

Técnicas Calorimétricas

MARIA DAS DORES M.C. RIBEIRO DA SILVA*

1 - PRINCÍPIOS GERAIS E TERMINOLOGIA

A forma de energia denominada *calor* pode apenas ser concebida quando conjugada com uma permuta de energia, pelo que o termo *calor* está sempre associado com fluxo de *calor*.

A palavra calorímetro, derivada das palavras latina "calori" ("calor") e grega "métron" ("medir"), é usada para designar um instrumento utilizado na medição do calor envolvido numa mudança de estado de um sistema. Tal pode envolver uma mudança de fase, de temperatura, de pressão, de volume, de composição química ou qualquer outra propriedade do sistema associada com trocas de calor. É, então, possível que um calorímetro possa ser usado para medir, de uma forma indirecta, outras quantidades além do calor. Contudo, vulgarmente, em sistemas não reactivos, apenas uma ou duas quantidades são significativas. Por exemplo, na medição da capacidade calorífica de um sólido a temperaturas e pressões moderadas, a variação de temperatura é usualmente a única quantidade significativa, embora a influência do volume e da pressão tenham um efeito pequeno.

Uma quantidade de energia envolvida num dado processo, pode ser medida com um calorímetro, de forma directa ou indirecta, respectivamente por comparação com uma quantidade de energia eléctrica conhecida ou por comparação com outras propriedades conhecidas de materiais. A medição directa envolve usualmente a adição, por efeito de Joule, de uma quantidade conhecida de energia eléctrica, pois que esta pode ser medida com maior precisão e exactidão do que outras formas de energia. A falta de disponibilidade de equipamento adequado para tal procedimento, leva a que o uso de medições de energia eléctrica seja frequentemente evitado, utilizando-se, como alternativa, uma propriedade térmica de uma substância, que já tenha sido medida electricamente; como exemplo deste modo de proceder, pode indicar-se a "calibração" de um calorímetro com um material "padrão". Independentemente das medições de calor usadas serem directas ou indirectas, a quantidade de calor envolvido na mudança de estado

inclui algum calor devido à não idealidade do calorímetro (fuga térmica) e sua aplicação. Note-se que esta fuga é significativa em medições de elevada precisão.

Os critérios de classificação dos calorímetros podem ser muito diversos, sendo frequente adoptar como sistemas de classificação os nomes dos cientistas que os desenvolveram (calorímetro de Lavoisier e Laplace, calorímetro de Bunsen, calorímetro Tian-Calvet, etc.), as propriedades físicas que se mantêm constantes na sua utilização (calorímetros adiabáticos, calorímetros isotérmicos, calorímetros isoperibol, etc), ou uma propriedade característica ou a função do calorímetro (microcalorímetro, calorímetro de fluxo, calorímetro de titulação, calorímetro de combustão, calorímetro aneróide, etc). Um determinado calorímetro pode, assim, enquadrar-se em diferentes sistemas de classificação, de acordo com as suas características. Por sua vez, cada uma destas diferentes formas de classificação não permite enquadrar todos os tipos de calorímetros, dado estes poderem utilizar-se com diferentes modos de funcionamento.

O termo calorímetro é, na prática, vulgarmente usado com dois significados distintos. Assim, no sentido lato, é usado para descrever um equipamento calorimétrico completo, enquanto que, no sentido restrito, é usado para indicar uma parte do aparelho em que é tida em conta a variação de energia. Neste último caso, é frequente falar-se de "calorímetro propriamente dito" ou "vaso calorimétrico".

É ainda de notar que, em experiências calorimétricas, é necessário proceder à medição de grandezas físicas diversas, tais como temperatura, massa, energia, etc. As técnicas de medição das duas primeiras não serão objecto de referência neste trabalho, que se restringirá a técnicas de medição de calor.

2 - DEFINIÇÕES E SÍMBOLOS

Em calorimetria, há um pequeno número de propriedades termodinâmicas que se relacionam directamente com a quantidade de calor medida experimentalmente. A propriedade mais simples é a

energia interna, U , de um sistema, que depende apenas do estado desse sistema. Sendo a energia interna uma função de estado, a sua variação, ΔU , quando o sistema passa de um a outro estado, é independente do "caminho" seguido pelo sistema.

Na ausência de qualquer outro tipo de trabalho que não o elástico, o Primeiro Princípio da Termodinâmica, aplicado a uma transformação infinitesimal, traduz-se por:

$$dU = \delta Q - p dV.$$

Um exemplo de uma medição calorimétrica directa de variação de energia interna em função da temperatura é a que envolve um gás a volume constante. Como nesta transformação finita o gás não realiza trabalho sobre a vizinhança, o calor envolvido, Q , traduz directamente a variação na energia interna, ΔU , do gás e, portanto,

$$Q = \Delta U = U_2 - U_1.$$

A maior parte das experiências calorimétricas, contudo, não são efectuadas com a amostra a volume constante, em particular no caso de sólidos ou líquidos, para os quais tal procedimento seria muito difícil. Assim, a situação mais frequente é aquela em que a experiência decorre a pressão aproximadamente constante, e dado que a amostra executa trabalho elástico sobre a vizinhança, o calor envolvido não corresponde à variação de energia interna, ΔU . Neste caso, a quantidade de calor medida, Q , corresponde à variação de uma outra quantidade termodinâmica, a entalpia, H , que é definida por

$$H = U + pV$$

em que p e V representam, respectivamente, a pressão e o volume da amostra. A pressão constante,

$$Q = H_2 - H_1 = \Delta H = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1).$$

Uma outra situação também frequente é aquela em que há variação de pressão no sistema, e que surge, por exemplo, em medições calorimétricas referentes a líquidos com pressão de

vapor significativa. Se uma amostra líquida está em equilíbrio com o seu vapor, num calorímetro, a pressão no calorímetro variará com a temperatura.

As medições calorimétricas podem efectuar-se em condições experimentais diversas, sendo as mais vulgares a condição de volume constante e a condição de pressão constante. Em todas estas determinações, se não existir transição de fase, o calor envolvido reflete-se numa variação de temperatura ΔT . A razão $Q/\Delta T$ define a capacidade calorífica média do sistema, para o intervalo de temperatura ΔT . O limite desta razão, quando ΔT é infinitamente pequeno, é chamado capacidade calorífica, C . As dimensões desta grandeza extensiva são [energia] [temperatura]⁻¹. Os dois tipos de capacidade calorífica, obtidos pelas duas vias calorimétricas previamente apontadas, são a capacidade calorífica a volume constante, $C_V = (\partial U/\partial T)_V$, e a capacidade calorífica a pressão constante, $C_p = (\partial H/\partial T)_p$. A designação capacidade calorífica molar refere-se à capacidade calorífica de uma mole da substância e é uma propriedade intensiva.

3 - MÉTODOS CALORIMÉTRICOS

A primeira questão que surge na realização de uma medição calorimétrica é a escolha do método a utilizar, para o que há numerosos factores a considerar, sendo um dos aspectos de maior importância a exactidão requerida. Muitas medições, a temperaturas próximas da ambiente, podem ser realizadas, com uma exactidão de 1%, com uma "garrafa termo" vulgar e instrumentação simples. Medições com exactidão de 0,1%, requerem aparelhagem e técnica muito mais sofisticadas, sendo um grau de exactidão de 0,01% dificilmente atingível a não ser com material de grande qualidade e técnica apurada.

As propriedades físicas da amostra e a respectiva propriedade térmica, a ser medida, têm usualmente uma considerável influência na escolha do método e desenho calorimétrico. Um método de fluxo pode ser utilizado com vantagem, por exemplo, para medir a capacidade calorífica de um gás, dado que requer grandes volumes para atingir a massa desejada. Neste caso, as gamas de temperaturas e pressões envolvidas nas medições são importantes, bem como a quantidade de amostra disponível. Se as determinações envolvem quantidades

de calor muito pequenas, pode ser vantajoso usar calorímetros de células gémeas (situação frequente em micro-calorimetria), para minimizar erros introduzidos por incertezas resultantes de fugas térmicas.

Na prática, a escolha do método é, ainda, frequentemente determinada pela disponibilidade de equipamento e qualificação do pessoal.

Seguidamente, descrevem-se genericamente quatro tipos de calorímetros, classificados de acordo com o seu modo de operação que, não sendo o único método de classificação, é o mais comum e mais adequado para indicação do princípio de medição de calor. É de salientar que, os modos de operação dos calorímetros são definidos, antes de mais, relativamente a um estado de funcionamento ideal. Assim, na prática, as designações *isotérmico* e *adiabático* não são usadas em perfeito acordo com os conceitos termodinâmicos, na medida em que as condições termodinâmicas requeridas não são rigorosamente satisfeitas. Na prática calorimétrica seria mais correcto utilizar os termos *quasi-isotérmico* e *quasi-adiabático*. Este facto não deve ser esquecido quando é feita a interpretação dos valores obtidos com esses calorímetros.

Como foi dito anteriormente, é costume fazer a distinção, em termos funcionais, entre "vizinhanças" e "calorímetro propriamente dito", muito embora os instrumentos de medição de temperatura, o material de isolamento, os agitadores ou outros componentes do calorímetro possam pertencer parcialmente a ambas as partes. Os modos de operação dependem das vizinhanças, que também determinam perturbações do sistema, como por exemplo fugas de calor. Por sua vez, as vizinhanças devem ser devidamente isoladas do exterior, para que este não lhes provoque perturbações térmicas que se reflitam significativamente na

sua relação com o calorímetro propriamente dito.

Na figura 1 está representado esquematicamente um calorímetro, em que se designam por T_V e T_S , respectivamente, a temperatura das "vizinhanças" (V) e a temperatura do "calorímetro propriamente dito" (S).

3.1 - CALORÍMETROS ISOTÉRMICOS

Calorímetros isotérmicos, como o nome indica, são aqueles em que idealmente não há variação da temperatura durante a experiência. O termo isotérmico, neste caso, impõe uniformidade e constância de temperatura em todo o calorímetro, ao longo do tempo.

Num calorímetro com funcionamento isotérmico ideal, o calorímetro propriamente dito e a vizinhança mantêm-se, ao longo do tempo, à mesma temperatura ($T_V = T_S = \text{constante}$), sendo a resistência térmica à transferência de calor entre os dois meios (R_T) inexistente e a capacidade calorífica da vizinhança infinita. Na prática, como tal funcionamento é inatingível, tenta-se uma aproximação ao comportamento ideal, reduzindo a resistência térmica - que tem de ser necessariamente muito baixa - e compensando os efeitos térmicos provocados pelo desenrolar da experiência calorimétrica.

Em muitos calorímetros de funcionamento isotérmico utiliza-se uma mudança de fase para manter a temperatura constante. No calorímetro de gelo, a variação de volume da mistura gelo/água, inerente à transição de fase, é usada como medida da quantidade de calor transferido de ou para o sistema termodinâmico em estudo. Outros métodos, que têm sido usados para manter a temperatura constante durante a experiência, incluem o uso de aquecimento eléctrico (efeito de Joule), para compensar a remoção de calor durante processos endotérmicos, ou arrefecimento eléctrico (efeito de Peltier), para compensar a libertação de calor inerente a processos exotérmicos.

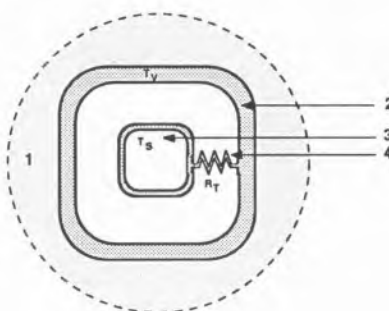


Figura 1 — Representação esquemática de um calorímetro

- 1 — Exterior;
- 2 — Vizinhanças (V);
- 3 — Calorímetro propriamente dito (S);
- 4 — Resistência térmica (R_T).

3.2 - CALORÍMETROS ISOPERIBOL

Um calorímetro isoperibol é aquele em que a temperatura das vizinhanças é mantida constante ($T_v = \text{constante}$), independentemente da temperatura do calorímetro propriamente dito (T_s), embora se tente que as diferenças de temperatura não sejam elevadas. As vizinhanças têm uma capacidade calorífica muito elevada e a resistência térmica (R_T) entre estas e o vaso calorimétrico, em que se dá o processo físico ou químico em estudo, é bem estabelecida. Consequentemente, as trocas de calor entre o vaso calorimétrico e as vizinhanças existem deliberadamente e, sendo devidamente controladas, a quantidade de calor permutado entre aqueles dois meios é conhecida e proporcional à diferença das respectivas temperaturas.

3.3 - CALORÍMETROS ADIABÁTICOS

Um calorímetro adiabático é aquele em que, idealmente, não há trocas de calor com a vizinhança, pelo que qualquer calor envolvido numa transformação ocorrendo no calorímetro, origina uma variação de temperatura do mesmo.

O termo adiabático é, assim, usado com um sentido de certo modo lato, pois na prática não há calorímetros verdadeiramente adiabáticos. Para se conseguir uma aproximação de adiabaticidade "perfeita", a redução das transferências de calor, entre o calorímetro propriamente dito e as suas vizinhanças, pode ser conseguida quer criando uma forte resistência térmica entre aqueles dois meios (o calorímetro deve ter o melhor isolamento possível) quer controlando, ao longo do tempo (t), a temperatura das vizinhanças, de tal maneira que ela seja sempre igual à do calorímetro ($T_v(t) = T_s(t)$). Tais condições contribuem para que as fugas térmicas tendam para zero, não sendo contudo rigorosamente nulas.

Num calorímetro adiabático, são tomados cuidados adequados para impedir fugas de calor entre o calorímetro propriamente dito e as vizinhanças; para tal, o vaso calorimétrico é rodeado por uma "blindagem" exactamente à mesma temperatura (figura 2). Qualquer permuta de calor no calorímetro traduz-se numa variação da sua temperatura e a "blindagem" é ajustada de forma a reproduzir esta variação de temperatura, para assegurar que as inevitáveis fugas de calor para o exterior sejam praticamente desprezáveis.

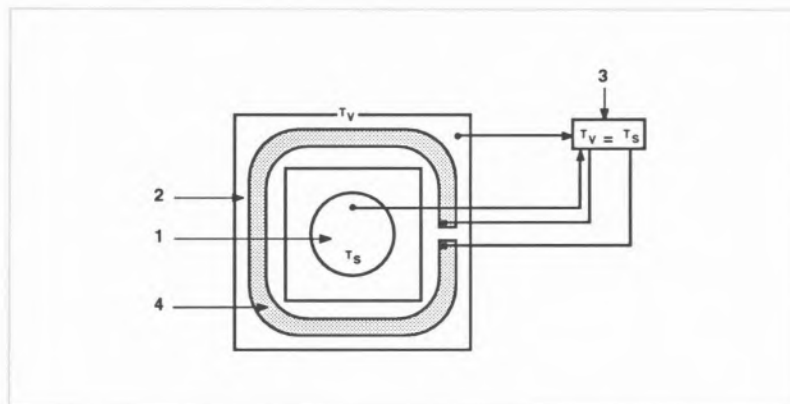


Figura 2 — Princípio de funcionamento de um calorímetro adiabático

- 1-Calorímetro propriamente dito (S);
- 2-Vizinhanças (V);
- 3-Controlador;
- 4-Elemento de aquecimento.

3.4 - CALORÍMETROS DE VARRIMENTO DE TEMPERATURA

Neste tipo de calorímetros, a temperatura no sistema calorimétrico ou a temperatura na vizinhança podem variar, de forma linear e programada, ao longo do tempo.

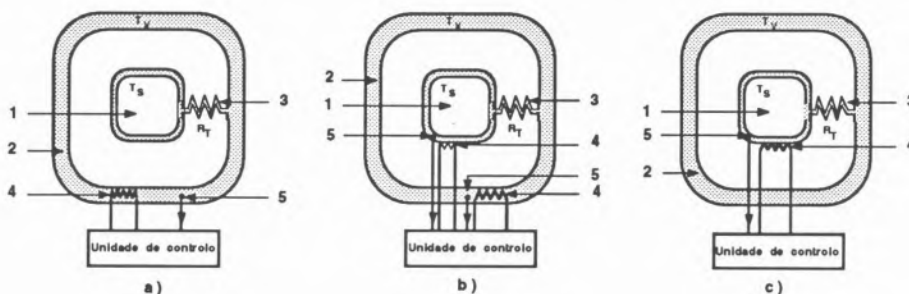
Se o calor é fornecido às vizinhanças, o sistema calorimétrico pode seguir esta variação de temperatura, desde que as trocas de calor se dêem através de uma resistência térmica bem definida. Então, a temperatura da vizinhança (T_v) varia ao longo do tempo (t) de acordo com

$$T_v(t) = T_{v0} + \alpha t$$

sendo T_{v0} a temperatura inicial das vizinhanças

Figura 3 — Princípio de funcionamento de um calorímetro de varrimento:

- a)-varrimento de temperatura das vizinhanças;
- b)-varrimento adiabático;
- c)-varrimento isoperibol
- 1-Calorímetro propriamente dito (S);
- 2-Vizinhanças (V);
- 3-Resistência térmica (R_T);
- 4-Elemento de aquecimento;
- 5-Sensor de temperatura.



nhanças e α a velocidade de aquecimento. Este tipo de operação é vulgarmente usado em calorímetros de fluxo de calor (varrimento de temperatura das vizinhanças), representados esquematicamente na figura 3a.

Um outro modo de proceder consiste em dotar o sistema de medida com um elemento de aquecimento (figura 3b), de tal maneira que a sua temperatura possa ser sempre mantida igual à temperatura das vizinhanças. Aqui,

$$T_s(t) = T_v(t)$$

o que se traduz numa operação de varrimento adiabático:

$$T_s(t) = T_v(t) = T_{v0} + \alpha t$$

Se a temperatura das vizinhanças permanece constante e o sistema calorimétrico é aquecido ao longo do tempo, está-se em presença de um calorímetro com modo de operação com varrimento isoperibol (figura 3c), em que

$$T_s(t) = T_{s0} + \alpha t$$

sendo T_{s0} a temperatura inicial do sistema calorimétrico e $T_v = \text{constante}$.

O sistema calorimétrico é, nestes casos, normalmente constituído por

duas células gêmeas, uma contendo a amostra e outra de referência. A célula contendo a amostra e a célula de referência são aquecidas a uma velocidade controlada, através de resistências eléctricas individuais. Se a amostra apresentar, por exemplo, uma transição endotérmica, a temperatura da respectiva célula será menor que a da referência, o que é imediatamente detectado pelos sensores de temperatura, que passarão a acusar valores diferentes. O sistema inclui dois controladores de temperatura, sendo um para que o aquecimento das células se processe a uma velocidade pré-determinada, e o outro para que, ocorrendo um processo térmico na célula contendo a amostra, seja aplicado um ajuste de potência na célula a menor temperatura, de tal forma que a diferença de temperaturas entre as duas se torne, seguidamente, nula. A quantidade de calor inerente ao processo térmico é obtida pela diferença entre as quantidades de energia fornecidas às duas células.

4 - DESCRIÇÃO DE ALGUNS CALORÍMETROS CLÁSSICOS

Referir-se-ão brevemente alguns tipos de calorímetros clássicos que, pela sua simplicidade, demonstram os princípios básicos da medição de calor. Em alguns casos, além do seu interesse histórico, podem ser considerados os precursores de alguns dos actuais aparelhos mais sofisticados.

4.1 - CALORÍMETRO DE BUNSEN

O primeiro calorímetro, envolvendo uma transição de fase, foi construído por Lavoisier-Laplace, na segunda metade do século XVIII. Fazendo uso da

variação de volume associada a uma transição de fase, Bunsen desenvolveu, em 1870, este tipo de calorímetro, de forma a que os resultados obtidos fossem aceitáveis.

Conforme está representado esquematicamente na figura 4, o vaso calorimétrico está colocado noutro recipiente, coexistindo no espaço entre ambos a fase sólida e a fase líquida de uma mesma substância (Bunsen usou gelo/água líquida); o conjunto está envolvido por um meio termostatzado, à temperatura da transição de fase.

Assim, quando decorre, no interior do vaso, uma reacção exotérmica, o calor envolvido provoca a fusão de uma parte da fase sólida, sendo a quantidade fundida dependente da quantidade de energia libertada. Atendendo a que os volumes específicos de cada fase são diferentes, resultará uma variação de volume detectada pelo deslocamento do mercúrio no capilar. A ocorrência de uma reacção endotérmica provocará a formação de mais fase sólida, sendo detectada de uma forma semelhante.

Qualquer calorímetro deste tipo só pode ser utilizado à temperatura de transição entre as fases sólida e líquida da substância usada.

4.2- CALORÍMETRO DE POUILLET

A calorimetria de mistura, com água como líquido calorimétrico, surgiu em meados do século XVIII para a medição de capacidades caloríficas. Um exemplo clássico de aplicação desta técnica é a experiência de Pouillet, que determinou a capacidade calorífica específica da platina, c_1 , entre 100 e 1200 °C (em intervalos de 100 °C), usando água como líquido calorimétrico. Os seus valores, obtidos em 1836, diferem cerca de 5% dos actualmente aceites, o que não deixa de ser surpreendente, atendendo às condições experimentais utilizadas: uma esfera de platina, de massa m_1 (128 g) e a uma temperatura T_1 , previamente estabelecida (de valor inferior a

1200 °C), era deixada cair numa massa de água, m_2 , contida no calorímetro. A temperatura inicial da água, T_0 , era seleccionada com um valor suficientemente baixo para que resultasse uma temperatura final T_m , próxima da temperatura ambiente. O calor libertado pela esfera era calculado com base na variação de temperatura da água e na sua capacidade calorífica específica, c_2 .

$$c_1 m_1 (T_1 - T_m) = c_2 m_2 (T_m - T_0)$$

Pouillet não teve em conta a influência de erros sistemáticos, resultantes da evaporação da água, o arrefecimento da esfera no seu trajecto do forno para o calorímetro, etc. Tais fugas térmicas fazem com que apenas parte do calor envolvido provoque a elevação de temperatura da água no calorímetro, pelo que um resultado de maior precisão necessita de contemplar essas correcções; estas podem, de uma maneira simples e aproximada, ser introduzidas desde que se proceda a experiências de calibração do calorímetro.

4.3 - CALORÍMETRO DE BOMBA

A técnica de queima de substâncias num vaso de reacção fechado e cheio com oxigénio sob pressão, de forma a obter uma combustão rápida e com produtos bem definidos, foi desenvolvida por Berthelot (1827-1907), que efectuou numerosas determinações de energias de combustão de variados compostos. O calorímetro de Berthelot pode considerar-se o precursor dos actuais "calorímetros de bomba", assim chamados pelo facto das reacções envolvidas se darem frequentemente de uma forma explosiva.

Neste importante tipo de calorímetro (figura 5), o vaso de reacção serve para a combustão, a volume constante, de um sólido ou um líquido, por ignição eléctrica, na presença de excesso de oxigénio. A natureza das reacções envolvidas deve ser bem conhecida, além de que devem dar-se de forma rápida e completa, para uma inequívoca definição dos respectivos produtos de combustão finais. O calor da reacção é calculado através da medição da variação de temperatura do líquido calorimétrico (água), em que o vaso reaccional é mergulhado durante a experiência.

O instrumento pode ser calibrado, dissipando uma quantidade de energia conhecida no vaso de reacção, ou proce-

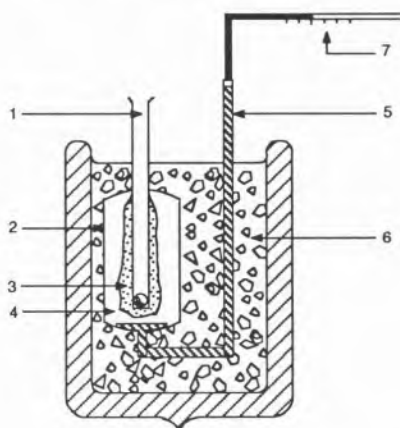
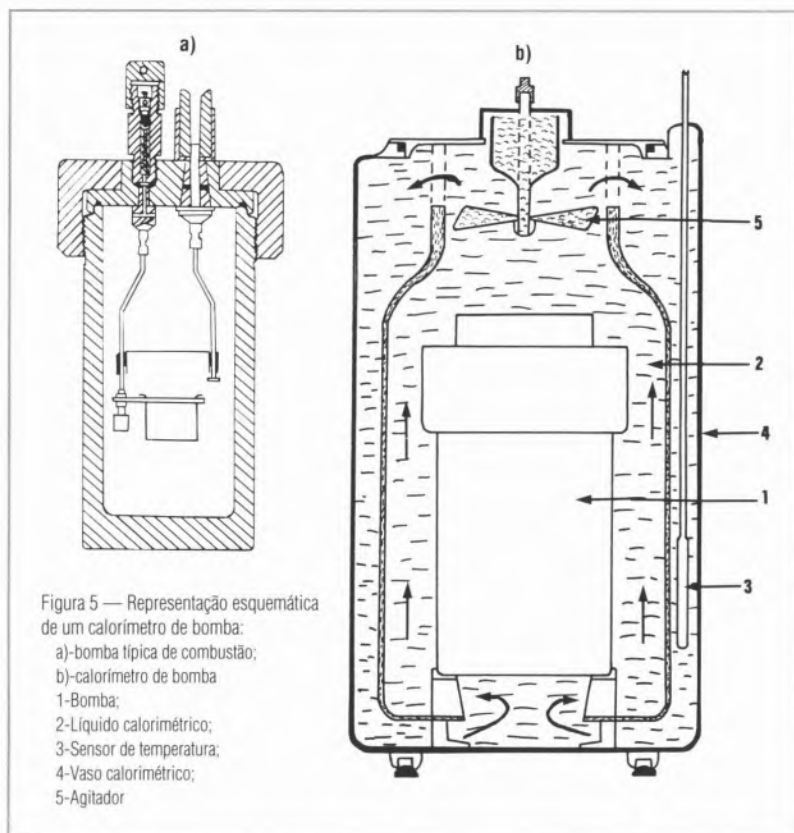


Figura 4 - Representação esquemática do calorímetro de Bunsen

- 1-Recipiente contendo a amostra;
- 2-Vaso calorimétrico;
- 3-Gelo;
- 4-Água líquida;
- 5-Capilar com coluna de mercúrio;
- 6-Banho de gelo/água líquida;
- 7-Mercúrio.



dendo à combustão de um composto de energia de combustão conhecida, geralmente o ácido benzóico.

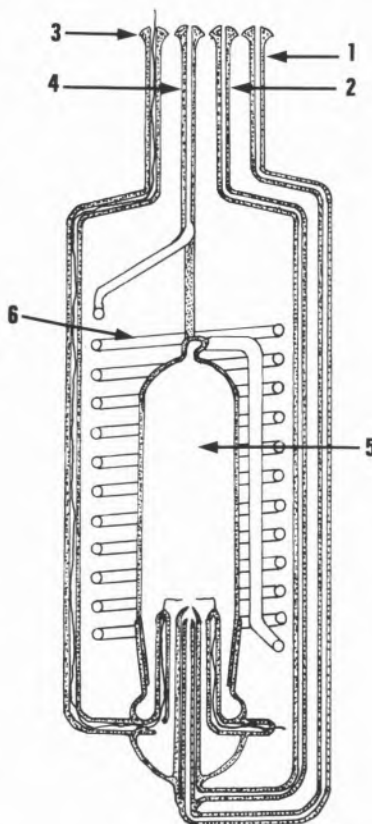
O grande desenvolvimento da calorimetria de combustão deu-se na primeira metade deste século, fundamentalmente como resposta ao interesse manifestado pela indústria petrolífera. Hoje em dia, os calorímetros de bomba de combustão continuam a ser um instrumento fundamental para a determinação de entalpias de formação de compostos químicos, determinação de poderes caloríficos de alimentos, de combustíveis, etc. Este tipo de bombas tem também sido utilizado no estudo de compostos em atmosferas que não a de oxigénio, como por exemplo a atmosfera de flúor, pela grande reactividade deste elemento.

4.4 - CALORÍMETRO DE CHAMA

O princípio de funcionamento do denominado "calorímetro de chama" é o do calorímetro desenvolvido por Junkers (1907), para determinar o calor de combustão de gases combustíveis ou de líquidos muito voláteis.

Neste tipo de calorímetro (figura 6), a substância (gás ou líquido muito volátil) cujo calor de combustão se quer

determinar é introduzida no calorímetro, com um fluxo pré-estabelecido. O oxigénio, necessário para que a com-



bustão seja completa, é também introduzido, de tal forma que os dois gases são misturados na câmara de combustão, em que se dá a reacção. O calorímetro é constituído pelo conjunto do vaso de combustão imerso num outro vaso calorimétrico, contendo água devidamente agitada, e cuja variação de temperatura é registada. Os gases produzidos na combustão deixam a câmara, pela sua parte superior, e circulam num permutador de calor, em forma de serpentina, que está mergulhado na água do vaso calorimétrico, atingindo o equilíbrio térmico com o calorímetro antes de serem removidos para análise da quantidade de gás queimado.

Como exemplo, cita-se que a entalpia de formação padrão da água líquida foi determinada num calorímetro deste tipo, por combustão de hidrogénio no seio de oxigénio.

4.5 - CALORÍMETRO DE REACÇÃO TIPO DEWAR

Tradicionalmente, a designação "calorimetria de reacção" é usada para referir a medição de calores de reacção que não os de reacção de combustão. Os tipos de reacções mais vulgares estudados calorimetricamente são as de hidrogenação, de halogenação, de hidrólise e de polimerização. A selecção de um desenho calorimétrico adequado, e das condições de operação mais apropriadas, é condicionada fundamentalmente pelos estados físicos dos reagentes, e não pelo tipo de reacção. Assim, como exemplo de um calorímetro de reacção, decidiu-se apresentar aqui um calorímetro tipo Dewar, introduzido por Skinner, em 1957, para estudos, em solução, de calores de hidrogenação catalítica de compostos insaturados.

O calorímetro (figura 7) é constituído por um vaso de Dewar, cheio de água, equipado com uma resistência de aquecimento (a usar na calibração) e com um termistor para medição da temperatura. O sistema não dispõe de agitação, pois o vaso reaccional está ligado a um vibrador, que lhe pode impôr um

Figura 6 — Representação esquemática de um calorímetro de chama

- 1-Tubo de entrada do vapor da amostra;
 2,3 -Tubos de entrada de oxigénio;
 4 - Tubo de saída de gases;
 5 - Câmara de combustão;
 6 - Permutador de calor

movimento, permitindo, assim, uma agitação eficaz da água contida no vaso calorimétrico.

Inicialmente, o vaso reaccional contém 15 cm³ de solvente (etanol ou ácido acético), 0,1g de óxido de platina (ou óxido de paládio) e uma ampola de vidro selada, contendo o composto sólido ou líquido. O vaso é evacuado e a admissão de hidrogénio provoca a redução do óxido metálico a metal. A reacção é iniciada pelo esmagamento da ampola; a agitação/vibração do sistema heterogéneo promove a rápida hidrogenação, sendo medido o volume de hidrogénio absorvido e, com base no seu valor, calculada a extensão da reacção.

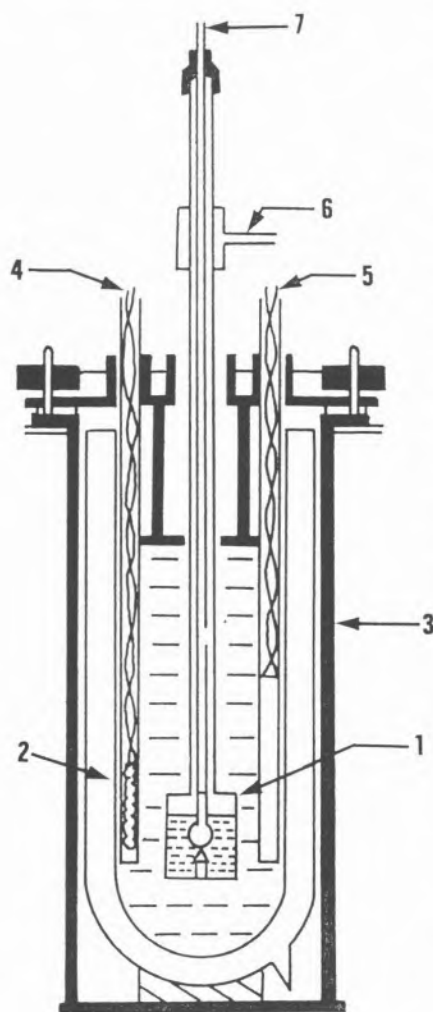


Figura 7 - Representação esquemática de um calorímetro tipo Dewar

- 1-Vaso reaccional em vidro;
- 2-Vaso de Dewar;
- 3-Vaso de cobre;
- 4-Resistência;
- 5-Termistor;
- 6-Vibrador;
- 7-Entrada de hidrogénio

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS. APLICAÇÕES

O presente texto descreve, de uma maneira necessariamente reduzida, os princípios fundamentais de algumas técnicas calorimétricas clássicas, sem preocupações de detalhe experimental ou matemático. Optou-se também por abordar unicamente as técnicas calorimétricas mais tradicionais, não se exemplificando outras mais específicas, recentemente desenvolvidas, como a calorimetria fotoacústica. De facto, as primeiras têm dado uma resposta capaz no que concerne à determinação de entalpias de formação de moléculas com tempos de vida relativamente longos (as que dispomos, no dia a dia!), enquanto a contribuição das segundas tem sido relevante para o estudo da energética de espécies com tempos de vida muito curtos, mas cujo conhecimento é fundamental na interpretação dos mecanismos das reacções químicas.

As medições calorimétricas permitem a determinação de valores experimentais relativos a energias de reacção, capacidades caloríficas, energias de transição de fase, etc. O conhecimento de tais dados é de fundamental importância em Química, uma vez que permite o cálculo de valores de entalpias de formação de muitas das espécies químicas envolvidas nas reacções químicas. Sendo impossível a obtenção de valores de entalpia de formação relativos a todas as espécies existentes, impõe-se a sua determinação em compostos "chave", numa tentativa de construir bases de dados que possibilitem o estabelecimento de esquemas de previsão de tais parâmetros para outros compostos, em que os estudos experimentais sejam inexistentes. É de salientar que, graças ao grande desenvolvimento de potentes meios de cálculo, poderão obter-se teoricamente, num futuro relativamente próximo, informações seguras sobre a energética das diferentes espécies. Contudo, a fiabilidade destes resultados terá de continuar a ser avaliada pelos métodos experimentais.

Sob um ponto de vista académico, pode dizer-se que as técnicas calorimétricas têm tido, e continuarão a ter, uma importante contribuição para a energética e reactividade. Além disso, o seu interesse prático é enorme, podendo dizer-se que os resulta-

dos obtidos encontram aplicações em quase todos os ramos da técnica ou da ciência. As técnicas calorimétricas têm vindo a adquirir uma cada vez maior diversidade nas suas aplicações, sendo de destacar o seu interesse nas indústrias de combustíveis convencionais ou espaciais, nas indústrias farmacêutica e alimentar, na indústria química em geral (dimensionamento de reactores ou controlo industrial), em problemas ambientais (em que as características energéticas das espécies sejam relevantes), na produção e caracterização de novos materiais, em metalurgia, como auxiliar de diagnóstico médico, no estudo de processos biológicos, etc.

Na sequência do desenvolvimento permanente de novas técnicas de produção e da electrónica, da descoberta e aplicações de novos materiais, existe actualmente uma grande variedade de aparelhos comerciais, que permitem medições exactas e precisas em curtos intervalos de tempo. Por esta razão, a calorimetria está a tornar-se um procedimento padrão de medida e de controlo, não só em variadas indústrias como em diversos ramos das ciências aplicadas.

*Centro de Investigação em Química,
Departamento de Química,
Faculdade de Ciências, Universidade do
Porto, 4000 Porto, Portugal

AGRADECIMENTOS

À Dra. Ana Paula de Carvalho agradeço a colaboração prestada na execução de alguns esquemas apresentados neste texto.

LEITURAS SUPLEMENTARES

J. D. Cox e G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press Inc., Londres, 1970, Cap. 1, 2, 3 e 4.

M. L. McGlashan, "Chemical Thermodynamics", Academic Press Inc., Londres, 1979, Cap 1 e 4.

J. A. Martinho Simões, Colóquio-Ciências, 13 (1993) 23.

HAAKE Tem a resposta para a sua aplicação específica

CIRCULADORES (-120 °C a +400 °C)

- CIRCULADORES DE IMERSÃO
- BANHOS TERMOSTATIZADOS COM E SEM REFRIGERAÇÃO
- CIRCULADORES DE ALTA TEMPERATURA
- RECIRCULADORES
- CRIÓSTATOS
- CIRCULADORES COM REFRIGERAÇÃO

VISCOSÍMETROS

- VISCOSÍMETROS DE CILINDRO COAXIAL
- VISCOSÍMETROS "CONE-PLATE"
- REÓMETROS DINÂMICOS
- VISCOSÍMETROS DE BOLA



REÓMETROS

- INSTRUMENTOS DE EXTRUSÃO
- SISTEMAS PÓS-EXTRUSÃO
- MISTURADORES



INSTRUMENTAÇÃO PARA ENSAIOS DE MATERIAIS

- CALORÍMETROS
- MEDIDORES DE EVAPORAÇÃO
- INSTRUMENTOS PARA MEDIDA DA OXIDAÇÃO
- DISPOSITIVOS DE AVALIAÇÃO DA SEGURANÇA DE MATERIAIS



contacte

DIAS DE SOUSA LDA

INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA E CIENTÍFICA

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 15, R/C - 2625 PÓVOA DE STA. IRIA - TEL. (01) 959 2316, 959 24 09 - FAX (01) 959 0813

RUA GONÇALO CRISTÓVÃO, 294, 7.º ET - 4000 PORTO - TEL. (02) 310839, 208 24 90 - FAX (02) 32 35 73

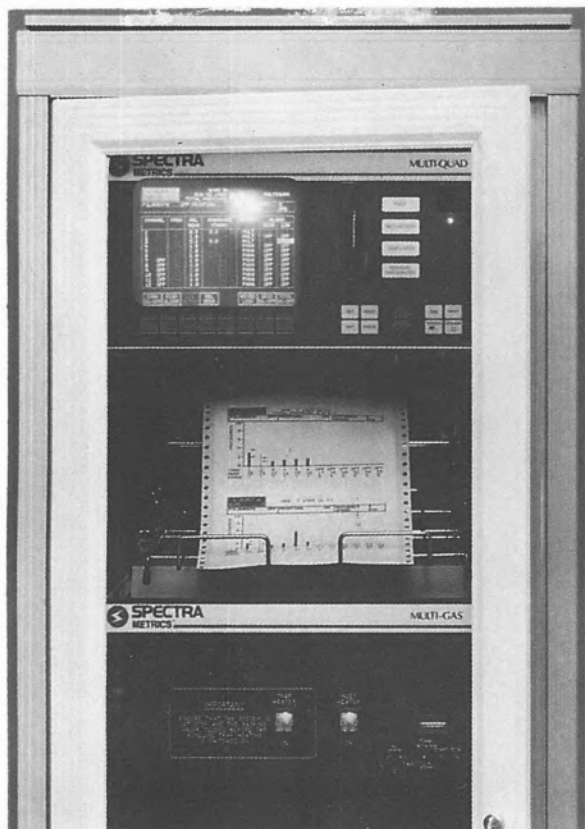
CANADA DOS FOLHADAIS, N.º 15 - 9700 ANGRA DO HEROÍSMO - AÇORES - TEL. (095) 3 25 12 - FAX (095) 3 13 38



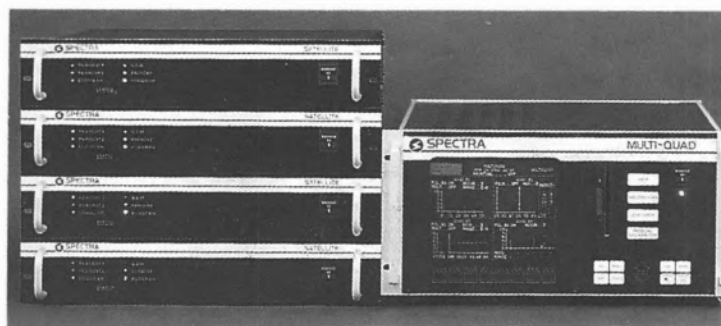
SPECTRA

GAS ANALYSERS

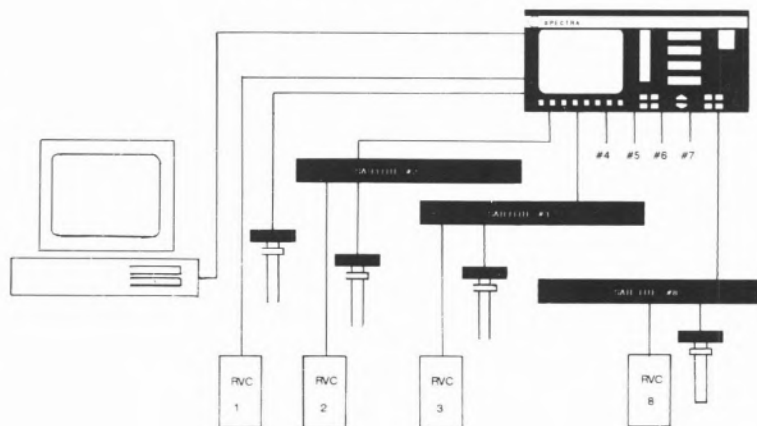
MULTI-GAS



MULTI-QUAD



THE MULTI-QUAD CONCEPT



ADSORÇÃO DESSORÇÃO

Novos DESENVOLVIMENTOS da LEDA MASS em
ESPECTROMETRIA DE MASSA

– GAS TIGHT ION SOURCE → para pressões mais elevadas
→ Detecção de ppm/ppb

- TRIPLE FILTER ANALYSER
- RGA "4 WINDOWS" Software
- Membranas para análise de gases dissolvidos em líquidos → FERMENTADORES

SUPERFÍCIES
H₂O em Aço Inox
2 – 10 ppm

A **CRIO LAB** vendeu a grande maior parte dos Espectrometros de Massa existentes em Portugal.

CRIO LAB

Praça D. Afonso V, 120
4100 PORTO (PORTUGAL)
Telef.: 351 - (0) 2 - 9964845/6
Fax: 351 - (0) 2-9964847