

UM CALORÍMETRO VERSÁTIL E DE FÁCIL CONSTRUÇÃO

José de A. Simoni e Renato A. Jorge

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
CEP 13081 – CP 6154

Recebido em 08/08/89

ABSTRACTT

The construction and use of an isoperibol calorimeter is described. It is designed for teaching, but may also be used for research. Only brazilian materials and equipment were used in the calorimeter construction.

Enthalpies of dissolution were determined for a few salts (KCl, NaCl, NH_4Cl) in water. Relative standard deviation values were always smaller than 1,2%.

Various possibilities for the use of the calorimeter, with several applications, are also reported.

INTRODUÇÃO

Todos os processos físicos e químicos envolvem liberação ou absorção de energia. A determinação desta energia é uma das maneiras de estudar estes processos, o que, muitas vezes, é extremamente importante na determinação da estrutura da matéria, e no estabelecimento de condições ótimas em processos industriais, para evitar até mesmo situações desastrosas¹.

Na maioria das vezes, a medida dessa energia é feita utilizando-se calorímetros, que numa definição bem ampla, são aparelhos para medir variações de energia em situações onde a temperatura desempenha um papel primordial².

Geralmente a natureza do processo é que define as características do calorímetro a ser utilizado: modo de operação, dimensões e material de construção.

Descreve-se neste artigo um calorímetro de construção fácil, muito preciso e de baixo custo, no qual um número bem grande de processos pode ser estudado.

Como será visto adiante, é possível construí-lo só com materiais encontrados facilmente no mercado nacional.

CONSTRUÇÃO DO CALORÍMETRO

O calorímetro é constituído basicamente por 3 partes: o vaso calorimétrico e seu envoltório, o circuito de calibração elétrica e o sistema de detecção térmica (figuras 1, 2 e 3, respectivamente).

O Vaso Calorimétrico

A figura 1 mostra o vaso calorimétrico, propriamente dito, e seu envoltório. Ele é constituído em vidro de borossilicato, nas dimensões indicadas na figura, tendo uma capacidade aproximada de 100 ml. Possui duas entradas onde estão o sen-

sor de temperatura (T, termistor) e a resistência de calibração (R_c).

O calorímetro é do tipo isoperibólico (também chamado de jaqueta isotérmica; normalmente há uma pequena troca de calor entre o vaso calorimétrico e o meio ambiente), sendo o vaso calorimétrico rodeado por uma camada de poliestireno expandido ("ISOPOR") e, mais externamente, para proteção mecânica, por um tubo de P.V.C. utilizado em instalações hidráulicas. As tampas (inferior e superior) são de acrílico e estão coladas ao P.V.C. por cola tipo "sapateiro". Na tampa superior há um orifício central que dá acesso ao vaso calorimétrico, e outros dois onde há conectores tipo RCA fêmea, ligados aos terminais do termistor e da resistência de calibração. Todo o conjunto é rígido e perfeitamente lacrado, para evitar danos pelo manuseio inadequado.

A resistência de calibração e o termistor estão imersos em parafina líquida, tendo na saída uma pequena proteção de algodão, selada ao vidro por cola epoxi ("Araldite Rápido").

O fundo do vaso é plano para que a agitação por barra magnética seja constante e eficiente. Os agitadores magnéticos, geralmente trazem dois inconvenientes: 1º) um aquecimento indesejável, que pode ser contornado com a colocação de uma chapa extra de "ISOPOR", de 10 mm de espessura, entre a tampa inferior e o agitador, 2º) o campo magnético ao seu redor pode causar alterações no sinal elétrico do sistema de detecção (ver adiante), o que pode ser contornado colocando-se o agitador afastado do circuito de detecção e do registrador.

Circuito de Calibração Elétrica

O circuito está representado na figura 2. É constituído por uma fonte de corrente contínua ("eliminador de pilhas"), um potenciômetro de fio (R_v) de 200 Ω , uma resistência para medida (R_p) de 50 Ω , uma resistência muda (R_m) de 20 Ω , uma resistência de calibração (R_c) de 20 Ω , inserida na cavidade do vaso calorimétrico, uma chave alavanca de duas posições e três terminais (C_1), um capacitor de 0,1 μF e um voltímetro eletrônico digital (V_m).

Todos os elementos resistivos deste circuito (R_v , R_p , R_m e R_c) devem ser de fio metálico, de preferência de liga Ni-Cr, sendo que os valores de R_c e R_p devem ser conhecidos com a maior exatidão possível.

Este circuito pode ser montado em uma caixa de alumínio e os resistores R_p e R_m devem ser enrolados sobre um pequeno tubo metálico (o qual deve ser recoberto por verniz isolante) ou em um tubo de porcelana; este arranjo ajuda a dissipar o calor gerado pela passagem da corrente elétrica.

Entre os terminais da chave C_1 ligados à fonte e a R_c , co-

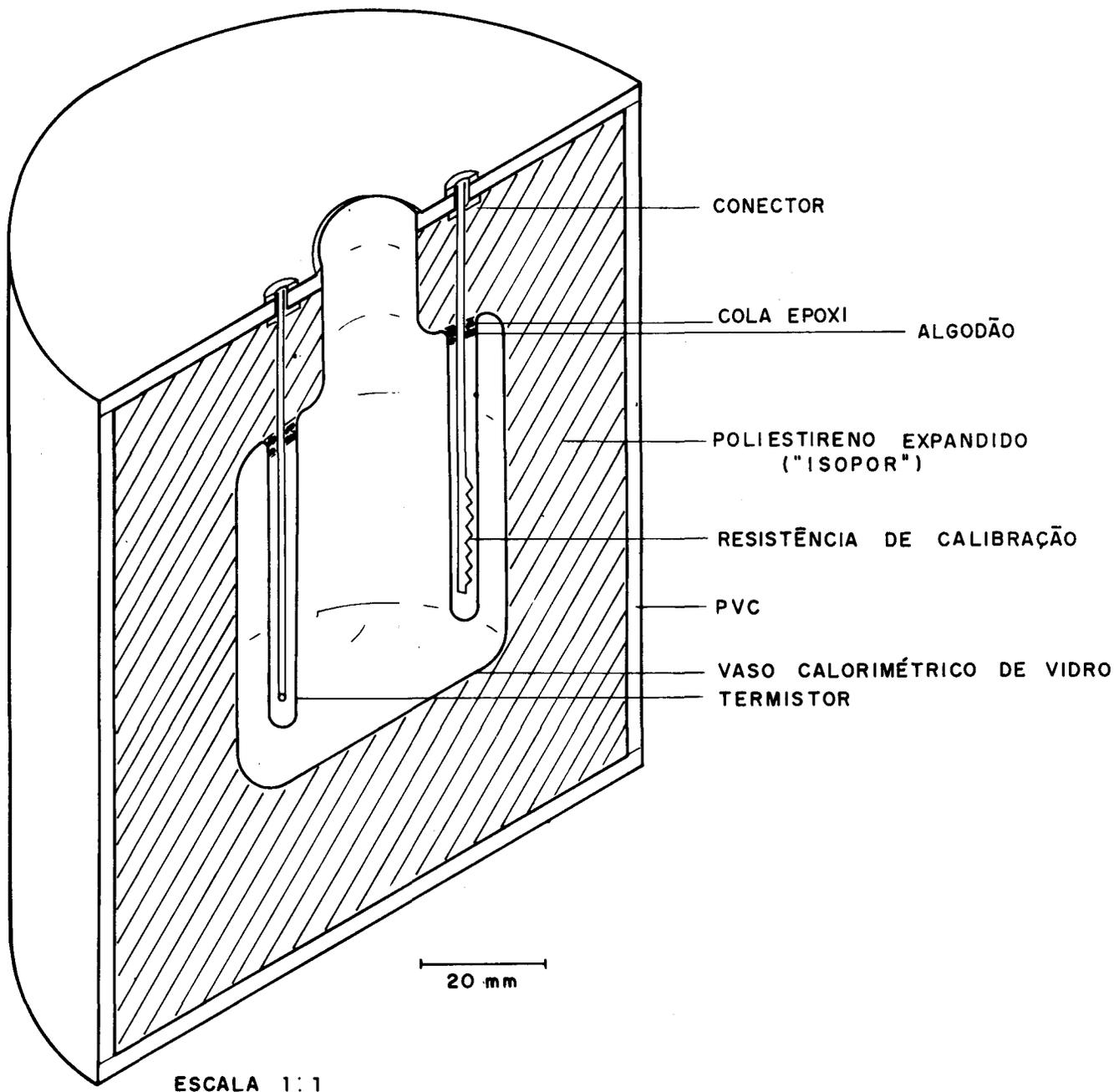


Figura 1

loca-se o capacitor de $0,1 \mu\text{F}$, a fim de evitar ruídos elétricos.

R_v é utilizado para selecionar valores convenientes de corrente elétrica, obtendo-se assim os valores desejáveis de potência elétrica no processo de calibração.

Sistema de Detecção de Temperatura

Como se observa na figura 3, o sistema é composto basicamente por um circuito em forma de ponte de Wheatstone, sendo um de seus braços um termistor de $5 \text{ k}\Omega$ (valor nominal a 25°C), o qual pode ser diferente, bastando para isto escolher valores de R_1 e R_2 adequados. Neste caso utilizou-se $R_1 =$

$R_2 = 5 \text{ k}\Omega$ e R_3 , um potenciômetro de fio de $10 \text{ k}\Omega$, para equilibrar a ponte.

Alternativamente é possível colocar um outro potenciômetro de menor valor (por exemplo 500Ω), em série com o de $10 \text{ k}\Omega$: o de $10 \text{ k}\Omega$ serve então para o ajuste grosso e o de 500Ω , para o ajuste fino. Este arranjo facilita o acerto da pena do registrador (acerto de "zero"), evitando deslocamentos bruscos, que podem danificar mecanicamente o registrador.

A fonte de alimentação deste circuito deve ser, de preferência, uma pilha de mercúrio, cuja tensão é bem constante com o tempo. Pilha alcalina também pode ser utilizada: porém, como sua tensão diminui constantemente, os resultados não são tão precisos.

O registrador potenciométrico deve ter um bom número de

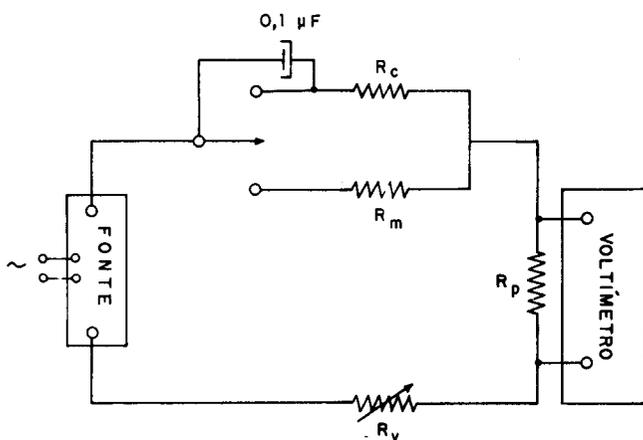


Figura 2

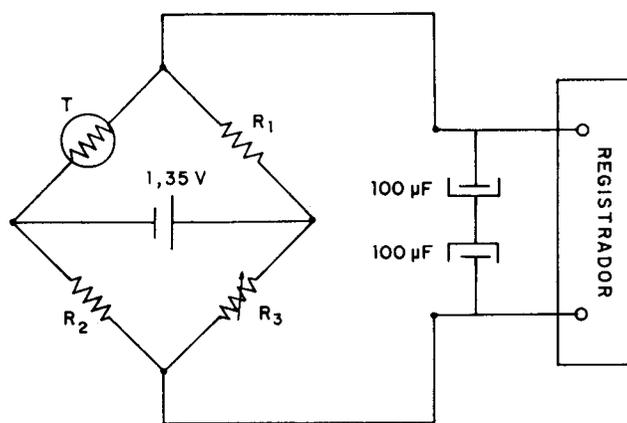


Figura 3

escalas de leitura e velocidade, favorecendo uma seleção mais adequada das condições de registro. Pode-se aqui utilizar dois capacitores eletrolíticos ($\sim 100 \mu\text{F}$) em série, porém com os dois polos negativos (carcaça) conectados entre si, e os dois positivos ligados à entrada de sinal no registrador. Este arranjo permite filtrar ruídos elétricos de alta frequência, indesejáveis. Utilizou-se um registrador E.C.B., modelo RB, de um canal, com alta impedância de entrada ($> 6 \text{ M}$). O sistema deve ser montado em uma caixa de alumínio, que pode ser a mesma do sistema de calibração elétrica.

Quanto menos conexões elétricas existirem, melhores serão os sinais obtidos; o mesmo comportamento é observado em relação ao comprimento dos cabos elétricos, que deve ser o menor possível. Deve-se dar preferência aos cabos coaxiais ou paralelos, especialmente no caso dos ligados ao termistor, à resistência de calibração, ao registrador e ao voltímetro. No caso do termistor e da resistência de calibração, o conector RCA utilizado facilita a remoção de amostras e a limpeza do vaso calorimétrico.

OPERAÇÃO E CÁLCULOS

A descrição seguinte refere-se à determinação da entalpia de dissolução de KCl em água, servindo como exemplo do modo de operação do calorímetro.

Uma quantidade conhecida de água destilada à temperatura ambiente, é colocada no vaso calorimétrico e mantida sob agitação moderada e constante. Após certo tempo (10 min.) a pilha de mercúrio é conectada ao sistema, e o registrador é ligado. Acerta-se sua pena na posição central do papel, utilizando-se o seu botão zero e o potenciômetro R_v . Passo a passo diminui-se o fundo de escala, na sequência $10 \text{ V} \rightarrow 1 \text{ V} \rightarrow \dots$ até atingir a sensibilidade desejada (geralmente entre 2 e 10 mV), sempre ajustando-se a pena a cada valor de fundo de escala.

Na sensibilidade desejada e a uma velocidade do papel de 1 cm/min., faz-se o registro e, após a obtenção de uma linha reta (geralmente inclinada no sentido de aumento da temperatura) por 4 ou 5 minutos, adiciona-se uma quantidade conhecida de KCl ao vaso calorimétrico. Neste caso específico, a pena desloca-se no sentido da diminuição da temperatura. Terminado o processo de dissolução uma nova linha base é obtida. Com a fonte de corrente ligada faz-se a calibração elétrica: a chave C_1 é colocada na posição R_m , e o voltímetro é ligado. O fundo de escala do voltímetro é obtido por variações consecutivas,

como foi feito com o registrador. Em seguida coloca-se a chave C_1 na posição R_c e dispara-se o cronômetro; faz-se então a leitura da queda de tensão (V) em R_p . Quando a pena tiver se deslocado de uma distância mais ou menos igual à que se deslocou durante a dissolução, inverte-se C_1 para R_m e trava-se o cronômetro. O tempo de calibração (t) é então anotado.

Um registro típico deste processo está representado na figura 4. O nome deste registro gráfico pode ser "termograma" ou "entalpograma", pois corresponde a variações de temperatura ou entalpia, respectivamente, como será visto adiante.

O calor liberado na calibração elétrica (q_c) pode ser calculado, conhecendo-se a resistência (R_c), a corrente elétrica (i) e o tempo de calibração (t), através de:

$$q_c = \int_0^t R_c \cdot i^2 \cdot dt \quad \text{Eq. 1}$$

Como R_c e i são constantes durante o tempo t, tem-se

$$q_c = R_c \cdot i^2 \cdot t \quad \text{Eq. 2}$$

Pela lei de Ohm

$$V_p = R_p \cdot i \quad \text{Eq. 3}$$

Substituindo-se i, dado pela equação 3, na equação 2, tem-se

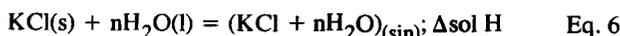
$$q_c = R_c \cdot V_p^2 \cdot t / R_p^2 \quad \text{Eq. 4}$$

Os deslocamentos dp e dc (ver figura 4) devidos aos processos de dissolução e calibração, respectivamente, são proporcionais às variações de temperatura e às variações de entalpia (calor trocado a pressão constante) nos dois casos. Desta forma o cálculo do calor de dissolução (q_p) é feito de maneira simples, utilizando-se a equação 5:

$$q_p = q_c \cdot dp/dc \quad \text{Eq. 5}$$

Os valores corretos de dp e dc podem ser determinados de várias maneiras, conforme a literatura³. Deve-se notar que a escala do registrador ficou agora calibrada em energia.

O que se procura é a variação de entalpia no processo de dissolução ($\Delta\text{sol H}$):



onde

$$\Delta\text{sol H} = q_p/n \quad \text{Eq. 7}$$

e n é a quantidade de KCl dissolvido.

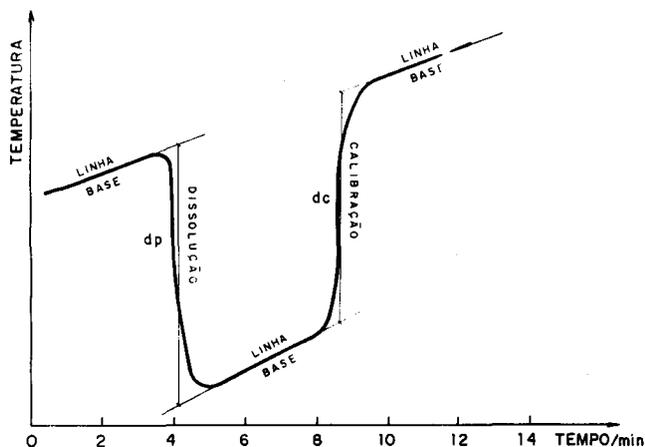


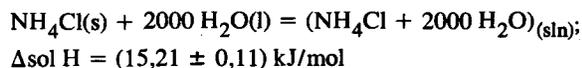
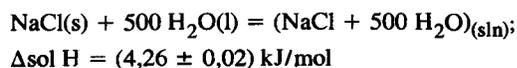
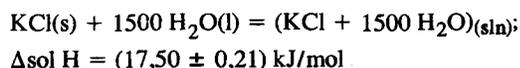
Figura 4

O sinal de $\Delta\text{sol H}$ é determinado pelos entalpogramas obtidos (dissolução e calibração): se ambos os deslocamentos forem no mesmo sentido, tem-se um processo exotérmico ($\Delta\text{sol H} < 0$), em caso contrário tem-se um processo endotérmico ($\Delta\text{sol H} > 0$).

RESULTADOS

Um modelo mais simples deste calorímetro vem sendo utilizado há muito tempo em nosso laboratório de ensino. O calorímetro aqui apresentado é uma nova versão, tendo como principais novidades: a utilização de uma fonte de corrente de baixo custo e boa estabilidade, em vez de baterias, e, o uso de um termistor utilizado em televisores⁴, facilmente encontrado no mercado nacional mas que não é usado normalmente como sensor de temperatura em calorimetria. O termistor especialmente desenvolvido para esta finalidade é encapsulado em vidro, tem dimensões bem menores e já não é encontrado facilmente no mercado nacional.

Determinaram-se as variações de entalpia de dissolução dos seguintes sais em água: KCl, NaCl, NH_4Cl . Os resultados obtidos foram os seguintes⁵:



Utilizaram-se reagentes de pureza analítica, sendo KCl (Merck) e NaCl (Carlo Erba) secos a 100°C por 2 horas, enquanto que o NH_4Cl (Baker) foi usado como se apresentou. Os valores de $\Delta\text{sol H}$ listados correspondem ao (valor médio \pm desvio padrão) de 89 determinações para cada sal. Os valores de $\Delta\text{sol H}$ da literatura⁶ em kJ/mol são 17,48; 4,24; 15,01,

respectivamente, para KCl, NaCl e NH_4Cl . A comparação entre os valores obtidos e os da literatura mostra que eles são concordantes dentro do erro experimental. O maior desvio padrão relativo observado foi de 1,2% para o KCl. No caso dos estudantes, um desvio de 3% é típico nestas determinações.

A seguir são listadas algumas condições experimentais típicas utilizadas: q_p : ~ 40 J; dp : ~ 40 mm; sensibilidade do registrador: 2 mV (fundo de escala); velocidade do papel: 1 cm/min.; tempo de calibração: ~ 200 s; potência elétrica de calibração: \sim mW.

SUGESTÕES

A potencialidade do calorímetro pode ser verificada pelas várias determinações possíveis:

- entalpia de diluição
- capacidade calorífica de líquidos e sólidos
- entalpia de mistura líquido-líquido^{7,8}
- entalpia de reação (neutralização, complexação, etc...)⁹
- titulação termométrica¹⁰
- titulação calorimétrica
- entalpia de dissolução (sais, metais, etc...)¹¹
- entalpia de adsorção

CONCLUSÕES

Observa-se pelos resultados que é possível construir um calorímetro simples e eficiente, utilizando somente materiais e equipamentos disponíveis no mercado nacional. A utilização do calorímetro não se restringe somente ao ensino, podendo também ser feita em pesquisa. A precisão e exatidão obtidas, neste caso, podem ser melhoradas através de algumas modificações no procedimento. Os autores se dispõem a dar informações adicionais aos interessados em reproduzir este aparelho, caso seja necessário.

REFERÊNCIAS

1. Hoffmann, W.; *Chímia*, (1989), 4, 62.
2. Mc Glashan, M. L.; "Chemical Thermodynamics", Academic Press Inc. (London) Ltd., (1979).
3. Shoemaker, D. P.; Garland, C. W.; Steinfeld, J. I. and Nibler, J. W.; "Experiments in Physical Chemistry", 4th ed., Mc Graw-Hill Book Company, (1981), 159.
4. Cilense, M.; Benedetti, A. V.; *Ecl. Quím.*, (1980), 5, 39.
5. Simoni, J. A.; Jorge, R. A.; *Ciênc. Cult.*, (1987), 39, 545.
6. Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, S. V. B.; Shumm, R. H.; Halow, I.; Churney, K. L.; Nuttal, R. L.; "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, (1982), 11, supplement n° 2.
7. Raizen, D. A.; Fung, B. M.; Cristian, S. D.; *J. Chem. Educ.*, (1988), 65, 932.
8. Dellachérie, J.; Foucaut, J. F.; Sacchi, G.; *Educ. Chem.*, (1988), July, 121.
9. Wentworth, R. A. D.; *J. Chem. Educ.*, (1988), 65, 1022.
10. Smith, R. L.; Popham, R. E.; *J. Chem. Educ.*, (1983), 60, 1076.
11. Dannhauser, W.; *J. Chem. Educ.*, (1980), 57, 681.