

CONSTRUÇÃO DE UM CALORÍMETRO PARA O ESTUDO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SOLUÇÕES

Mário Cilense *
Assis Vicente Benedetti *

CILENSE, M. & BENEDETTI, A.V. — Construção de um calorímetro para o estudo de propriedades termodinâmicas de soluções. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 5: 39-49, 1980.

RESUMO: Descreve-se a construção e teste de um calorímetro para obtenção de propriedades termodinâmicas e de soluções. As entalpias de neutralização determinadas para os ácidos clorídrico e bórico a $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$ foram $-13,40 \pm 0,05$ e $-10,21 \pm 0,05$ kcal/mol, respectivamente.

UNITERMOS: Calorímetro, calorimetria em solução, titulações entálpicas e calor de neutralização.

1. INTRODUÇÃO

Todas as transformações na natureza envolvem uma certa quantidade de calor cuja medida, quando possível, fornece informações importantes a respeito do processo.

Sendo a calorimetria uma técnica de uso bastante geral¹, torna-se fundamental para a obtenção de parâmetros físicos-químicos, especialmente termodinâmicos, o que explica o grande número de trabalhos em que essa técnica tem sido utilizada.

A nomenclatura comumente utilizada em titulações calorimétricas pode ser en-

contrada, p. ex., nos trabalhos de ZENCHELSKY² e JORDAN et al³.

Dada a aplicabilidade da calorimetria, facilidade de obtenção dos dados experimentais e alto custo dos calorímetros comerciais, a grande maioria dos trabalhos são desenvolvidos com aparelhos construídos nos próprios laboratórios³⁻¹⁵.

O calorímetro descrito no presente trabalho foi projetado para obter numa primeira etapa, parâmetros termodinâmicos que permitam o estudo da formação de compostos de coordenação em solução. Para o teste do calorímetro e para o estabelecimento das condições ótimas de trabalho decidiu-se determinar as entalpias de neutralização dos ácidos clorídrico e bórico, em solução aquosa.

* Departamento de Físico-Química — Instituto de Química — UNESP — "Campus" de Araraquara.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Aparelhagem

O calorímetro utilizado consta das seguintes partes (figura 1): a) pré-termostato; b) termostato; c) célula de reação; d) registrador; e) amperímetro; f) bureta de pistão.

Um ULTRATERMOSTAT TYP UTZN — 69/CZSP-D3-96 com precisão de $\pm 0,05^\circ\text{C}$ foi utilizado como pré-termostato.

O termostato é uma caixa de isopor de $28 \times 20 \times 24$ cm dividida em dois compartimentos. O compartimento interno onde se aloja a célula de reação é cilíndrico com 15 cm de diâmetro de material isolante, contendo duas janelas que são abertas durante a termostatização e fechadas no período de execução das medidas.

A precisão observada na temperatura do compartimento interno é de $\pm 5,10 \times 10^{-4}^\circ\text{C}$, durante o tempo de execução das medidas.

A figura 2 mostra a célula de reação onde podemos observar: o tubo de polietileno em forma de espiral, com volume de 5 cm³, para injeção de titulante, que termina em capilar dentro do frasco de reação; o agitador é uma espiral de fio de platina com 3 rotações por segundo; a resistência de calibração é feita de manganina com $(10,20 \pm 0,05)$ ohm; o termistor, do tipo utilizado em televisores, foi encapsulado em tubo de vidro contendo óleo mineral neutro, apresentando, a $(25,00 \pm 0,05)^\circ\text{C}$ uma resistência $R_0 = 148,8$ ohm, e coeficiente de temperatura $\alpha = -3,5\%$ por grau; finalmente, para o frasco de reação foi utilizado um pesa filtro com capacidade aproximada de 40 ml.

A figura 3 mostra o conjunto da figura 2 embutido num recipiente cilíndrico de latão, niquelado interna e externamente.

O registrador utilizado é de marca PHILIPS, tipo PR 7792/00 com precisão $\pm 2,5 \times 10^{-6}\text{V}$ e o amperímetro NORMA 501021/1736640 com precisão de $\pm 2,5 \cdot 10^{-5}\text{A}$, no fundo de escala utilizado.

Como fonte de alimentação foi utilizado uma bateria de 12V, 65A/h tendo na saída um circuito estabilizador de tensão que estabiliza dentro de $\pm 1 \cdot 10^{-4}\text{V}$.

Uma bureta de pistão METROHM E-274/5 com precisão de $\pm 2 \cdot 10^{-3}\text{ml}$ foi utilizada nas adições dos reagentes.

A figura 4a mostra um esquema geral do circuito utilizado no calorímetro e 4b o esquema do circuito de calibração.

2.2. Preparo das soluções

Soluções de ácido clorídrico e bórico aproximadamente 0,1N e hidróxido de potássio aproximadamente 0,25N foram preparadas e padronizadas conforme descrito na literatura¹⁶ a partir de reagentes Merck p.a. e água destilada deionizada. As soluções de ácido clorídrico e bórico, utilizadas nas experiências, foram preparadas por conveniente diluição das soluções acima citadas.

2.3. Procedimento experimental

Uma vez termostatizada a sala a 20°C , colocou-se 15,00ml de ácido clorídrico ou bórico $8 \cdot 10^{-8}\text{N}$ no frasco de reação e montou-se o sistema conforme a seqüência das figuras 2, 3 e 1. Ligou-se o circuito da ponte e o circuito de cali-

bração da resistência externa. Aguardou-se a termostatização do sistema aproximadamente 180 minutos, mantendo-o em constante agitação. Após a termostatização $(25,00 \pm 0,05)$ no pré-termostato que é verificada pela linha de base no registrador, fez-se a adição da solução de hidróxido de potássio de uma só vez ou parceladamente.

Após cada experiência fez-se uma avaliação da energia liberada na reação de neutralização comparando-a com a produzida por efeito Joule na resistência de prova.

As adições de base são da ordem de 0,7ml de KOH 0,2310N para a neutralização total de 15,00ml de uma solução de ácido clorídrico 0,1005N e ácido bórico 0,0924N, podendo se considerar desprezível o calor de diluição do excesso de titulante nas condições da experiência. Isto foi comprovado pela adição de 1 ml de base 0,2310N a 15ml de água e medindo o efeito do calor de diluição na sensibilidade máxima do sistema detector.

A precisão do sistema, na medida da variação de temperatura do processo, foi de $\pm 7 \cdot 10^{-4}^\circ\text{C}/\text{mm}$ da escala.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

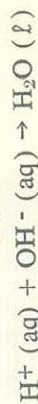
A figura 5 mostra curvas entalpmétricas típicas para neutralização do ácido clorídrico (a) e ácido bórico (b) por hidróxido de potássio.

A figura 6 apresenta a curva entalpmétrica para a neutralização do ácido clorídrico por hidróxido de potássio, adicionado parceladamente.

O valor médio obtido de no mínimo 5 medidas para cada caso na entalpia de

neutralização do ácido clorídrico foi de $-13,40 \pm 0,05$ kcal/mol e do ácido bórico foi de $-10,21 \pm 0,05$ kcal/mol.

Os valores obtidos nestas medidas para o ácido clorídrico correspondem em última análise ao calor padrão de ionização da água:



Os valores existentes na literatura para esse parâmetro, obtidos por calorimetria, oscilam entre $-13,315$ a $-13,380$ kcal/mol^{11, 17-22} e $-13,500$ kcal/mol^{23, 24} enquanto que os obtidos eletronicamente^{25, 26} variam entre $-13,480$ e $-13,520$ kcal/mol. Os dados obtidos calorimetricamente são provavelmente menos afetados de erros²², uma vez que estas medidas são mais diretas que as eletrônicas.

Observouse que o valor obtido no presente trabalho para a neutralização do ácido clorídrico por hidróxido de potássio concorda plenamente com os valores citados anteriormente e com os dados mais recentes de NAKANISHI e FUJIEDA¹³ ($-13,46 \pm 0,06$ kcal/mol).

Para a entalpia de neutralização do ácido bórico obtivemos um valor de $-10,21 \pm 0,05$ kcal/mol que concorda com os dados da literatura²⁴. Convém salientar as vantagens do uso do calorímetro nas titulações de neutralização, especialmente para ácidos fracos, cujo ponto final é difícil de ser obtido, principalmente pelo método potenciométrico.

Os valores para a entalpia de neutralização obtidos no presente trabalho estão bastante próximos dos valores a diluição infinita em se considerando que as entalpias de diluição são desprezíveis e ainda que as soluções ácidas utilizadas são bastante diluídas.

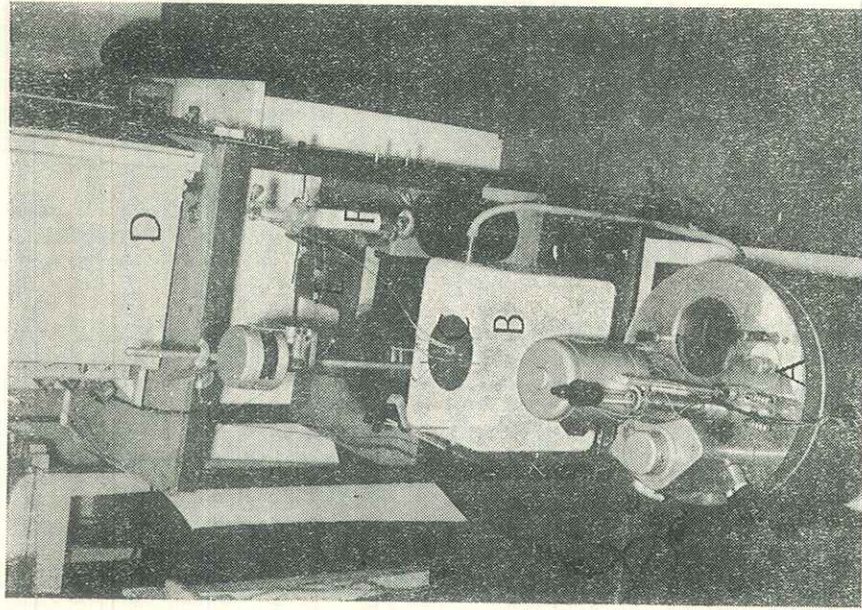


Figura 1 — Calorímetro e acessórios: a) pré-termóstato; b) termóstato; c) célula de reação; d) registrador; e) amperímetro; f) bureta de pistão.

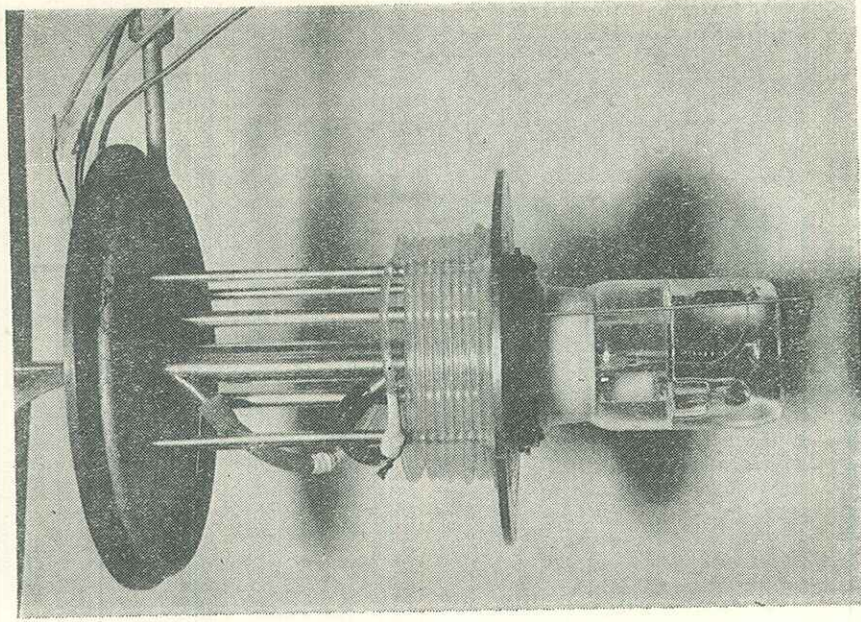


Figura 2 — Célula de reação.

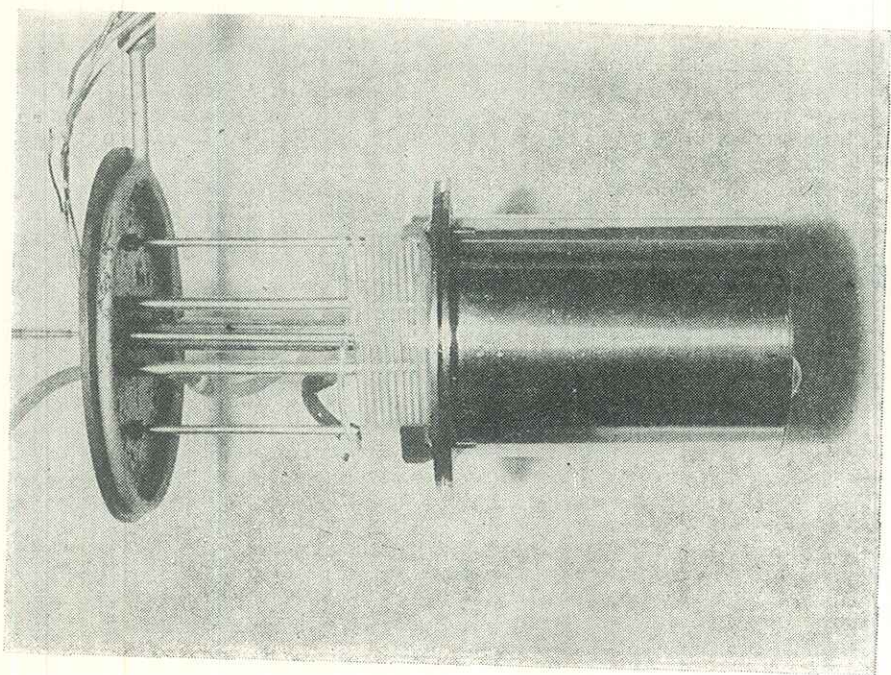


Figura 3 — Célula de reação montada para imersão no termostato.

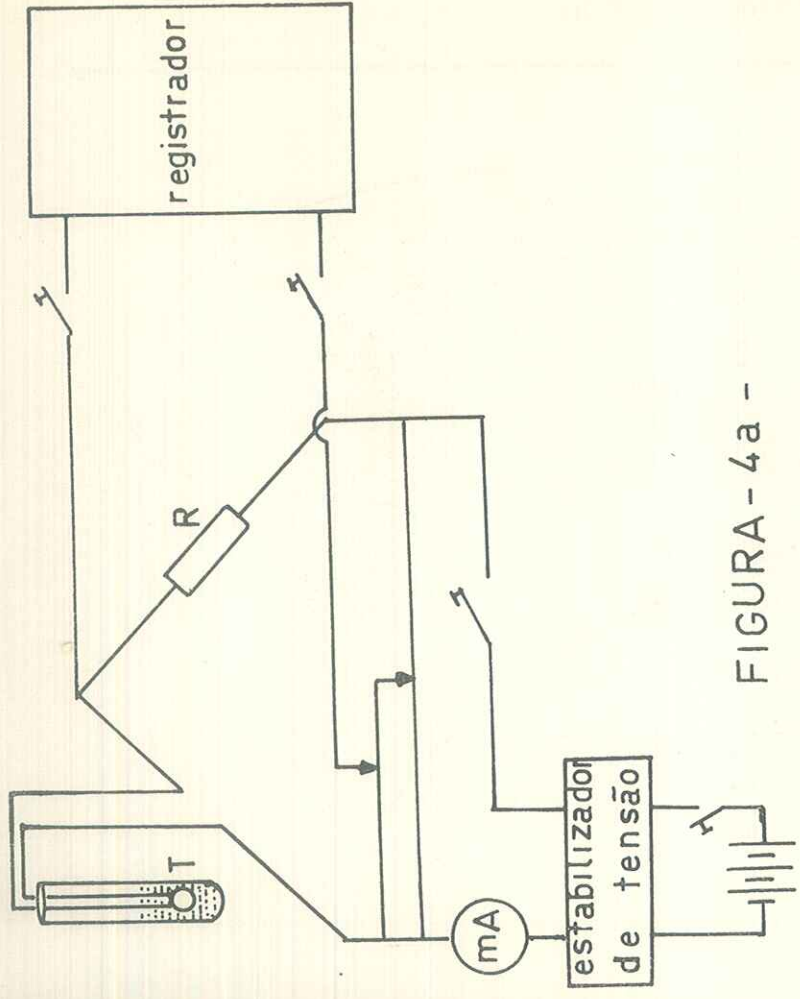


FIGURA - 4a -

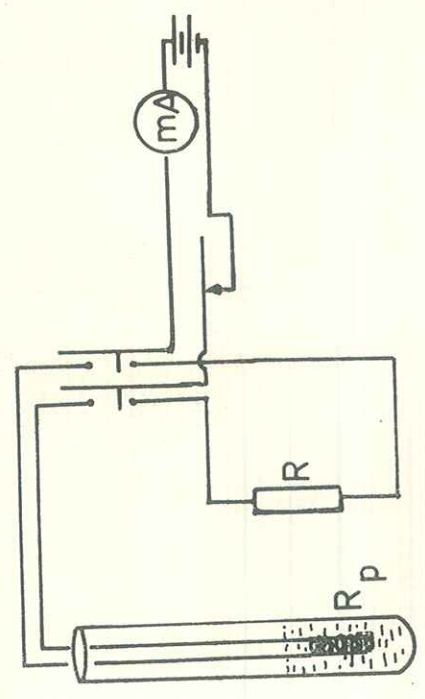


FIGURA - 4b -

Figura 4 — Esquema geral do circuito do calorímetro.
a) circuito do calorímetro e b) circuito de calibração.

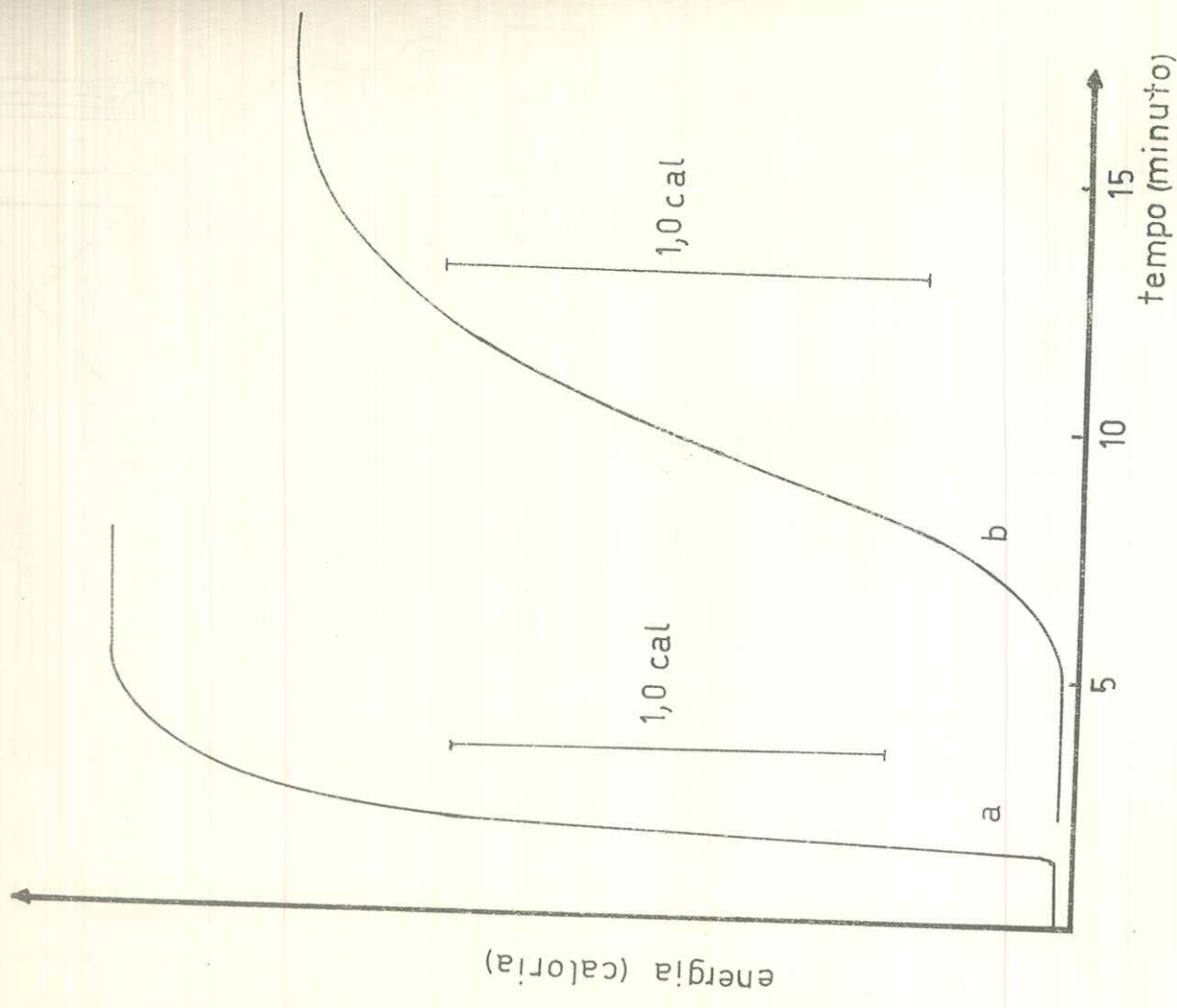


Figura 5 — Curvas entalpiométricas: a) ácido clorídrico e b) ácido bórico

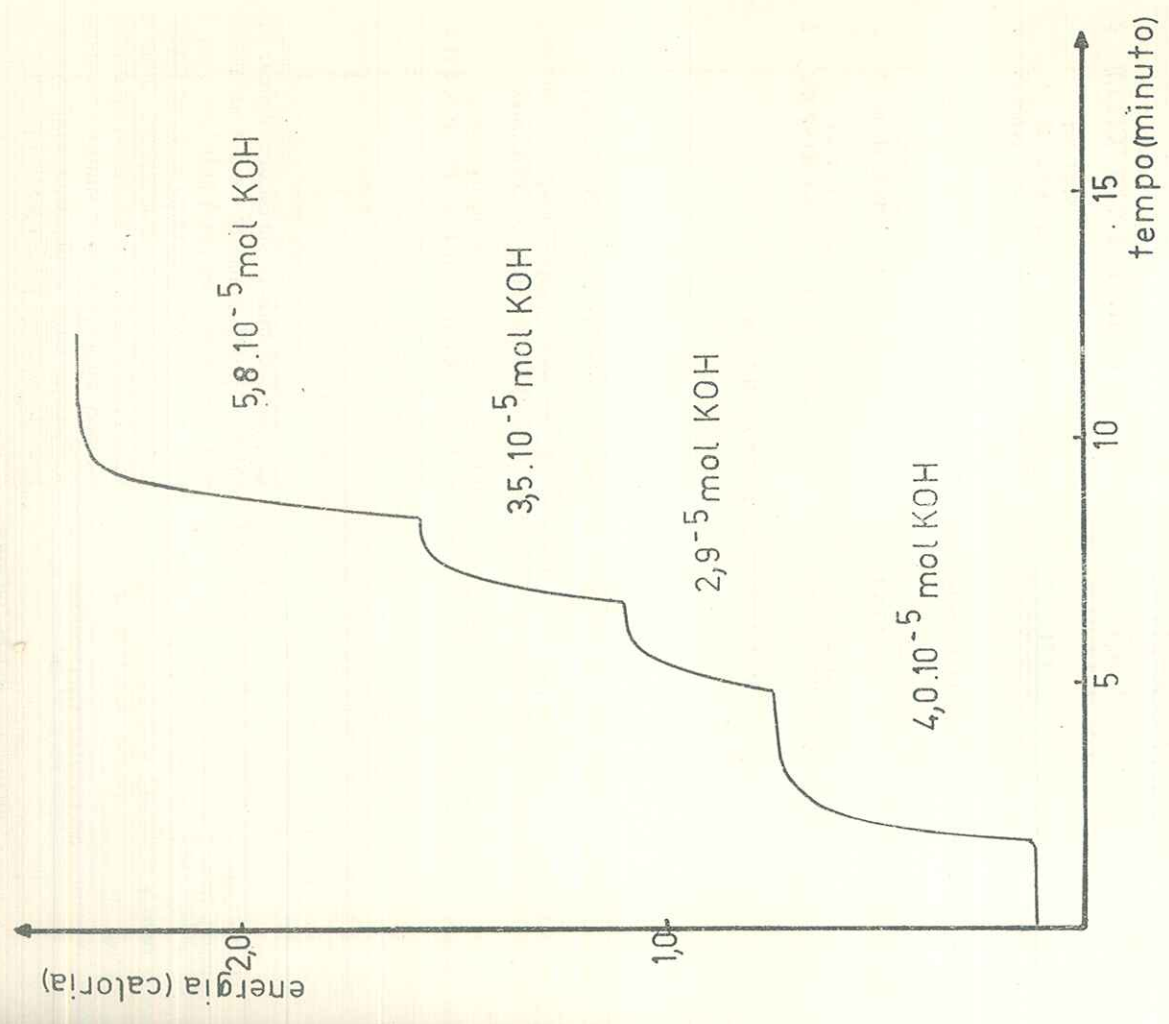


Figura 6 — Curva entalpiométrica de neutralização do ácido clorídrico em várias etapas. O número que acompanha cada etapa da curva entalpiométrica corresponde ao número de moles de KOH.

CILENSE, M. & BENEDETTI, A. V. — Construção de um calorímetro para o estudo de propriedades termodinâmicas de soluções. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 5:39-49, 1980.

4. CONCLUSÃO

O calorímetro aqui descrito, apesar de ter sido construído com elementos bastante comuns comercialmente, como é o caso do termistor, conduziu a resultados bastante satisfatórios. Verifica-se também, dadas as suas características de precisão e exatidão, que pode ser usado para fins analíticos e para determinação de calores de reação confiáveis, o que possibilitará estudos termodinâmicos de complexos em solução, já em andamento.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos Profs. Drs. Manuel Molina Ortega e Cristo B. Melios pelo incentivo e sugestões e ao Prof. Dr. Celso Augusto Fessel Graner pela ajuda no preparo e padronização das soluções.

CILENSE, M. & BENEDETTI, A. V. — Construction of a calorimeter to obtain thermodynamic properties of solutions. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 5:39-49, 1980.

ABSTRACT: The neutralization enthalpies of hydrochloric and boric acids, measured at $25.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$, were -13.40 ± 0.05 and -10.21 ± 0.05 kcal/mol respectively.

UNITERMS: Calorimeter calorimetry in solution, enthalpic titulation and heat of neutralization.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARMSTRONG, G. T., *J. chem. educ.*, 1964, 41, 279.
2. ZENCHELSKY, S. T., *Anal. chem.*, 1960, 32, 289.
3. JORDAN, J., GRIME, J. K. & WYNGH, D. H., *Anal. chem.* 1976, 48, 427.
4. STERN, M. J.; WITHNELL, R. & RAFFA, R. J., *Anal. chem.*, 1966, 38, 1275.
5. KELLY, H. J. & HUME, D. N., *Anal. chem.*, 1964, 36, 543.
6. WENDLANT, W. W., *Thermal Methods of Analysis*, Interscience Publishers, New York, 1964, p. 271-296.
7. ENSOR, D.; KULLBERG, L. & CHOPPIN, G., *Anal. chem.*, 1977, 49, 1878.
8. BOUCHER, E. A., *J. chem. Educ.* 1967, 44, 935.
9. EVERSON, W. L., *Anal. Chem.*, 1967, 39, 1894.
10. HARRUFF, R. & KIMBALL, C. *Anal. Chem.*, 1970, 42, 73.
11. JOHANSSON, S., *Ark kemi*, 1965, 24, 189.
12. SCHLYTER, K. & SILLEN, L. G., *Acta chem., scand.*, 1959, 13, 385.
13. GERDING, P., LEDEN, I. & SUNNER, S., *Acta chem. scand.*, 1963, 17, 2190.
14. NAKANISHI, M. & FUJIEDA, S., *Anal. Chem.*, 1972, 44, 574.
15. OLIVEIRA, W. A. *Quim nova*, 1978, 1, 5.

16. VOGEL, A. I., *A text book of quantitative Inorganic Analysis*, Lowe & Brydone, London, 1961, p. 233.

17. RICHARDS, T. W & ROWE, A. W., *J. Am. chem. Soc.*, 1922, 44, 684.

18. RICHARDS, T. & HALL, L. P., *J. Am. chem. Soc.* 1929, 51, 731.

19. GELLESPIE, L. J., LAMBERT, R. H. & GIBSON, J. A., *J. Am. chem. Soc.*, 1930, 52, 3806.

20. PITZER, K. S., *J. Am. chem. Soc.* 1937, 59, 2365.

21. BENDER, P. & BIERMANN, W. J., *J. Am. chem. Soc.*, 1952, 74, 322.

22. VANDERZEE, C. E. & SWANSON, J. A., *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 2608.

23. PAPEE, H. M.; CANADY, W. J. & LAIDLER, K. J., *Can. J. Chem.*, 1956, 34, 1677.

24. JORDAN, J. *J. chem. Educ.*, 1963, 40.

25. EVERET, D. H. & WYNN-JONES, W. F. K., *Trans. Faraday Soc.* 1939, 35, 1380.

26. HARNED, H. S. & ROBINSON, R. A., *Trans. Faraday Soc.*, 1940, 36, 973.

Recebido em 2-6-80