

**O QUE SE MEDE NUM CALORÍMETRO?
(UM EXERCÍCIO DE APLICAÇÃO DA PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA)**

Aécio P. Chagas

Instituto de Química - Unicamp - C. Postal 6154; 13081 - Campinas - SP

Recebido em 13/8/91; cópia revisada em 13/11/91

The thermodynamic behaviour of some basic models of calorimeters (isoperibolic, adiabatic and isothermic) is analysed by using a suitable approach to the First Law.

Keywords: calorimeter; First Law of Thermodynamic.

INTRODUÇÃO

Os calorímetros estão entre os instrumentos mais utilizados pelos químicos, desde Lavoisier¹. Isto é devido à sua "universalidade", como instrumento de medida, pois todo processo físico, químico ou biológico ocorre trocando energia com o ambiente. Apesar desta amplitude de utilização e de seu largo emprego, inclusive em cursos introdutórios e avançados de Química, ainda existem muitos equívocos quanto ao funcionamento de um calorímetro. Isto é em parte devido a uma falta de compreensão adequada das leis da Termodinâmica e no caso específico, da Primeira Lei. O que se pretende neste artigo é analisar o funcionamento de alguns tipos básicos de calorímetros, através da utilização da Primeira Lei da Termodinâmica (PLT), baseando-se no procedimento já descrito por McGlashan^{2,3}. Por outro lado, isto não deixa de ser um interessante exercício de Físico-Química (Graduação), facilitando sua compreensão num sistema real, "de verdade", passível de ser manuseado e utilizado, em vez de máquinas fictícias sem atrito⁴.

Evidentemente a questão-título: "o que se mede num calorímetro?" será respondida ao longo do texto. Existem tratamentos mais sofisticados e completos, onde os resultados que aqui serão obtidos estarão contidos, e que se baseiam na resolução da equação diferencial

$$dH/dt = f(V, p, T, n_B, C, \xi, \dots)$$

em que H = entalpia do sistema, t = tempo e os termos entre parênteses são respectivamente: volume, pressão, temperatura, quantidade de substância, capacidade calorífica e extensão da reação^{5,6}.

PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA (PLT)

Há muitas maneiras de apresentar a PLT. Estas diferenças são devidas ao nível de tratamento, ao objetivo futuro de utilização (estudos de máquinas térmicas, reações químicas, etc.), às conveniências matemáticas, às razões pedagógicas, à tradição, às razões pessoais, etc.. A maneira que se segue tem sido utilizada pelo autor já há algum tempo e será apresentada de forma sucinta.

As transformações ocorridas no interior de um sistema correspondem a uma variação de energia interna (ΔU); por outro lado, o sistema troca com o ambiente calor (q) e trabalho (Σw), dependendo da natureza das paredes do sistema. Então

$$\Delta U = q + \Sigma w \quad (\text{eq. 1})$$

sendo que Σw , ou simplesmente w, corresponde às diversas

formas de trabalho envolvidas, exceto a térmica (q). Sistema, parede e ambiente são as entidades físicas envolvidas para se aplicar a PLT. O esquema da fig. 1 resume as palavras.

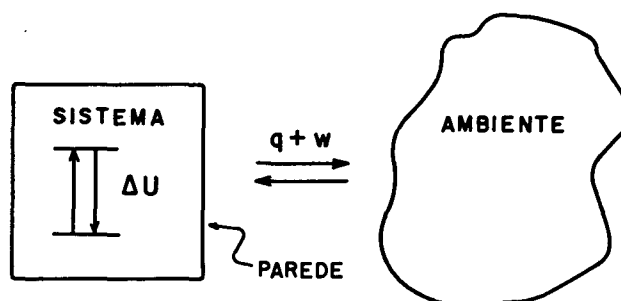


Figura 1 - Esquema das entidades físicas envolvidas na aplicação da Primeira Lei da Termodinâmica.

Para o estudo das transformações temos que considerar o sistema num determinado estado inicial, onde não está acontecendo nada (estado de equilíbrio), a transformação que então ocorre e um estado final, da mesma forma um estado de equilíbrio (onde também não acontece nada). A descrição dos estados de equilíbrio é feita através de um tipo de grandeza física chamada **variável ou função de estado**, por exemplo o volume (V), a pressão (p), a temperatura (T), a quantidade de substância (n_B), a energia interna (U), etc.. A descrição do processo ou transformação é feita através de um outro tipo de grandeza chamada **variável ou função de processo**, por exemplo o calor (q), ou mais precisamente "fluxo de calor", o trabalho mecânico de expansão, o trabalho elétrico, etc.. O esquema da fig. 2 resume as palavras.

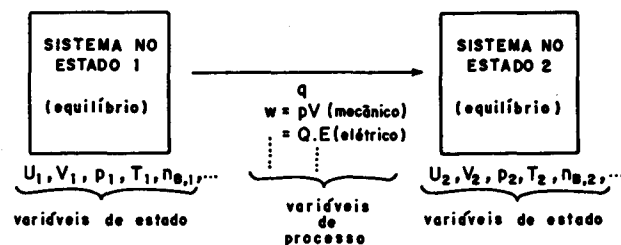


Figura 2 - Esquema de uma transformação destacando-se as variáveis de estado e as variáveis de processo.

As variáveis de processo obviamente caracterizam um processo e, diferentemente das variáveis de estado, são grandezas fisicamente significativas apenas durante o processo. Da mesma maneira, as variáveis de estado são grandezas fisicamente significativas apenas em estados de equilíbrio.

Para se aplicar a eq. 1 é obviamente necessário caracterizar bem o sistema, não apenas em termos das variáveis mencionadas, mas também em termos das paredes que envolvem o sistema e que determinam como as funções de processo variam. Os tipos de paredes mais comuns e que serão aqui consideradas são:

Diatérmicas - extrapolação das paredes metálicas⁷; maximizam q .

Adiabáticas ou adiatérmicas - extrapolação das paredes do frasco de Dewar⁷; minimizam q .

Rígidas - não sofrem deformação mecânica; minimizam o trabalho pdV (trabalho de expansão ou compressão).

TIPOS DE CALORÍMETROS

Existem atualmente muitos tipos de calorímetros⁸ e podem ser empregados vários critérios para a sua classificação:

1^a Calorímetros que determinam diferenças de energia (ou suas funções) e calorímetros que determinam a derivada da energia (ou suas funções) com relação à temperatura. Esta derivada é também chamada "capacidade calorífica". Só trataremos do primeiro caso.

2^a Como os reatores, os calorímetros podem ser de batelada, de fluxo e fluxo com agitação^{8,22}. Os tipos mais utilizados são de batelada e só trataremos também deste caso.

3^a O critério mais interessante que será aqui considerado é o da troca de calor com o ambiente^{9,10}. Antes porém é necessário precisar melhor alguns termos, o que essencialmente consiste em identificar as entidades da PLT com as partes físicas do calorímetro:

1- **Célula ou vaso calorimétrico**, local onde se realiza o processo em estudo (vide fig. 4). Pode ser considerado o sistema.

2- **Ambiente ou camisa**, a parte restante do calorímetro que envolve a célula (o sistema).

3- A região ou superfície entre a célula, ou sistema, e o ambiente vem a ser a **parede**.

Então, quanto às trocas térmicas, os calorímetros podem ser:

- (a) **adiabáticos**, quando não há troca de calor entre a célula e o ambiente (a parede é adiabática),
- (b) **isotérmicos**, quando as trocas de calor entre a célula e o ambiente são intensas (a parede é diatérmica),
- (c) **isoperibólico**, quando o ambiente está a uma temperatura constante e as trocas de calor entre as duas partes são pequenas (a parede não é adiabática e nem diatérmica).

A fig. 3 resume as palavras.

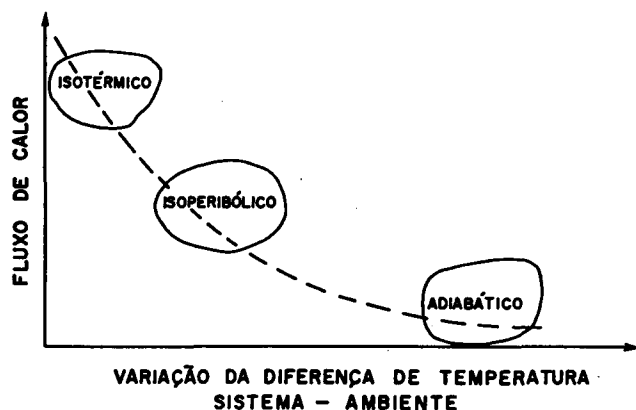


Figura 3 - Tipos de calorímetros quando às trocas térmicas entre a célula calorimétrica (sistema) e o ambiente.

Tentativas de classificar os calorímetros, englobando o maior número de tipos num critério único, têm sido feitas¹¹, mas às vezes, em favor da abrangência, sacrifica-se a clareza dos critérios.

Será analisado agora o funcionamento de cada um desses três tipos básicos.

CALORÍMETRO ISOPERIBÓLICO

O termo **isoperibólico** vem do grego e literalmente quer dizer "aquilo que está em torno é por igual". É o tipo mais comum, indo dos modelos mais simples, para uso didático com iniciante, como um bequer num bloco de "isopor" e um termômetro, a modelos mais sofisticados de alta precisão^{12,13}, passando por intermediários para uso didático avançado ou mesmo para pesquisa¹⁴.

A fig.4 esquematiza este instrumento.

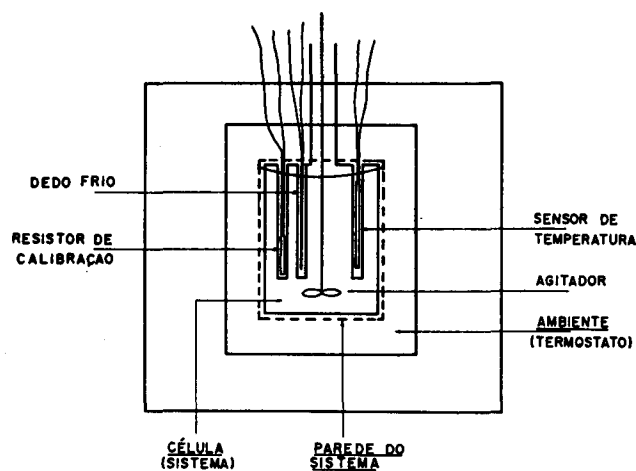


Figura 4 - Esquema de um calorímetro isoperibólico. Note a posição da parede do sistema (vide a fig. 5).

A utilização deste calorímetro compreende duas operações: a realização do processo que se pretende estudar no interior da célula e a calibração, preferencialmente elétrica, através da lei de Joule. Estas operações podem ser realizadas em qualquer ordem, mas a boa prática recomenda a calibração no final. Entre as duas pode-se realizar (porém não necessariamente) uma outra operação que é fazer o sistema (a célula calorimétrica) voltar à temperatura inicial utilizando-se, por exemplo, um "dedo frio". Então consideremos inicialmente uma reação genérica $A \rightarrow B$, exotérmica, que se realiza a volume constante. A temperatura do sistema é T . O estado inicial (estado 1) é caracterizado por ser composto praticamente por A ($\xi = 0$) e temperatura T e o estado final (estado 2), é caracterizado pela composição B ($\xi = n_B$) e temperatura $T + \delta T$. Aplicando a PLT:

$$\text{estado 1 (inicial): } U_1(A, T)$$

$$\text{estado 2 (final): } U_2(B, T + \delta T)$$

$$\text{pela eq. 1: } U_2(B, T + \delta T) - U_1(A, T) = -q \quad (\text{eq.2})$$

q vem a ser o fluxo de calor que ocorreu, durante o processo, entre o sistema e o ambiente (daí o sinal negativo). Volta-se agora o sistema à temperatura inicial T , o que não é computado em termos de PLT. A operação de calibração é então realizada, consistindo em aquecer o sistema até uma temperatura $T + \delta T$, por meio de um resistor elétrico:

estado 3 (inicial): $U_3(B, T)$

estado 4 (final): $U_4(B, T+\delta T) = U_2(B, T+\delta T)$

pela eq. 1: $U_2(B, T+\delta T) - U_3(B, T) = -q' + w[\text{el}]$ (eq. 3)

sendo $w[\text{el}]$ o trabalho elétrico. Subtraindo-se a eq. 3 da eq. 2, tem-se:

$U_2(B, T+\delta T) - U_1(A, T) - U_2(B, T+\delta T) + U_3(B, T) =$

$- (q - q') - w[\text{el}]$

$U = U_3(B, T) - U_1(A, T) = -w[\text{el}]$ (eq. 4)

Esta diferença de energia interna corresponde à variação da mesma no processo $A \rightarrow B$, à temperatura T e volume constante. A diferença $(q - q')$ é praticamente nula, pois q e q' são os fluxos de calor que se estabelecem durante a reação e a calibração. Se esta for feita nas mesmas condições (ou próximas) da reação, então os termos, que são pequenos, cancelam-se. Note-se então que na eq. 4 não comparece o termo referente ao fluxo de calor e a variação de energia interna vem a ser igual ao trabalho elétrico, ou seja, $w[\text{el}] = R \int i^2 dt$ (R = resistência, i = corrente e t = tempo).

Várias considerações foram feitas no início:

- reação exotérmica. No caso de ser endotérmica troca-se o sinal $(-\delta T$ e $+q)$ e o resultado é o mesmo. Neste caso não há necessidade de fazer o calorímetro voltar de $T - \delta T$ a T , pois a própria calibração o fará.

- processo a volume constante. No caso de ser a pressão constante (mais comum, aberto à atmosfera) ter-se-ia que considerar o termo pV , correspondendo ao trabalho de expansão ou compressão. Como $H = U + pV$ (H = entalpia), o resultado final, que o leitor poderá verificar, será semelhante:

$\Delta H = H_3(B, T) - H_1(A, T) = -w[\text{el}]$ (eq. 5)

Então, o que se mede neste tipo de calorímetro? Variações de energia interna (ΔU) ou de entalpia (ΔH), caso o processo se realize a V constante ou a p constante, respectivamente.

Um calorímetro isoperibólico bem construído, ou seja, um instrumento em que estas condições de trabalho sejam satisfeitas (q pequeno e proporcional a δT) o melhor possível, terá um comportamento linear. Isto quer dizer que haverá uma proporcionalidade entre o $w[\text{elétrico}]$ realizado e a temperatura do vaso calorimétrico, o que simplifica bastante o uso do instrumento. Obviamente o sensor de temperatura deve ser também linear. No caso de um termômetro de mercúrio, a variação do comprimento do filamento na escala deve ser proporcional à variação da temperatura. No caso de um termistor montado numa ponte de Wheatstone e com um registrador, o deslocamento da pena será proporcional à variação de temperatura^{14,15}. Desta forma

$\Delta H = -w[\text{el}] \{ l \text{ (medida)} / l \text{ (calibração)} \}$

sendo l = deslocamento na escala do sensor de temperatura, ou na medida de ΔH (1ª operação) ou na calibração (2ª operação). Isto dispensa da necessidade de δT ser o mesmo nas duas operações, pois o erro aí envolvido é desprezível. Em outras palavras, isto é possível porque a capacidade calorífica do sistema praticamente não irá variar com as operações e com a temperatura.

No calorímetro recentemente descrito por Simoni e Jorge¹² alguns valores típicos das grandezas mencionadas são $\Delta H = w[\text{el}] = 70,0\text{J}$ (em 1min), $q = q' = 2\text{J}$ (em 4min), $\delta T = 0,05\text{K}$.

A parede, nesta aplicação da PLT, foi colocada como indicado na fig. 4. Ela poderia ser colocada em outro lugar, conforme mostra esquematicamente a fig. 5, ou seja, o sistema seria apenas

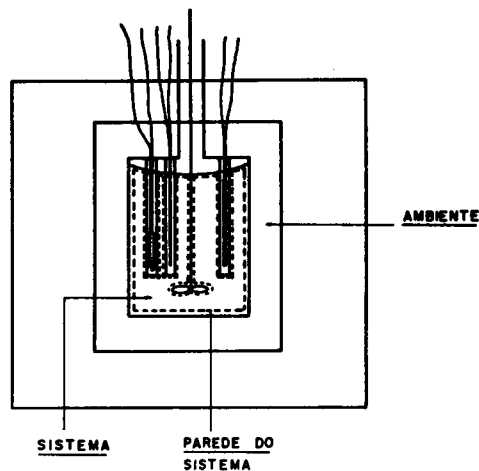


Figura 5 - Esquema de um calorímetro isoperibólico em que a posição da parede do sistema foi alterada em relação a fig. 4.

o conteúdo do vaso calorimétrico (reagentes, produtos e solvente). O sensor de temperatura, o agitador, o dedo frio e o resistor fariam parte do ambiente. Para a mesma reação anteriormente considerada e simplificando os procedimentos ter-se-ia:

processo: $U_2(B, T + \delta T) - U_1(A, T) = -q_s$ (eq. 6)

sendo q_s o fluxo de calor que se estabelece entre o sistema e o ambiente. Isto é que se pode chamar realmente de "calor de reação". Continuando:

calibração: $U_2(B, T + \delta T) - U_3(B, T) = +q'_s$ (eq. 7)

sendo q'_s o calor que o sistema recebe do resistor.

Subtraindo a eq. 7 da eq. 6:

$U_3(B, T) - U_1(A, T) = -q_s - q'_s$ (eq. 8)

Quanto é a diferença indicada no segundo membro desta equação? Ela pode ser calculada pelo que se observa no ambiente através do sensor de temperatura. Então consideremos o sistema e o ambiente à mesma temperatura inicial T (ambos em equilíbrio); tem-se então:

$-q_s = +q_A = +C\delta T'$ (eq. 9)

sendo q_A o calor recebido pelo ambiente, C a capacidade calorífica do ambiente e $\delta T'$ a variação de temperatura indicada pelo sensor. Note que ao longo do processo haverá uma diferença de temperatura entre o sistema e o ambiente, sem a qual não haverá fluxo de calor. Da mesma forma:

$q'_s = -q'_A + (q_J + C\delta T')$ (eq. 10)

sendo q_J o calor produzido pelo resistor e pela lei de Joule $q_J = w[\text{el}]$. Os outros termos tem o mesmo significado. Então:

$-q_s - q'_s = -q_J = +w[\text{el}]$ (eq. 11)

e portanto:

$U_3(B, T) - U_1(A, T) = +w[\text{elétrico}]$ (eq. 12)

Note que o resultado final é o mesmo que o anterior, a menos do sinal do segundo membro, uma vez que o trabalho elétrico

"se realiza" no ambiente e não no sistema.

Esta maneira de considerar o calorímetro, coerente com a idéia de "calor de reação", está implícita em muitos tratamentos encontrados nos livros textos. Os resultados são os mesmos porém este tipo de tratamento (quando feito coerentemente) é mais complicado e não traz nenhuma vantagem. A aparente vantagem inicial do conceito de "calor de reação" acaba sendo ofuscada.

CALORÍMETRO ADIABÁTICO

O esquema do calorímetro adiabático é o mesmo do isoperibólico, mostrado na fig. 4^{8,10,16}. A diferença está no seu funcionamento, a fim de que as paredes do sistema sejam adiabáticas, ou seja não permitam nem um fluxo de calor. Na prática isto é conseguido variando-se a temperatura do ambiente, da camisa (do termostato ou de outro dispositivo associado), ao mesmo tempo que se varia a temperatura do sistema. As temperaturas de ambas as partes são monitoradas simultaneamente, a diferença é detectada e comanda então o aquecimento ou o resfriamento do ambiente. Os dispositivos eletromecânicos para tal podem variar, porém a idéia básica é a mesma¹⁴. Neste calorímetro, como no isoperibólico, evacuar a região entre o vaso calorimétrico e o termostato melhora em muito o desempenho do instrumento. A operação e a aplicação da PLT são semelhantes ao caso do isoperibólico, apenas com a diferença que os termos q e q' das eqs. 2 e 3, respectivamente, são nulos e portanto $q - q' = 0$ (eq. 4). O resultado conseqüentemente será o mesmo, assim como a resposta à pergunta-título, conforme o leitor poderá constatar.

CALORÍMETRO ISOTÉRMICO

São vários os tipos deste modelo básico: os calorímetros de gelo de Lavoisier⁸, o de Bunsen⁸ (que iremos analisar), o de termopilha metálica de Tian e Calvet¹⁷, o de termopilha de semi-condutores Wadso¹⁸, o de labirinto¹⁹, e outros que podem ser considerados variações destes tipos, se bem que historicamente possam não o ser. O calorímetro de gelo de Bunsen encontra-se esquematizado na fig. 6. A linha tracejada representa as paredes do sistema, paredes essas diatérmicas.

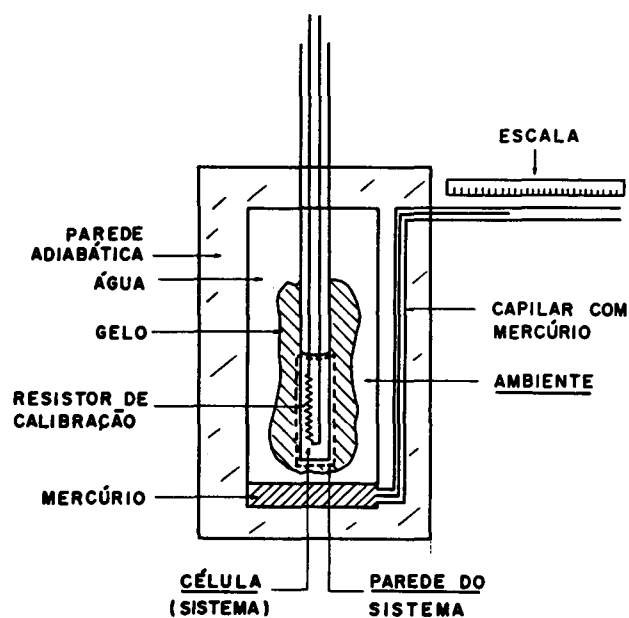


Figura 6 - Esquema de calorímetro de gelo de Bunsen.

Na prática consegue-se uma parede diatérmica construindo-a em metal bom condutor e/ou regulando-se a cinética do processo em estudo de tal forma que o tempo de duração do mesmo seja maior (ou pelo menos próximo) do tempo gasto para o calor atravessar essas paredes. Caso isto não aconteça, devem-se tomar certas precauções, inclusive para evitar fugas por caminhos indesejáveis.

A utilização compreende duas operações apenas: a realização do processo e a calibração. Vejamos a primeira operação: como nos casos anteriores consideraremos a reação $A \rightarrow B$, exotérmica e a V constante, então

$$\text{estado 1 (inicial): } U_1 (A, T)$$

$$\text{estado 2 (final): } U_2 (B, T)$$

$$\text{pela eq. 1: } U_2 (B, T) - U_1 (A, T) = -q \quad (\text{eq. 13})$$

Note-se que os estados iniciais e finais têm a mesma temperatura; por isso não há necessidade da operação de resfriamento. Na calibração:

$$\text{estado 2 (inicial): } U_2 (B, T)$$

$$\text{estado 3 (final) } U_3 (B, T)$$

$$\text{pela eq. 1: } U_3 (B, T) - U_2 (B, T) = -q' + w[el] \quad (\text{eq. 14})$$

Então, subtraindo a eq. 14 da eq. 13, tem-se:

$$U_2 (B, T) - U_1 (A, T) - U_3 (B, T) + U_2 (B, T) = -q + q' - w[el] \quad (\text{eq. 15})$$

Examinando-se esta equação observa-se que os estados 2 e 3 são idênticos, logo a eq. 14 reduz-se a $-q' + w[el] = 0$, e os dois últimos termos do primeiro membro vão se cancelar. Então ter-se-á:

$$U_2 (B, T) - U_1 (A, T) = -q \quad (\text{eq. 16})$$

Espera-se que o calorímetro tenha um comportamento linear (e terá, desde que construído adequadamente). Neste caso as operações de calibração levarão sempre a este resultado, ou seja, o fluxo de calor entre a célula (sistema) e o ambiente será sempre igual ao trabalho elétrico. Isto permite estabelecer então uma relação linear entre uma propriedade mensurável como a posição do menisco de mercúrio na escala, l , e $w[el]$, ou seja, $l = k \cdot w[el]$, sendo k uma constante de proporcionalidade e portanto $q = l (1/k)$. Assim sendo a eq. 13 pode ser escrita como:

$$U = U_2 (B, T) - U_1 (A, T) = -q = -w[el] \quad (\text{eq. 17})$$

Então a variação de energia interna devido ao processo em estudo será igual ao calor trocado pela célula com o ambiente, que será igual ao trabalho elétrico. *Mutatis mutandis*, para reações endotérmicas e para p constante, neste último caso:

$$\Delta H = -q = -w[el] \quad (\text{eq. 18})$$

Qual a resposta à questão "o que se mede num calorímetro isotérmico?". É a mesma que nas anteriores: mede-se ΔU ou ΔH de um processo, a V ou p constantes, respectivamente. Neste caso pode-se acrescentar mais: neste calorímetro pode-se também medir o calor trocado entre a célula e o ambiente.

Estas mesmas considerações e resultados aplicam-se também aos outros tipos de calorímetros isotérmicos inicialmente citados.

CONCLUSÃO

Creemos ter respondido em todos os casos à questão-título: "o que se mede num calorímetro?". Porém outra questão associada a esta pode ser posta: "o que é um calorímetro?". Semanticamente seria "medidor de calor", mas vimos que não é isto. Este nome deve ter surgido talvez ainda na época em que a teoria do calórico era predominante. Que definição poder-se-ia dar para tão versátil e diversificado instrumento? Possivelmente uma definição não teria grande utilidade prática; porém, para figurar num dicionário, o autor arriscaria uma: "instrumento para medir variações de energia em sistemas onde a temperatura tem um papel relevante". Muitos outros instrumentos também se enquadrariam nesta definição pela ambigüidade do "papel relevante", porém certamente tudo aquilo que se costuma chamar de "calorímetro" aí se enquadraria.

Este exercício de aplicação da PLT pode ser também conduzido em outros tipos de calorímetros., de construção mais simples e portanto com menos detalhes para se preocupar, por exemplo o descrito por Eberhardt²⁰, envolvendo a vaporização de um líquido num bloco de metal, e o descrito por Simoni²¹, envolvendo a sublimação do gelo seco num copo plástico com água.

REFERÊNCIAS

1. Armstrong, G. T.; *J. Chem. Educ.* (1964) **41**, 297.
2. McGlashan, M. L.; *J. Chem. Educ.* (1966) **43**, 226.
3. McGlashan, M. L.; "Chemical Thermodynamics", Academic

- Press, London (1979).
4. Guggenheim, E. A.; "Elements of Chemical Thermodynamics", The Royal Institute of Chemistry, London (1970).
 5. Grönlund, F.; *J. Chem. Thermodyn.* (1990) **22**, 563; *Thermochim. Acta* (1991) **175**, 63.
 6. Canagaratna, S. G.; Witt, J.; *J. Chem. Educ.* (1988) **65**, 126.
 7. Pippard, A. B.; "Elements of Classical Thermodynamics", Cambridge University Press, London (1974).
 8. Hemminger, W.; Höhne, G.; "Calorimetry - fundamentals and practice", Verlag Chemie, Weinheim (1984).
 9. Reid, D.S.; *J. Phys. E.: Scientific Instr.* (1976) **9**, 601.
 10. Wadsö, I.; *Quart. Rev. Biophysics* (1970) **3**, 383.
 11. Roquerol, J.; Zielenkiewicz, W.; *Thermochim. Acta* (1986) **109**, 121.
 12. Sunner, S.; Wadsö, I.; *Acta Chem. Scand.* (1959) **13**, 97.
 13. Christensen, J. J.; Izatt, R. M.; Hansen, L. D.; *Rev. Scient. Instr.* (1965) **36**, 779.
 14. Simoni, J. de A.; Jorge, R. A.; *Quim. Nova* (1990) **13**, 108.
 15. Wadsö, I.; *Science Tools* (1966) **13**, 33.
 16. Kopperl, S.; Parascandola, J.; *J. Chem. Educ.* (1971) **48**, 237.
 17. Calvet, E.; Prat, E.; "Récents Progrès en Microcalorimétrie", Dunod, Paris (1958).
 18. Wadsö, I.; *Acta Chem. Scand* (1968) **22**, 927.
 19. Simoni, J. de A.; Chagas, A. P.; *Thermochim. Acta* (1987) **115**, 31.
 20. Eberhardt, W. H.; *J. Chem. Educ.* (1970) **47**, 362.
 21. Simoni, J. de A.; *Quim. Nova* (1989) **12**, 376.
 22. Moore, W. J.; "Físico-Química" (trad. da 4ª ed. americana, 1972) Ed. Edgard Blücher e EDUSP, São Paulo (1976).

Publicação financiada pela FAPESP