

O Calorímetro no Secundário e no Terciário

Ana M.N. Simões e
Raquel M.C. Gonçalves ^a

Numa época em que a palavra "ENERGIA" tem lugar de destaque, as variações energéticas associadas aos processos físico-químicos devem ser objecto de análise e de interpretação, quer a nível do ensino secundário, quer do terciário.

A motivação dos alunos para a necessidade de utilização da técnica calorimétrica pode ser conseguida através de aplicações da calorimetria à vida quotidiana (1-3), do estudo da influência do calorímetro no desenvolvimento da Química (4) e da possibilidade de interpretações microscópicas a partir de variações energéticas (5).

Utilizando calorímetros de construção simples, podem medir-se, directamente, variações de temperatura e calcular-se os valores das correspondentes variações energéticas a pressão e temperaturas constantes — variações entálpicas.

A nível do ensino secundário, a medição de temperatura pode efectuar-se com termómetros de 0,1 °C de precisão e devem escolher-se processos que ocorram em solução aquosa para que as variações entálpicas se possam calcular, de um modo aproximado, assumindo, para todo o sistema, os valores da densidade e da capacidade calorífica específica da água.

A determinação de variações entálpicas a um nível mais avançado pressupõe maior rigor. Assim, é desejável o uso de termómetros de 0,01 °C de precisão, além de calibrações eléctricas e testagem por reacções padrão do calorímetro.

Descrevem-se, sem seguida, calorímetros adaptados aos dois graus de ensino, apresentam-se exemplos de processos químicos que podem neles ser estudados de um modo expedito, em condições próximas das condições padrão, pressão normal e temperatura ambiente, e indica-se bibliografia adequada a estes estudos.

1 — Calorímetros

Na Fig. 1 esquematizam-se dois calorímetros, de simples construção, adaptados a estudos entálpicos, quer a nível do ensino secundário — S, quer do terciário — T.

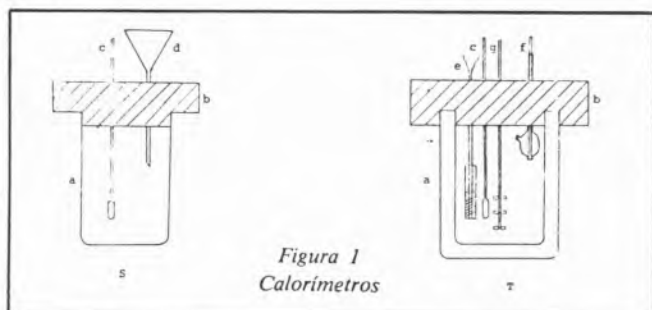


Figura 1
Calorímetros

O calorímetro S é constituído por um copo de cerca de 500 cm³ de capacidade (a), munido de uma rolha de cortiça (b), espessa e perfurada de modo a deixar passar um termómetro decimal (c) e um funil de vidro (d). A agitação do vaso reaccional é feita manualmente, com pequenos movimentos rotativos, durante alguns instantes, imediatamente após o lançamento do segundo componente da mistura, através do funil de vidro, sobre o primeiro componente, contido no copo. Ambos os componentes se encontravam à temperatura ambiente.

A utilização de um vaso reaccional de vidro, em vez do vulgarizado Dewar, apresenta as vantagens de ser de fácil manipulação e de permitir visualizar todo o processo reaccional, o que constitui um factor importante do ponto de vista didáctico. A desvantagem do fraco isolamento do exterior pode ser desprezada, desde que se estudem processos químicos de variações energéticas elevadas e instantâneas.

No calorímetro T, o vaso reaccional (a) tem paredes duplas: é constituído por dois copos, de diferentes diâmetros, de modo a dificultarem-se as trocas energéticas com o exterior.

Se se pretender, ainda, aumentar a precisão de qualquer destes calorímetros, deve introduzir-se o vaso reaccional num termostato, de preferência também de vidro transparente (tipo aquário), com controlo de temperatura igual ou superior ao da menor divisão do termómetro.

A tampa (b) é feita em Teflon, material que, além de permitir um bom isolamento e ser quimicamente resistente, pode ser trabalhado ao torno. Assim, foi cavada uma concavidade na parte inferior da tampa de forma a encaixar perfeitamente os bordos dos copos que constituem o vaso reaccional.

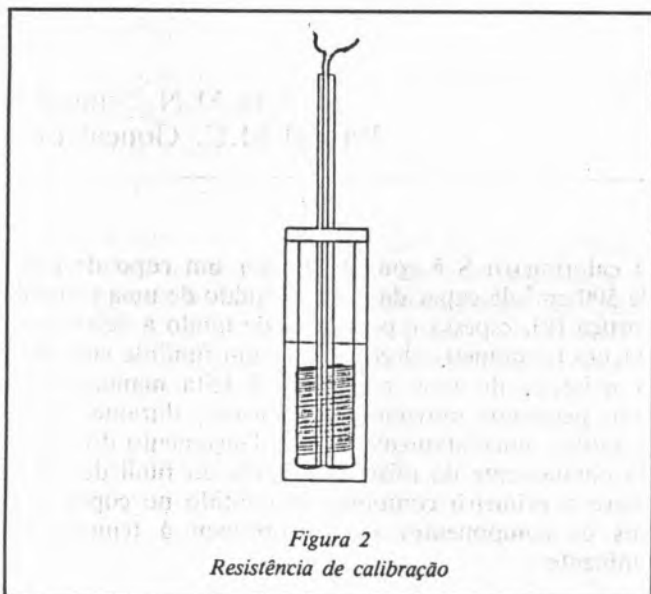
As três perfurações na tampa que permitem a passagem do termómetro * (c), da resistência de calibração (e) e do porta-solutos (f) devem ser feitas de modo a que o isolamento com o exterior seja perfeito. Apenas o orifício de entrada do agitador (g) tem uma pequena folga para permitir a sua rotação sem fricção apreciável. O agitador, ligado a um motor adequado, é uma vareta de vidro com pequenas pás do mesmo material, soldadas à chama.

A resistência de calibração é feita em fio de constantan isolado, enrolado em hélice e colocado dentro de um

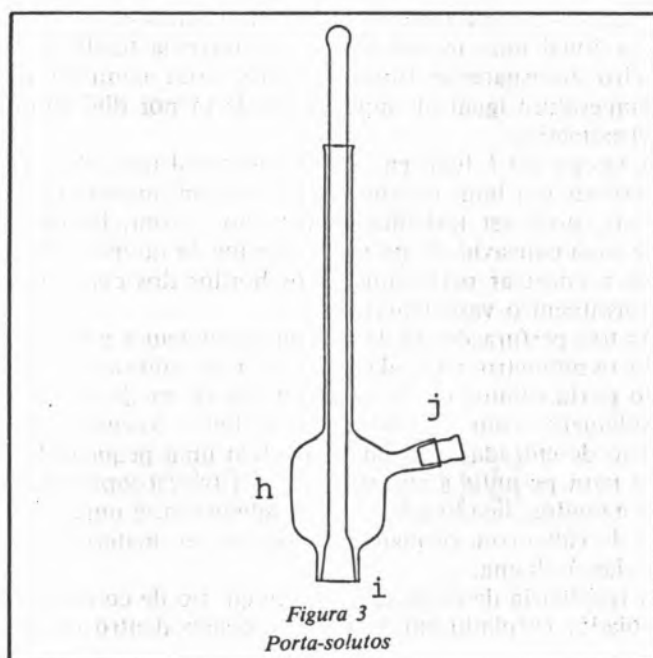
^a CECUL, Calçada Bento da Rocha Cabral, 14, 1200 Lisboa

* A utilização dos termistores também se mostra adequada. Bayley e Zubrick descreveram recentemente a construção de um aparelho, simples e económico, que utiliza uma ponte de termistor sensível e que permite o registo automático de temperatura (6).

tubo de vidro pouco espesso (Fig. 2). As extremidades desta resistência são soldadas a fios de cobre, de baixa resistência, introduzidos em série num circuito eléctrico composto por uma bateria, um amperímetro e um interruptor.



O porta-solutos pode ver-se, com pormenor, na Fig. 3. Trata-se de uma peça de vidro com um reservatório (h) de três orifícios, dois dos quais (i) e (j), são esmerilados. O orifício (j) serve para introduzir o segundo componente da mistura reaccional em estudo e é fechado com uma pequena tampa de vidro. O orifício (i) é fechado pela ponta de uma vareta que, por simples pressão, se pode deslocar, de cima para baixo, o que permite lançar, no instante desejado, o conteúdo do reservatório sobre o primeiro componente da mistura.



2 — Processos químicos

Na Tabela 1 apresentam-se alguns processos químicos cujo estudo entálpico pode ser feito, com bons resultados, em qualquer dos calorímetros descritos.

Os processos químicos escolhidos utilizam reagentes de fácil aquisição e produzem variações térmicas bem diferenciadas.

A nível do ensino secundário pode encontrar-se uma descrição pormenorizada destes processos nas referências (7) a (10).

A variação de entalpia associada a qualquer dos processos seleccionados, ΔH_q , pode ser calculada determinando, experimentalmente, apenas a variação máxima de temperatura, ΔT , que ocorre durante a mistura dos componentes:

$$\Delta H_q = C \Delta T$$

onde C representa a capacidade calorífica da solução aquosa.

Quer a densidade quer a capacidade calorífica específica da solução aquosa podem ser consideradas aproximadamente iguais a 1 e 1 cal g⁻¹ grau⁻¹, respectivamente.

Tomando como exemplo o 5.º processo da Tabela 1,

$$\Delta H_q = -250 \text{ g} \times 1 \text{ cal g}^{-1} \text{ grau}^{-1} \times 3,5 \text{ }^\circ\text{C} = -875 \text{ cal e,}$$

consequentemente, a entalpia do processo químico, ΔH , é dada por:

$$\Delta H = \Delta H_q / n = -875 / 0,0625 = -14 \times 10^3 \text{ cal mol}^{-1} = -59 \text{ kJ mol}^{-1}$$

em que n representa a quantidade, em moles, de cloreto de prata formado.

A nível do ensino terciário, o estudo dos processos descritos deve ser acompanhado de calibração eléctrica e de testagem do calorímetro por processos padrão.

A calibração eléctrica descreve-se em seguida, de um modo sucinto, e pode ler-se com pormenor em Neidig e col. (11).

Após se atingir o equilíbrio térmico entre o interior e o exterior do vaso calorimétrico, o que se pode apreciar facilmente por leituras no termómetro (c) em intervalos de tempo regulares, liga-se o interruptor do circuito da resistência de calibração de modo a deixar fluir a corrente eléctrica durante um certo intervalo de tempo. Ensaio prévios devem ser efectuados pelo professor, com o fim de fixar a intensidade e o tempo de passagem da corrente, de modo que a variação da entalpia produzida na calibração se assemelhe ao valor da variação da entalpia reaccional, para minimizar os erros experimentais.

Obtém-se, deste modo, uma variação entálpica, ΔH_c ,

$$\Delta H_c = R I^2 \Delta t$$

onde R é o valor da resistência de calibração, I, a intensidade da corrente** e Δt , o tempo de passagem desta, que corresponde a uma variação máxima de temperatura, ΔT_c .

A calibração eléctrica deve ter lugar antes e depois do processo químico. Este inicia-se com a adição do segundo componente da mistura sobre o primeiro, após se ter voltado a atingir o equilíbrio térmico. Regista-se a variação máxima de temperatura, ΔT_q .

** Uma fonte de intensidade de corrente constante para calibração calorimétrica foi descrita por Fuchs (12).

A variação de entalpia associada ao processo químico, ΔH_q , é, então, calculada pela expressão:

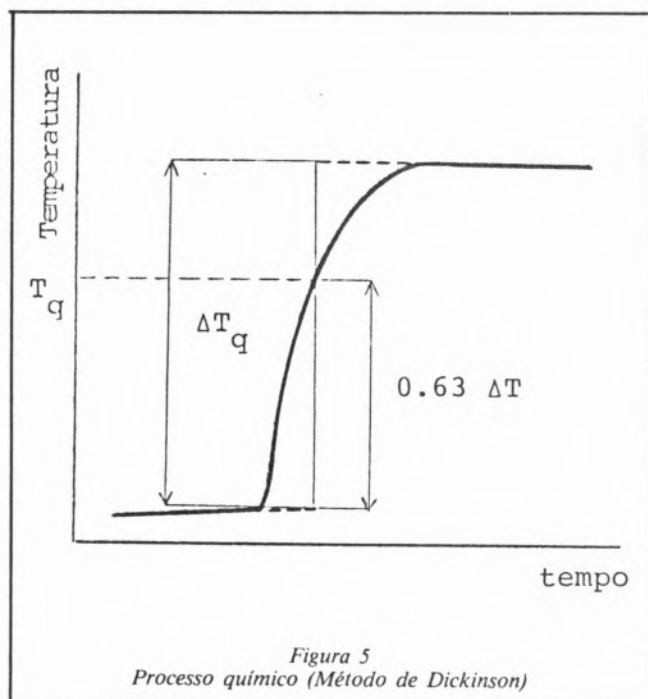
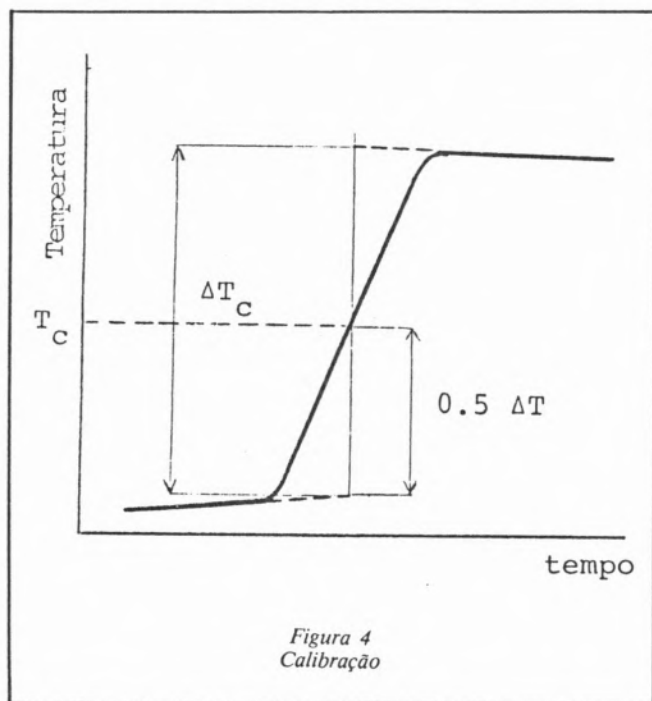
$$\Delta H_q = \Delta T_q \left(-\frac{\Delta H_c}{\Delta T_c} \right)_m$$

onde $(\Delta H_c / \Delta T)_m$ é o valor médio resultante das duas calibrações. Em processos que exijam maior precisão (termostatização com controlo de temperatura de pelo menos 0,01 °C), quer durante o processo de calibração, quer durante o processo químico, devem fazer-se leituras de temperatura em intervalos de tempo regulares***.

Verifica-se que, em geral, a variação da temperatura com o tempo, na calibração, é linear enquanto que, no processo químico, é exponencial (13). Nas Fig. 4 e 5 estão representados os gráficos de determinação rigorosa de ΔT e ΔT_q e das temperaturas T_c e T_q a que se devem referir os dois processos, a partir da variação de temperatura máxima observada, ΔT . A coincidência de T_c e T_q é desejável, o que exige um estudo prévio do sistema.

Os processos padrão mais utilizados são os seguintes:

- Solução de cloreto de potássio em água (14)
- Diluição de ácido sulfúrico em água (15)
- Solução de tris(hidroximetil)aminometano, THAM ou TRIS, em ácido clorídrico (16,17).



BIBLIOGRAFIA

- (1) Perkins, R.R., J. Chem. Educ., **58**, 548 (1981).
- (2) Silberman, R.G., J. Chem. Educ., **59**, 229 (1982).
- (3) Shiflett, R.B., J. Chem. Educ., **55**, 103 (1978).
- (4) Armstrong, G.T., J. Chem. Educ., **41**, 297 (1964).
- (5) Friedman, N., J. Chem. Educ., **54**, 248 (1977).
- (6) Bailey, R.A. e Zubrick, J.W., J. Chem. Educ., **58**, 732 (1981).
- (7) "Química — Colección de Experimentos", Nuffield Found., ed. Reverté (1976).
- (8) "Química — Curso Modelo", Fase I e II, Nuffield Found., ed. Reverté (1970).
- (9) "Química — Curso Modelo", Fase III, Nuffield Found., ed. Reverté (1973).
- (10) "Química CBA — Sistemas Químicos", Vol. 1, 2 e 3, ed. Edart (1973).
- (11) Neidig, H.A., Sceneider, H. e Teates, T.G., J. Chem. Educ., **42**, 26 (1965).
- (12) Fuchs, R., J. Chem. Educ., **58**, 594 (1981).
- (13) Wadsö, I., Science Tools, **13**, 33 (1966).
- (14) Gunn, S.R., Rev. Sci. Instr., **29**, 377 (1958).
- (15) Giaque, W.F., Hornung, E.W., Kunzler, J.E. e Rubin, T.R., J. Amer. Chem. Soc., **82**, 621 (1960).
- (16) Irving, R.J. e Wadsö, I., Acta Chem. Scand., **18**, 195 (1964).
- (17) Hill, J.O., Öjelund, G. e Wadsö, I., J. Chem. Thermodynamics, **1**, 111 (1969).

*** Qualquer dos processos, calibração e químico, poderá ser iniciado desde que a variação de temperatura com o tempo seja regular e de pequeno valor.

RENDER MAIS OFERECER DIFERENÇA...

A rentabilização e a resposta às necessidades dos clientes
são os nossos objectivos essenciais.

Para os clientes se aperfeiçoam métodos,
se introduzem tecnologias novas, se criam produtos.

Concorrer com imaginação e criatividade
nos mercados nacional e estrangeiro.

Adubos e Sementes ☐ Agroquímicos ☐ Produtos Químicos, Gases Industriais,
Metais Não-Ferrosos e Preciosos, Peletes de Óxido de Ferro ☐ Produtos de Química Orgânica ☐ Plásticos e Derivados, Fibras e Derivados, Fibra de Vidro
e Especialidades Químicas ☐ Margarinas, Óleos Comestíveis, Sabões e Glicerinas ☐ Produtos para a Pecuária ☐ Têxteis para o lar.

Av. Infante Santo, 2 - 1399 LISBOA CODEX



**ESTAMOS A MUDAR
PARA O SERVIR MELHOR**

