

- quanto maior é a espessura  $\Delta x$  do material interposto, menor é a taxa de calor transferido por unidade de tempo  $\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_{12}$  entre os corpos 1 e 2. Estas grandezas são inversamente proporcionais:

$$\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_{12} \propto \frac{1}{\Delta x}$$

- quanto maior é a área da superfície de contacto  $A$  com o material interposto, maior é a taxa de calor transferido por unidade de tempo  $\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_{12}$  entre os corpos 1 e 2. Estas grandezas são directamente proporcionais:

$$\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_{12} \propto A$$

- quanto maior é a diferença de temperatura  $\Delta T$  entre os corpos 1 e 2, maior é a taxa de calor transferido por unidade de tempo  $\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_{12}$ . Estas grandezas são directamente proporcionais:

$$\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_{12} \propto \Delta T$$

Se conjugarmos estas três relações numa só obtemos:

$$\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_{12} = kA \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

Esta é uma forma simplificada da equação de Fourier.

A constante de proporcionalidade  $k$  é designada de *condutividade térmica* do material e é a quantidade de calor transferida durante um período unitário de tempo (1 s), através desse material quando a área de contacto é unitária (1 m<sup>2</sup>), a sua espessura é unitária (1 m) e a diferença de temperatura entre os corpos 1 e 2 é de 1 K. Esta grandeza é característica do material utilizado como condutor térmico.

Por exemplo, a condutividade térmica da pedra é maior que a condutividade térmica da madeira. Quando caminhamos descalços sentimos o chão de madeira mais quente que o chão de pedra, apesar de estarem ambos à mesma temperatura.

A nossa pele não é particularmente sensível à temperatura do chão mas sim à taxa de transferência de calor por unidade de tempo entre o nosso corpo e o chão.

O nosso corpo protege-se daquilo que é importante para ele: a troca de energia com o meio ambiente.

Quantas vezes somos advertidos para não nos sentarmos no chão frio? A temperatura do chão é inferior à do nosso corpo e por isso de acordo com o segundo princípio da Termodinâmica, há transferência de calor do nosso corpo para o chão. Se o chão tem uma condutividade térmica elevada, essa transferência faz-se com grande rapidez. Mais, a massa do chão é tão elevada que a sua capacidade calorífica (ver 6.6) é enorme, ou seja, por maior que seja o calor fornecido ao chão a sua temperatura mantém-se quase inalterada (o chão é um reservatório de temperatura). Isto faz com que a nossa perda de calor seja rápida, contínua e quase ilimitada.

## 6.6 Capacidade calorífica e calor específico

Quando um corpo recebe energia calorífica a sua temperatura aumenta (e de forma linear): A energia calorífica ( $\Delta Q$ ) que é necessário fornecer a um corpo para elevar a sua temperatura ( $\Delta T$ ) de um grau Kelvin é designada de capacidade calorífica ( $C$ ) do corpo:

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

A capacidade calorífica é uma medida da *dificuldade* que um corpo oferece a uma mudança da sua temperatura e é dada pelo declive da recta do gráfico. Quanto maior for a quantidade de calor que é preciso fornecer a um corpo para elevar a sua temperatura, maior é a sua capacidade calorífica.

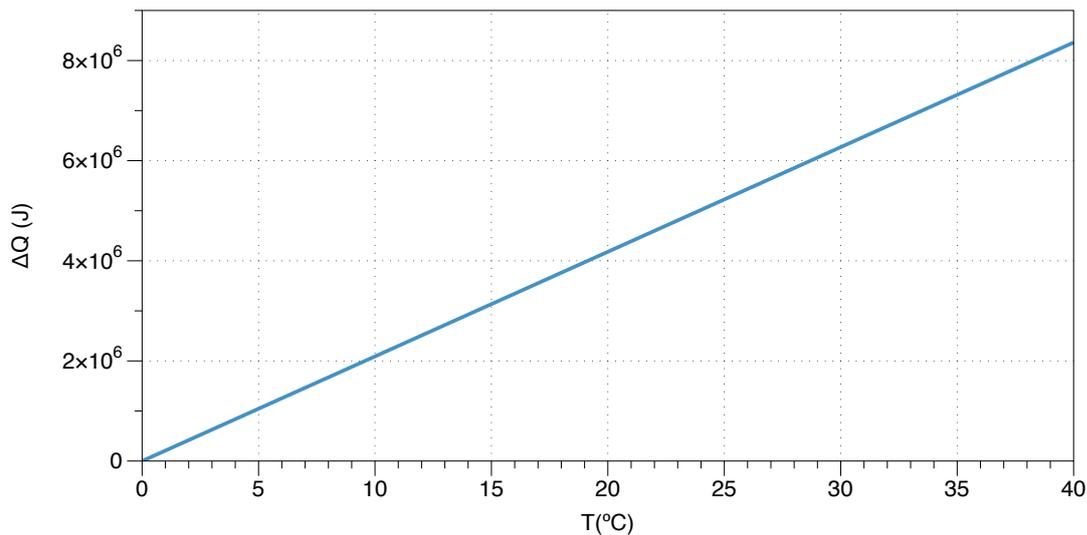


Figura 6.12: Capacidade calorífica do corpo humano

Consideremos um corpo humano com uma massa total de 70 kg à temperatura inicial de 0 °C. A figura 6.12 representa uma estimativa da quantidade de calor  $\Delta Q$  que é necessário fornecer para conseguir atingir uma temperatura corporal  $T$ . A energia térmica necessária para elevar o corpo desde 0 °C até 37 °C é da ordem de  $10^7$  J ! Ou seja da ordem da dezena de megajoules. Qual será a razão para esta inércia térmica do corpo humano?

Para uma dada quantidade de calor o valor do aumento de temperatura é tanto maior quanto menor for a massa ( $m$ ) do corpo.

$$\Delta T = \frac{\Delta Q}{C} \propto \frac{1}{m}$$

Por exemplo, se apagarmos um fósforo em um grama de água, a temperatura da água aumenta. No entanto se apagar o fósforo no mar não posso esperar um grande aumento de temperatura. No limite podemos imaginar que um corpo de massa infinita nunca sofrerá um aumento de temperatura, qualquer que seja a energia calorífica recebida. Este corpo é designado um *reservatório de temperatura*.

Por outras palavras, a capacidade calorífica é directamente proporcional à massa:

$$C = c \cdot m = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

A constante  $c$  é designada de calor específico e é a energia calorífica necessário fornecer a um quilograma dessa substância para elevar a sua temperatura de 1 K.

$$c = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T}$$

A massa não é o único factor determinante do valor do aumento de temperatura. A temperatura de um grama de ferro varia mais do que a de um grama de água quando fornecemos a mesma quantidade de calor.

Esta informação está contida no calor específico. Cada substância tem um valor característico de calor específico. Em sistemas biológicos a percentagem de água é elevada, daí que muitas vezes podemos fazer a aproximação de que um organismo comporta-se do ponto de vista termodinâmico como a água.

Isto é de tal forma importante que até foi criada uma unidade de energia baseada neste facto: a caloria. Ela é a energia que é necessário fornecer a um grama de água à pressão de uma atmosfera para elevar a sua temperatura em um grau Celsius (por convenção de 14.5 °C para 15.5 °C).

Sendo assim, o calor específico da água é:

$$c_{H_2O} = 1 \text{ cal } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

Vejamos a seguinte situação: dois corpos (1 e 2) a temperatura diferente são colocados em contacto. O sistema  $S$  formado por estes dois corpos (de massas  $m_1$  e  $m_2$ ) tem uma fronteira restritiva a calor. Ou seja, não haverão trocas de calor para o universo complementar (só entre os dois corpos).

A variação da quantidade de calor ( $\Delta Q_S$ ) do sistema terá por isso que verificar a condição:

$$\Delta Q_S = 0$$

Sendo o sistema constituído por duas substâncias 1 e 2, então a variação de calor do sistema é igual à soma das variações de calor de cada um dos componentes do sistema:

$$\Delta Q_S = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 0$$

Se ambos os corpos estão inicialmente a temperaturas diferentes ( $(T_1)_0$  e  $(T_2)_0$ ) irá haver transferência de calor entre as duas massas de acordo com o 2º Princípio da Termodinâmica ou seja, do corpo a maior temperatura para o que está a menor temperatura. A transferência de calor só irá cessar quando ambos os corpos estiverem à mesma temperatura ( $T_F$ ):

$$m_1 c_1 \Delta T_1 + m_2 c_2 \Delta T_2 = 0$$

$$m_1 c_1 (T_F - (T_1)_0) + m_2 c_2 (T_F - (T_2)_0) = 0$$

em que:  $m_i$  - massa da substância  $i$  ( $i = 1, 2$ ).  $c_i$  - calor específico da substância  $i$  ( $i = 1, 2$ ). A temperatura final do sistema será então:

$$T_F = \frac{m_1 c_1}{m_1 c_1 + m_2 c_2} (T_1)_0 + \frac{m_2 c_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} (T_2)_0$$

A temperatura final de equilíbrio é apenas uma média pesada das temperaturas dos dois corpos. Os pesos são determinados pelas massas e pelos calores específicos das duas substâncias. Assim, para dois corpos da mesma substância a temperatura final será mais próxima da temperatura do corpo com maior massa:

$$T_F = \frac{m_1}{m_1 + m_2} (T_1)_0 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} (T_2)_0$$

Analogamente, para dois corpos de igual massa a temperatura final será mais próxima da temperatura do corpo com maior calor específico:

$$T_F = \frac{c_1}{c_1 + c_2} (T_1)_0 + \frac{c_2}{c_1 + c_2} (T_2)_0$$

## 6.7 Estados da matéria e transições de estado

A matéria encontra-se na natureza em quatro estados possíveis. Iremos estudar três desses estados: sólido, líquido e gasoso.

A unidade mais pequena da matéria que mantém as mesmas propriedades da substância que a constitui é a molécula. Ou seja, ao dividirmos uma molécula os átomos que obtemos podem não manter as propriedades físicas e químicas da mesma.

Por este facto iremos descrever os estados da matéria em função do comportamento das suas moléculas.

No estado sólido a distância ( $d$ ) entre as moléculas é comparável ao seu diâmetro ( $d \approx 1 \text{ \AA}$ ). A proximidade das moléculas faz com que as forças ligação sejam muito grandes e por isso ordenam-se de forma regular. Esta estrutura diz-se cristalina. As moléculas mantêm-se praticamente fixas; apenas conseguem vibrar em torno da sua posição de equilíbrio. Esta vibração é tanto maior quanto maior é a temperatura do sólido.

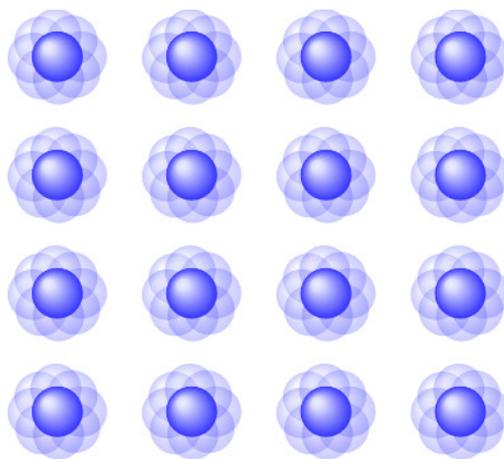


Figura 6.13: Moléculas num sólido

No estado líquido a distância entre as moléculas, é cerca de uma ordem de grandeza superior ao diâmetro ( $d \approx 4 \text{ \AA}$ ) das mesmas. As forças de ligação são menores e as moléculas têm um maior grau de liberdade: além do movimento de vibração que já possuíam no sólido, agora também têm movimento de translação. Ou seja, as moléculas deslizam umas sobre as outras.

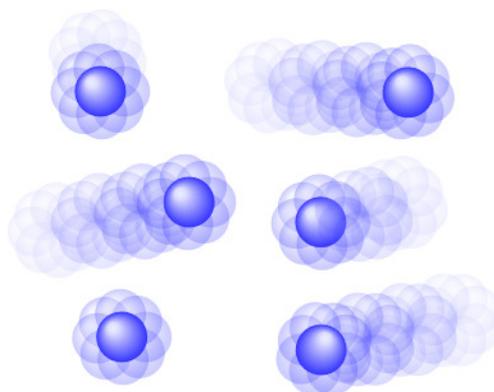


Figura 6.14: Moléculas num líquido

As dimensões das moléculas da figura sugere que os movimentos de translação são da mesma ordem de grandeza dos de vibração. A estrutura deixa de ser cristalina. Há no entanto alguns sólidos em que as moléculas não estão ordenadas numa estrutura cristalina. Esses sólidos dizem-se amorfos.

Podemos argumentar que se tratam de líquidos em que as forças de coesão (viscosidade) são muito elevadas; tão elevadas que as suas propriedades macroscópicas são típicas das de um sólido. É o que acontece com o vidro. Nos monumentos muito antigos consegue-se observar que os vidros das janelas têm um relevo indicador de que o vidro *escorreu* lentamente ao longo dos anos.

Finalmente, no estado gasoso as distâncias intermoleculares médias aumentam uma a duas ordens de grandeza ( $d \approx 50 \text{ \AA}$ ). A estas distâncias as forças de ligação são negligíveis. As moléculas estão praticamente livres e podemos até fazer a aproximação de que quando colidem, fazem-no de forma elástica.

O seu movimento de vibração é desprezável face ao de translação.

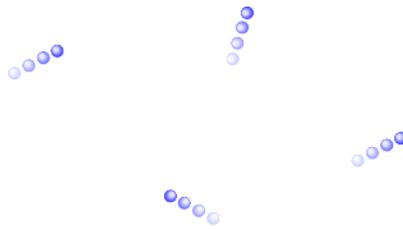


Figura 6.15: Moléculas num gás

Vejam agora como se processa uma transição entre estados (transição de fase). Uma vez estabelecidos os estados, as transições possíveis são as representadas na figura por setas. As suas designações estão associadas às setas. As transições entre sólido e gasoso são designadas de sublimação e entre gasoso e sólido de condensação para sólido.

Figura 6.16: Transições de estado na matéria

Por exemplo do estado sólido para o líquido. Aquilo que se pretende é separar mais as moléculas. Ou seja, superar, ainda que parcialmente, as forças de ligação que unem os átomos numa rede cristalina.

Uma forma de consegui-lo é aumentar a temperatura. O movimento de vibração das moléculas aumenta de tal maneira que é suficiente para haver uma *libertação parcial* (transição para o estado líquido).

Consideremos o seguinte exemplo: um bloco de gelo com uma massa de 1 g está inicialmente à temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  e pressão de 1 atmosfera. Ao fornecer-lhe calor, a sua temperatura aumenta  $2^{\circ}\text{C}$  por cada caloria. Ao fim de 5 calorias atinge-se à temperatura de fusão do gelo ( $0^{\circ}\text{C}$ ).

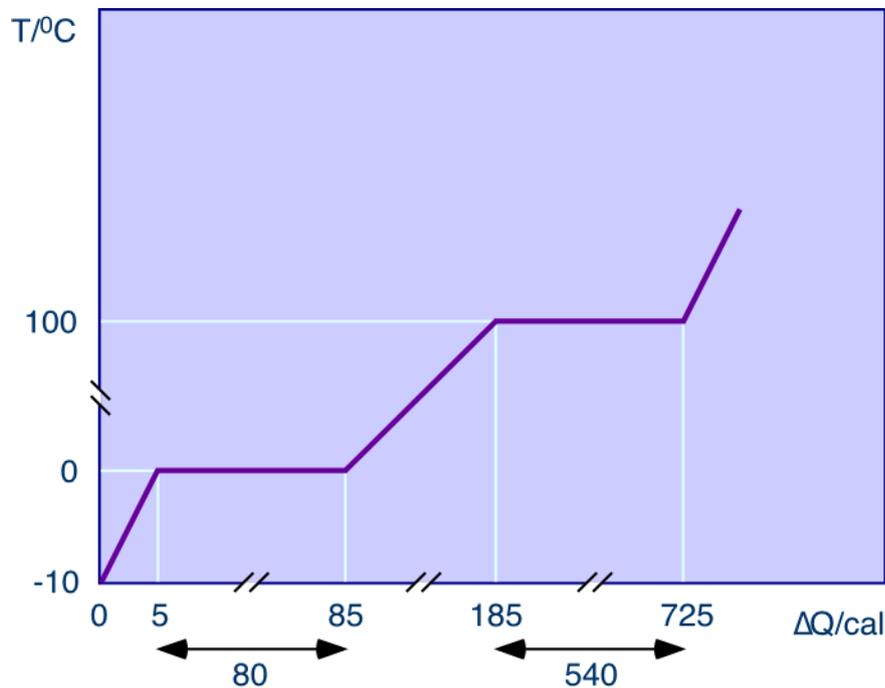


Figura 6.17: Aquecimento de um bloco de gelo

Apesar de continuar a fornecer calor, a sua temperatura não se altera enquanto não atingir as 85 calorias. Para que serve esta quantidade de calor suplementar de 80 calorias? Esta energia é fornecida às moléculas da rede cristalina para quebrar as suas ligações com as vizinhas e é designada de *calor latente de fusão*.

No caso da água é necessário fornecer 80 calorias por cada grama de gelo à temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$  e à pressão de uma atmosfera para convertê-lo em 1 g de água líquida à mesma temperatura. Dizemos que o calor latente de fusão do gelo é  $80 \text{ cal g}^{-1}$ .

É importante salientar que esta transição de estado faz-se a temperatura constante. Sabemos que enquanto existir gelo, a temperatura do líquido é de  $0^{\circ}\text{C}$ . Só depois da pedra de gelo passar totalmente para o estado líquido é que a temperatura começará a aumentar (por isso é que usamos uma pedra de gelo para manter uma bebida fria no Verão).

Continuando a transferência de energia, a temperatura da água líquida aumenta  $1^{\circ}\text{C}$  por cada caloria fornecida. Até que quando atingimos um calor total de 185 calorias a temperatura da água é a de ebulição ( $100^{\circ}\text{C}$ ).

Novamente a energia é utilizada para quebrar as ligações que ainda persistem no estado líquido e este processo faz-se a temperatura constante. A diferença é que em vez das 80 calorias que foram necessárias para a fusão de 1 g de gelo, agora são necessárias 539 calorias. A grande diferença entre estes valores é justificada pelo grande aumento da distância intermolecular nesta transição. É necessário fornecer 539 calorias por cada grama de água líquida à temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  e à pressão de uma atmosfera para convertê-la em um grama de vapor de água à mesma temperatura. O *calor latente de vaporização* da água é  $539\text{ cal g}^{-1}$ .

Quando transpiramos, utilizamos o elevado valor do calor latente de vaporização da água para nosso benefício (evitar um aumento excessivo da temperatura do nosso corpo). A água em contacto com a pele absorve o calor e evapora; por cada grama de água evaporada, libertamos 539 calorias. Outras substâncias têm valores menores de calor latente, o que faz da água um meio eficiente e económico de arrefecimento. Esta é uma das características especiais da água.

Se a humidade relativa do ar é muito elevada (ar saturado) a evaporação na superfície da pele é dificultada e pode até parar. A resposta do organismo é produzir ainda mais transpiração. Este estado leva à desidratação e à perda de electrólitos essenciais. Se o corpo humano atinge temperaturas iguais ou superiores a  $40^{\circ}\text{C}$  dizemos que está em *hipertermia*. Um estado hipertérmico prolongado pode causar danos permanentes [6]. No entanto a hipertermia pode ser induzida com fins terapêuticos (ver secção 9.1).

O nosso organismo tem todo o interesse em manter o seu nível de energia estável num valor ideal (tanto o excesso como a falta são prejudiciais). A fronteira deste sistema (a pele) deve por isso ser sensível a perda ou ganho de energia. Se ando descalço sobre um chão de pedra sinto o chão frio; se ando sobre um chão de madeira sinto o chão quente. No entanto se medir a temperatura de ambos obtenho o mesmo valor... A pele não é particularmente fiável na avaliação de temperatura porque não é essa a grandeza que é essencial manter constante. A temperatura do nosso corpo é apenas uma consequência do seu estado energético.

As mudanças de estado da matéria podem ser induzidas através de outra variável que não a temperatura. Se conseguirmos aproximar as moléculas de um gás o suficiente este passa para o estado líquido. Uma forma de conseguir esta aproximação é elevar a pressão. A condensação acontece.

Se aumentamos ainda mais a pressão podemos aproximar as moléculas até ocorrer a solidificação. O processo inverso ocorre se diminuimos a pressão. Os estados sucedem-se na ordem inversa. Apenas uma substância foge a este padrão - a água. O gelo quando é sujeito a uma pressão elevada liquefaz-se. Esta é apenas uma das características singulares da água que tornam possível a existência da vida e alimentam o mistério que rodeia esta molécula prodigiosa.

Num frigorífico utilizamos um compressor para expandir e comprimir alternadamente um gás levando-o a evaporar e condensar sucessivamente. Ao evaporar a substância retira calor da sua vizinhança (interior do frigorífico) e ao condensar liberta calor para a sua vizinhança (exterior do frigorífico).

## 6.8 Gases ideais e reais

Do ponto de vista microscópico um gás ideal é constituído por moléculas pontuais que não têm qualquer tipo de interacção entre si. Apenas colidem elasticamente. O seu movimento é imprevisível. No entanto do ponto de vista macroscópico (como um todo de moléculas) o gás tem um comportamento previsível.

Maxwell tratou este assunto como um problema de estatística e chegou à conclusão que para um gás ideal é possível relacionar a energia cinética média das moléculas ( $E_C$  - grandeza microscópica) com a pressão e

volume do gás ( $P$  e  $V$  - grandezas macroscópicas):

$$PV = \frac{2}{3}NE_C$$

em que  $N$  é o número de moléculas. Assim nasceu a Teoria Cinética dos Gases. Boltzmann também abordou este problema e determinou outra relação entre a energia cinética média das moléculas e uma grandeza macroscópica - a temperatura ( $T$ ):

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

em que  $k$  é a constante de Boltzmann ( $k = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K). Conjugando as duas equações obtemos:

$$PV = NkT$$

A semelhança com os resultados experimentais de Robert Boyle, Edme Mariotte e Louis Gay-Lussac não passou despercebida.

Boyle e Mariotte tinham observado que em determinadas circunstâncias, para um gás a temperatura constante a pressão do gás ( $P$ ) e o volume por ele ocupado ( $V$ ) são grandezas inversamente proporcionais:

$$PV = \text{const}$$

Por outro lado, Gay-Lussac observou que a volume constante a pressão e a temperatura do gás eram directamente proporcionais:

$$P = \text{const} \cdot T$$

Maxwell e Boltzmann tinham obtido a equação de estado dos gases perfeitos.

Um gás real pode em certas circunstâncias ser aproximado por um gás ideal. No entanto há limites para esta aproximação. Por exemplo, se comprimimos um gás de  $CO_2$  a temperatura constante ( $T = 20^\circ C$ ) o seu volume diminui segundo a lei de Boyle-Mariotte. Porém quando a pressão atinge um certo valor (cerca de 60 atm) o  $CO_2$  começa a passar para o estado líquido. A lei de Boyle-Mariotte deixa de ser válida.

O diagrama de Clapeyron  $p(V)$  do gás real é:

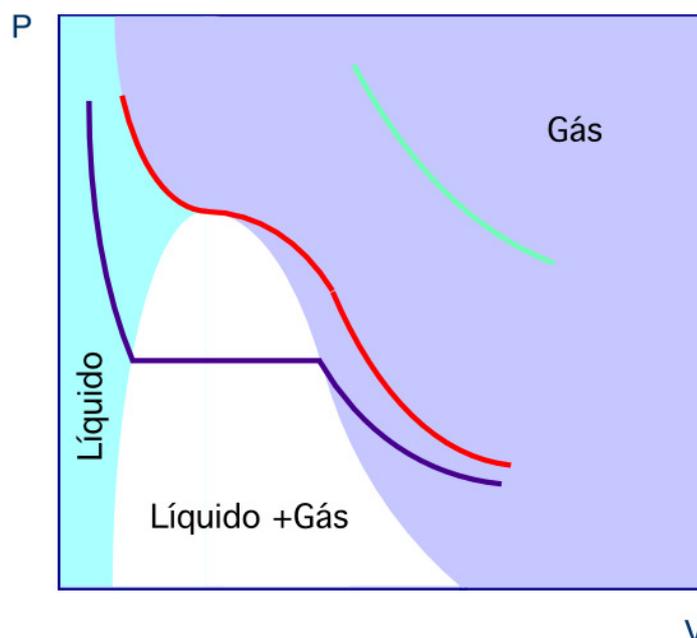


Figura 6.18: Diagrama de Clapeyron de um gás real

A linha violeta reflecte o que se passa à temperatura de 20 °C. A linha horizontal representa a transição de fase de gás para líquido. Nesta linha parte da substância está no estado vapor e parte no estado líquido. A temperaturas superiores a 30 °C o gás comporta-se como um gás perfeito (linha verde). Johannes Van der Waals imaginou que apesar de incompleta para descrever um gás real, a equação de estado dos gases perfeitos podia ser adaptada a esta nova situação. Bastava alterá-la tendo em conta que as moléculas num gás real não eram pontuais (ocupavam um certo volume  $b$ ) e que havia interacção entre elas (o gás tinha uma pressão interna  $\frac{a}{V^2}$ ):

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT$$

Apesar de não reproduzir o diagrama de Clapeyron do gás real, a introdução destas duas hipóteses aproximou de certa forma o comportamento de um gás real:

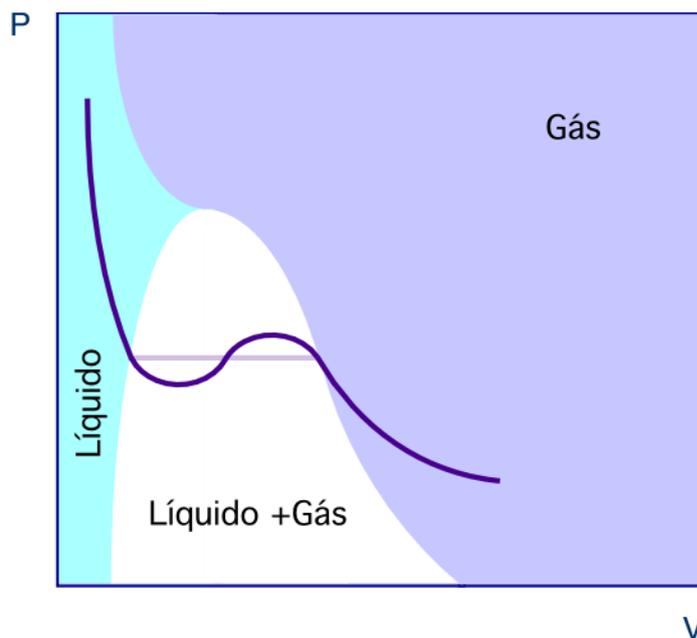


Figura 6.19: Diagrama de Clapeyron de um gás segundo o modelo de Van der Waals