

Capacidades Caloríficas

CITAÇÃO

Lage, E. (2019)
Capacidades Caloríficas,
Rev. Ciência Elem., V7 (02):032
doi.org/10.24927/rce2019.032

Eduardo Lage
Universidade do Porto
ejstage@gmail.com

EDITOR

José Ferreira Gomes,
Universidade do Porto

EDITOR CONVIDADO

Paulo Fonseca,
Universidade de Lisboa

RECEBIDO EM

05 de junho de 2019

ACEITE EM

05 de junho de 2019

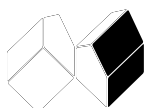
PUBLICADO EM

21 de junho de 2019

COPYRIGHT

© Casa das Ciências 2019.
Este artigo é de acesso livre,
distribuído sob licença Creative
Commons com a designação
[CC-BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/), que permite
a utilização e a partilha para fins
não comerciais, desde que citado
o autor e a fonte original do artigo.

rce.casadasciencias.org



A Capacidade Calorífica de um corpo é a quantidade de calor que é necessário fornecer-lhe para elevar a sua temperatura de uma unidade. Por outras palavras, é a quantidade de energia (na forma de calor) fornecida ao corpo dividida pela grandeza da variação da sua temperatura.

O conceito de capacidade calorífica é um dos mais importantes e mais antigos em Termodinâmica. A designação provém da velha teoria do calórico para a qual o calor era um fluido que passava de um corpo para outro e onde a quantidade trocada dependia das capacidades de armazenamento desse fluido que os corpos apresentariam. O calórico há muito foi abandonado, mas ficou o conceito de capacidade (C), a medida (unidade no S.I.: J/K) da quantidade de calor (δQ) que se tem de fornecer a um corpo para lhe originar uma elevação de temperatura (δT): $C = \frac{\delta Q}{\delta T}$, i.e., quantos Joules são necessários para elevar de 1K a temperatura da substância. Alguns exemplos, referidos a 1Kg: aço (460), granito (800), vidro (40), água (4184). Quando referida a 1 Kg, a capacidade calorífica designa-se por calor específico ou capacidade calorífica mássica. Note-se que, para a água, este resultado é exato porque é a definição da Kcal (1000 calorias). Esta definição é, contudo, insuficiente por ser necessário especificar as condições a que o sistema está sujeito quando recebe calor, sendo comum ser mantido constante o volume (V) ou a pressão (p), assim se definindo a capacidade calorífica a volume constante (C_V) ou pressão constante (C_p), respetivamente. Iremos aqui considerar a relação entre estas capacidades caloríficas e expôr o método de Rüchardt que determina experimentalmente $\gamma \equiv C_p/C_V$ em gases.

Para os sistemas simples que aqui consideramos, o estado de equilíbrio termodinâmico pode ser definido pelo volume (V) e temperatura (T), deduzindo-se a pressão a que está submetido pela equação de estado que relaciona estas três variáveis. Assim, a entropia, uma função de estado, tem V e T como argumentos, pelo que a sua diferencial se escreve:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (1)$$

Aqui, os subscritos indicam a variável que é mantida fixa na derivação.

Começemos por analisar o caso simples de ser mantido constante o volume. Então,

quando o sistema recebe, reversivelmente, a quantidade de calor δQ , a sua entropia aumenta de $\frac{\delta Q}{T}$, pelo que:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT \quad \Rightarrow \quad C_V = \frac{\delta Q}{\delta T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (2)$$

Suponhamos, agora, que é mantida constante a pressão. Então, a quantidade de calor que o sistema necessita receber para elevar a sua temperatura de δT é maior que no caso anterior porque parte desse calor é transformado em trabalho pois que, necessariamente, há aumento de volume (dilatação térmica) para ser mantida a pressão. Assim, deverá ser $C_p \geq C_V$ e, usando a eq. (1) podemos relacionar estas duas capacidades:

$$dS = \frac{C_V}{T} dt + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

Segue-se que a quantidade de calor recebida é:

$$\delta Q = T dS = \left[C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT \quad \Rightarrow \quad C_p = C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3)$$

A equação de estado fornece $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ - abaixo veremos o resultado para um gás perfeito. Mas como calcular $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$? Entra, aqui, todo o poder analítico da Termodinâmica: devemos procurar uma função de estado cuja diferencial se escreve à custa das diferenciais do volume e da temperatura. Essa função de estado não é a energia interna (U) pois que os 1º e 2º Princípios da Termodinâmica nos levam a escrever:

$$dU = T dS - p dV$$

Mas esta expressão sugere a forma de encontrarmos o que procuramos¹: considere-se a função $F \equiv U - TS$, conhecida por energia livre de Helmholtz. Então:

$$dF = dU - T dS - S dT = -S dT - p dV \quad (4)$$

Esta diferencial é exata porque F é uma função de estado, pelo que:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Ora, da eq. (4), obtemos:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

Pelo que a relação anterior fica²:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

¹ A passagem de U para F é uma transformação de Legendre; o uso destes "truques" tornam a Termodinâmica algo abstrata, mas simultaneamente, muito poderosa.

² O resultado obtém-se diretamente da eq. (4): as derivadas cruzadas são iguais.

O segundo membro é conhecido pela equação de estado. Assim, regressando à eq. (3), obtemos:

$$C_p = C_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

Esta relação aplica-se a qualquer corpo. Num sólido, por exemplo, a dilatação térmica é muito pequena e pode, muitas vezes, ser ignorada, pelo que $C_p \approx C_v$. Não é assim nos gases, como veremos adiante.

Ex.: gás perfeito

A equação de estado é $p = \frac{nRT}{V}$, onde n é o número de moles e R a constante dos gases perfeitos. Então:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{nR}{V} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} \quad \Rightarrow \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = T \frac{nR}{V} \frac{nR}{p} = nR$$

Assim:

$$C_p = C_v + nR \quad (6)$$

Que podemos dizer sobre C_v ? O teorema da equipartição da energia informa que cada termo quadrático na energia de uma molécula contribui com $\frac{1}{2} \frac{R}{N_A} T$ para a energia média da molécula (esta não tem uma energia fixa quando em contacto com a fonte de calor à temperatura T). Então, para as nN_A moléculas, cada termo quadrático contribui com $\frac{1}{2} nRT$. Se houver f termos quadráticos na energia da molécula, e admitindo que as moléculas não interagem (gás perfeito!), segue-se que $U = f \frac{1}{2} nRT$, pelo que $C_v = f \frac{1}{2} nR$. Alguns exemplos: num gás monoatômico, é $f = 3$ porque cada átomo só contribui com a energia cinética do movimento, havendo, pois, 3 termos quadráticos correspondentes às 3 componentes da velocidade. Num gás diatômico, para além da velocidade do centro de massa (contribuindo com os mesmos 3 termos para a energia cinética), existem, agora, 2 termos adicionais associados a movimentos de rotação em torno de 2 eixos perpendiculares entre si e perpendiculares à linha que une os átomos. Assim, $f = 5$ se a molécula se comportar como um haltere rígido. Mas se admitirmos que a molécula pode vibrar como um oscilador harmónico, surgem mais 2 termos quadráticos originados nas energias cinética e potencial da "mola" que une os átomos, pelo que $f = 7$. No caso geral, somos, assim, conduzidos, pela eq. (6), à expressão:

$$C_p = \frac{f}{2} nR + nR = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) nR \quad \Rightarrow \quad \gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} = \frac{f+2}{f}$$

A tabela seguinte mostra os valores esperados para diversos modelos.

f	γ	Modelo da molécula
3	5/3	monoatômico
5	7/5	haltere
7	9/7	Diatômica c/vibração

A tabela abaixo mostra valores de γ obtidos experimentalmente para vários gases. Os resultados deduzidos para um gás perfeito não nos devem iludir: em geral, as capacidades

caloríficas variam com a temperatura, fornecendo, desse modo, importante informação sobre o “congelamento” de graus de liberdade moleculares quando, por exemplo, a temperatura diminui. Atente-se no caso da molécula de hidrogénio: acima de 100 °C, os valores de γ sugerem um modelo haltere, mas a -181 °C, já a molécula parece não poder rodar!

Razão C_p/C_v para vários gases								
Temp.	Gas	γ	Temp.	Gas	γ	Temp.	Gas	γ
-181 °C	H ₂	1.597	200 °C	Dry air	1.398	20 °C	NO	1.400
-76 °C		1.453	400 °C		1.393	20 °C	N ₂ O	1.310
20 °C		1.410	1000 °C		1.365	-181 °C	N ₂	1.470
100 °C		1.404	15 °C		1.404			
400 °C		1.387	0 °C	CO ₂	1.310	20 °C	Cl ₂	1.340
1000 °C		1.358	20 °C		1.300	-115 °C	CH ₄	1.410
2000 °C		1.318	100 °C		1.281	-74 °C		1.350
20 °C	He	1.660	400 °C		1.235	20 °C		1.320
20 °C	H ₂ O	1.330	1000 °C		1.195	15 °C	NH ₃	1.310
100 °C		1.324	20 °C	CO	1.400	19 °C	Ne	1.640
200 °C		1.310	-181 °C	O ₂	1.450	19 °C	Xe	1.660
-180 °C	Ar	1.760	-76 °C		1.415	19 °C	Kr	1.680
20 °C		1.670	20 °C		1.400	15 °C	SO ₂	1.290
0 °C	Dry air	1.403	100 °C		1.399	360 °C	Hg	1.670
20 °C		1.400	200 °C		1.397	15 °C	C ₂ H ₆	1.220
100 °C		1.401	400 °C		1.394	16 °C	C ₃ H ₈	1.130

Um último exemplo considera um modelo simples de um sólido: cada átomo está ligado à sua posição de equilíbrio por uma “mola” (potencial harmónico), o que dá $f = 6$ (3 termos quadráticos na energia cinética e outros 3 termos quadráticos na energia potencial). Assim, para um mole de um sólido será de esperar $C_v = 3R$, o que parece reproduzir a lei de Dulong e Petit (1819), mas apenas para temperaturas elevadas. Contudo, quando se diminui a temperatura, a capacidade calorífica molar diminui rapidamente porque é necessário considerar a quantificação destes osciladores harmónicos, como Einstein mostrou em 1907. Este é um importante tópico que aqui não será mais desenvolvido.

Voltando aos gases, admitamos que as capacidades caloríficas são constantes, independentes da temperatura. Nestas condições, podemos deduzir a equação das adiabáticas, i.e., a relação entre pressão e volume quando o sistema evolui mantendo a entropia constante. De facto, regressando à eq. (1), e com os resultados já obtidos, podemos escrever:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV = \frac{C_v}{T} dT + \frac{nR}{V} dV = 0$$

A equação integra-se facilmente, obtendo-se:

$$TV^{\frac{nR}{C_v}} = \text{const}$$

Ou, eliminando a temperatura pela equação de estado, tem-se a forma mais familiar:

$$pV^{1+\frac{nR}{C_v}} = pV^\gamma = \text{const} \quad (7)$$

Um método experimental para a determinação direta de γ foi apresentado por Eduard Rüchardt (FIGURA 1), em 1928.

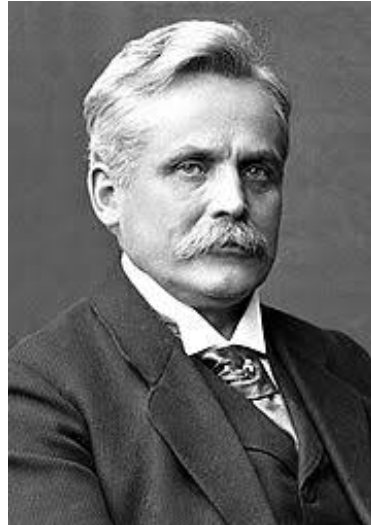


FIGURA 1. Eduard Rüchardt (1858-1962).

O dispositivo (FIGURA 2) consiste num grande balão onde se introduz o gás a investigar. O balão liga ao exterior através de uma longa coluna cilíndrica de vidro (diâmetro interno $2R$) colocada verticalmente. Uma esfera (ou um cilindro) maciça, de aço, de massa m e com um raio muito ligeiramente inferior ao do tubo, é introduzida neste.

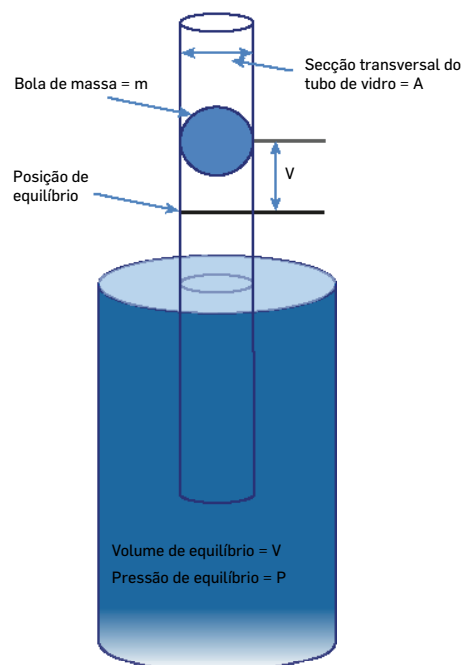


FIGURA 2. O dispositivo de Rüchardt.

Ignorando o atrito existe uma posição de equilíbrio para a esfera quando a força devida à pressão do gás no balão igualar a soma do peso da esfera com a força devida pela pres-

são atmosférica. Tomando o eixo z vertical e designando por $z = 0$ a cota desta posição de equilíbrio, então deve ser:

$$\pi R^2 p(0) = mg + \pi R^2 p_a$$

Que acontece quando a esfera é afastada desta posição? Se a esfera descer, comprime o gás dentro do balão, aumentando a pressão que ele exerce e, portanto, a esfera será empurrada para $z = 0$; se a esfera subir, aumenta o volume ocupado pelo gás, o que diminui a pressão que ele exerce e, portanto, a esfera será puxada para $z = 0$. Assim, se a esfera for largada verticalmente no interior do tubo, ficará a oscilar, podendo medir-se o período da oscilação, deduzindo-se a partir daí o valor de γ . Com efeito, as compressões e expansões do gás são tão rápidas que o gás, praticamente, não troca calor com o exterior, i.e., evolui adiabaticamente. Assim, designando por $p(z)$ e $V(z)$, respetivamente, a pressão exercida pelo gás e o volume que ocupa quando a esfera está à cota z , tem-se, pela eq. (7).

$$p(z) V(z)^\gamma = p(0) V(0)^\gamma \Leftrightarrow p(z) = p(0) \left[\frac{V(0)}{V(z)} \right]^\gamma$$

Ora, $V(z) = V(0) + \pi R^2 z$, pelo que:

$$p(z) = p(0) \left[1 + \frac{\pi R^2 z}{V(0)} \right]^{-\gamma} \simeq p(0) \left[1 - \gamma \frac{\pi R^2 z}{V(0)} \right]$$

onde se admitiu $V(0) \gg \pi R^2 z$ porque o balão é grande e as oscilações têm pequena amplitude. Assim, as forças que atuam na esfera têm resultante vertical

$$[p(z) - p_a] \pi R^2 - mg = [p(z) - p(0)] \pi R^2 \simeq -p(0) \gamma \frac{(\pi R^2)^2}{V(0)} z$$

tendo, a primeira igualdade sido obtida por eliminação do peso através da condição de equilíbrio. Assim, a lei fundamental da dinâmica dá, para o movimento da esfera:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = -p(0) \gamma \frac{(\pi R^2)^2}{V(0)} z$$

É a equação de um oscilador harmónico que, portanto, apresenta a frequência (angular):

$$\omega = \sqrt{p(0) \gamma \frac{(\pi R^2)^2}{m V(0)}}$$

Com $p(0)$ determinado pela posição de equilíbrio, $V(0)$ praticamente igual ao volume do balão, obtemos assim γ medindo o período $\frac{2\pi}{\omega}$ das oscilações da esfera.