam resultados em boa concordância com as evidências experimentais.

Em particular, Laplace e o matemático francês Siméon-Denis Poisson (1781-1840) aplicaram a teoria do calórico para calcular a velocidade do som nos gases (1816), obtendo resultados que concordavam com os dados experimentais.

A noção do calor como um fluido foi usada pelo matemático francês Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768-1830) em 1811 na construção da sua teoria sobre condução do calor e pelo engenheiro francês Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) em 1824 na sua análise das máquinas térmicas (a ser apresentada em aula futura).

As teorias de Fourier e de Carnot continuam válidas até hoje e isto ocorre porque os seus principais resultados são *independentes* da real natureza do calor. Basta que se assuma que calor é algo que se transfere de um corpo para outro. Porém, na primeira metade do Séc. XIX era difícil pensar nessas duas teorias sem associá-las à idéia do calor como substância e elas eram usadas para defender a teoria do calórico.

Por volta da década de 30 do século XIX, a teoria em voga para explicar o calor era a *teoria ondulatória do calor* (completamente esquecida nos dias de hoje). Isto se deveu muito à crença, bastante difundida na época, de que a natureza do calor era a mesma da luz (por causa da sensação térmica causada pela luz).

O físico francês André-Marie Ampère (1775-1836), de grande importância para o eletromagnetismo, desenvolveu uma teoria ondulatória do calor baseada em vibrações de átomos e do éter. Segundo a teoria de Ampère, o calor flui entre dois átomos vibrantes suportado pelas vibrações do éter de maneira a fazer com que as *forças vivas* (o nome dado à época para a energia cinética) dos átomos se aproximem de um mesmo valor.

Ao elaborar mais a sua teoria, Ampère acabou associando o fluido calórico com o éter vibrante, que segundo ele era o meio de transporte tanto do calor como da luz. Em analogia com a transmissão do som de um meio material para outro (lembre-se que o som é constituído por ondas mecânicas que se propagam em meios materiais), Ampère imaginou o calor como vibração que se transmite de um átomo para outro através do éter.

Com o desenvolvimento da teoria eletromagnética de Maxwell⁴ na década de 1860, que mostrou que a luz é uma onda eletromagnética, o calor transmitido entre dois corpos da teoria ondulatória de Ampère pôde ser reinterpretado como sendo uma onda eletromagnética (em geral, na faixa do infra-vermelho para corpos a temperatura ambiente).

A teoria ondulatória do calor de Ampère contribuiu, pelo menos de maneira secundária, para que houvesse uma transição suave (e não uma ruptura revolucionária como no caso da mecânica quântica) entre a visão do calor como substância do início do Séc. XIX e a visão do calor como uma forma de energia adotada pela termodinâmica e pela mecânica estatística na segunda metade do Séc. XIX.

⁴ James Clerk Maxwell (1831-1879) foi um físico escocês. Ele unificou a eletricidade, o magnetismo e a óptica com suas famosas equações, além de ter dado importante contribuição à mecânica estatística.

A principal contribuição para a mudança na concepção sobre a natureza do calor, no entanto, foi a própria descoberta da lei da conservação da energia, a ser tratada na próxima aula.

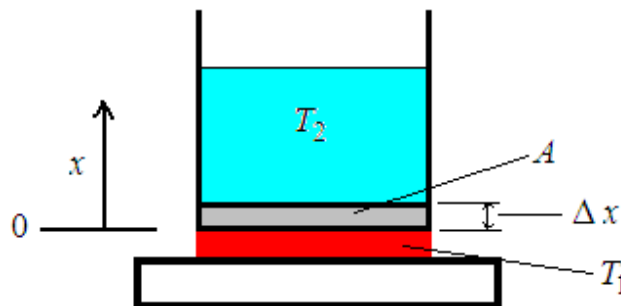
Para terminar esta aula, vamos falar um pouco sobre as três formas de **transferência de calor**: condução, convecção e radiação.

Condução

O transporte por condução pode ocorrer em sólidos, líquidos ou gases. A principal característica desse tipo de transporte de calor é que ele não está associado a um transporte *líquido* de partículas do meio. Um exemplo é o aquecimento de uma quantidade de água em uma chaleira colocada sobre a boca de um fogão. O fogo transmite calor à água através do metal da chaleira, sem que haja passagem do “fogo” para o interior da chaleira. Dizemos que o calor foi transmitido por condução através da chaleira.

Uma propriedade da transferência de calor por condução é a seguinte: O fluxo de calor entre dois corpos é proporcional ao *gradiente de temperatura* entre esses dois corpos. Esta propriedade foi obtida em 1811 por Fourier em sua teoria da condução de calor.

Podemos entender o que a lei de Fourier quer dizer usando o exemplo do aquecimento da água na chaleira dado no livro do Nussenzveig. A chama está a uma temperatura T_1 e a água na chaleira está a uma temperatura T_2 (veja a figura abaixo).



A quantidade de calor Q_c transportada por condução da chama para a água durante um intervalo de tempo Δt é: (1) proporcional à diferença de temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$, ou seja, quanto maior a temperatura do fogo mais rapidamente a água ferve; (2) inversamente proporcional à espessura Δx do metal que constitui a chaleira, ou seja, quanto mais grossa a chaleira mais tempo a água leva para ferver; (3) proporcional à área A da superfície pela qual o calor está fluindo, que no exemplo é a área da base da chaleira; e (4) proporcional ao intervalo de tempo Δt .

Combinando estes resultados em uma fórmula, temos

$$Q_c = -kA\Delta t \frac{\Delta T}{\Delta x}, \quad (8)$$

ou, dividindo ambos os lados por Δt ,

$$\frac{Q_c}{\Delta t} = -kA \frac{\Delta T}{\Delta x} . \quad (9)$$

A constante de proporcionalidade k é uma característica do meio condutor, chamada de *condutividade térmica* do material. Ela é definida de forma a ser sempre positiva, de maneira que o sinal de menos na fórmula indica que o calor sempre flui de um meio de maior temperatura para um meio de menor temperatura. No nosso exemplo, $T_1 > T_2$ de maneira que $\Delta T < 0$. Porém, por causa do sinal de menos o lado direito da equação acima é positivo e, portanto, Q_c também é positivo, indicando que o calor se propaga na direção positiva do eixo- x : da chama para a água.

Quando existe alguma coisa sendo transportada através de uma dada região do espaço, o *fluxo* dessa coisa é definido como a quantidade dela que passa por uma área unitária do espaço por uma unidade de tempo. Portanto, o fluxo é uma grandeza com unidades de (coisa)/área.tempo. Por exemplo, o fluxo de sangue por uma artéria do corpo humano é medido em (quantidade de sangue)/mm².s.

Sendo assim, o fluxo de calor ϕ_c passando através de uma área A é definido como

$$\phi_c = \frac{1}{A} \frac{Q}{\Delta t} . \quad (10)$$

Usando esta definição, podemos reescrever a equação para a condução de calor como

$$\phi_c = -k \frac{\Delta T}{\Delta x} . \quad (11)$$

No limite em que a espessura da chaleira é infinitesimal, esta equação torna-se

$$\phi_c = -k \frac{dT}{dx} . \quad (12)$$

A quantidade dT/dx na equação acima é o gradiente de temperatura ao longo da direção x .

Numa situação em que o calor se propague por condução em todas as direções, a equação (12) é generalizada para

$$\vec{\phi}_c = -k \nabla T , \quad (13)$$

onde $\vec{\phi}_c$ é o vetor fluxo de calor.

A teoria de Fourier descreve *matematicamente* como o calor se propaga por condução. Ela não faz qualquer hipótese sobre a real natureza do calor para descrever o seu fluxo. Isto é, o fluxo de calor

pode ser considerado tanto como o fluxo de uma substância como o fluxo de energia. É por isso que ela continua válida até hoje.

Manipulações matemáticas da equação do fluxo de calor levam a uma equação conhecida como *equação de difusão*, indicando que o mecanismo microscópico por trás do processo de condução de calor é um mecanismo de difusão.

Convecção

O transporte por convecção ocorre, em geral, em fluidos e gases e corresponde à transferência de calor pelo movimento de matéria de uma região para outra do fluido. Por exemplo, uma parte aquecida de um gás torna-se menos densa que o seu entorno e tende a subir pelo efeito gravitacional sendo substituída por uma parte mais fria do gás. O movimento de subida da massa de gás forma uma *corrente de convecção*.

Uma corrente de convecção carrega energia para longe da área aquecida. Quando as moléculas da corrente de convecção entram em contato com as moléculas de uma região mais fria do fluido, elas transferem parte da sua energia para essas moléculas, aumentando a

sua energia interna. Dessa forma, calor é transportado da região mais quente do fluido para a região mais fria.

A transferência de calor por convecção é um processo muito complexo e não há uma equação simples como a do transporte por condução para descrevê-lo.

Radiação

O transporte de calor por radiação não depende de meios materiais para ocorrer. Segundo a teoria eletromagnética, quando partículas carregadas eletricamente vibram, elas emitem radiação eletromagnética. Essa radiação se propaga pelo espaço (e até pelo vácuo) à velocidade da luz e carrega energia, chamada de energia eletromagnética.

Os prótons e elétrons dos átomos que constituem os corpos materiais estão em constante vibração e, portanto, emitem radiação eletromagnética. Dessa forma, a energia das vibrações dos átomos que constituem um corpo está sempre sendo convertida em energia eletromagnética (que, neste caso, é chamada de energia térmica) que se propaga a partir do corpo em todas as direções. Por causa dessa perda de energia, os corpos se resfriam.

A quantidade de radiação emitida por partículas carregadas quando elas vibram é proporcional à frequência da vibração. Objetos quentes, portanto, emitem mais radiação que objetos frios.

Em geral, quando um corpo está à temperatura ambiente a radiação térmica emitida por ele está na região do infra-vermelho do espectro eletromagnético. Radiação nessa faixa de comprimento de onda é invisível ao olho humano. Quando a temperatura do corpo aumenta, ele passa a emitir radiação na região visível do espectro eletromagnético e o corpo é visto como brilhante.

Quando radiação eletromagnética incide sobre um corpo, as partículas carregadas do objeto (por exemplo, os elétrons) são postas em movimento e ganham energia. Neste processo, energia eletromagnética da radiação é transformada em energia interna do corpo.

A quantidade de radiação absorvida por um material depende da sua composição. Alguns materiais, como carbono negro, por exemplo, absorvem quase toda a radiação incidente sobre eles. Outros materiais, como o quartzo e certos vidros, por exemplo, transmitem praticamente toda a radiação incidente sem quase absorvê-la. Superfícies metálicas, por outro lado, refletem a radiação sem muita

absorção. Portanto, os materiais que transmitem e refletem a radiação não podem ser aquecidos de forma muito eficiente por radiação.

O fluxo de energia emitida na forma de radiação por um corpo a temperatura T é dado pela chamada lei de Stefan-Boltzmann⁵:

$$\phi_r = e\sigma T^4, \quad (14)$$

onde σ é a chamada constante de Stefan-Boltzmann, que vale $5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$, T é a temperatura em kelvin e e é a *emissividade da superfície*, que depende da temperatura e do material do qual é feita a superfície. O valor da emissividade varia entre 0 e 1.

A emissão e a absorção de radiação são fenômenos relacionados: superfícies que são boas absorvedoras de radiação são também boas emissoras, com um valor de e próximo de 1. Por outro lado, superfícies que não absorvem bem radiação também são emissoras pobres e têm baixos valores de e .

Um corpo a temperatura T_1 em um ambiente a temperatura T_2 irá tanto emitir como absorver radiação. O fluxo de energia emitida pelo corpo é

⁵Joseph Stefan (1835-1893) foi um físico auto-esloveno e Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906) foi um físico austríaco. Stefan descobriu experimentalmente a lei que leva seu nome em 1879 e Boltzmann a demonstrou teoricamente a partir das equações da termodinâmica em 1884.

$$\phi_{re} = e\sigma T_1^4$$

e o fluxo de energia absorvida pelo corpo é

$$\phi_{ra} = e\sigma T_2^4.$$

Os valores de e e de σ são os mesmos tanto para emissão como para absorção.

Se a temperatura T_1 do corpo for maior que a temperatura T_2 do ambiente, o fluxo de energia transportada por radiação do corpo para o ambiente será:

$$\phi_{re} - \phi_{ra} = e\sigma(T_1^4 - T_2^4). \quad (15)$$

Se a temperatura T_1 do corpo for menor que a temperatura T_2 do ambiente, o fluxo de energia transportada por radiação se dará do ambiente para o corpo. O módulo desse fluxo é o mesmo que o dado pela expressão acima.