

DETERMINAÇÃO APROXIMADA DA ENTALPIA DE REAÇÃO POR MEIO DA ÁREA E DO AJUSTE DA CURVA DE RESFRIAMENTO – versão 1 - 2019

Augusto Neiva

Uma curva experimental ΔT vs tempo (onde $\Delta T = T_{\text{gesso}} - T_{\text{externa}}$) de uma reação de hidratação de gesso é apresentada na Figura 1. A curva apresenta um máximo, que ocorre antes do término da reação (ele corresponde ao momento em que o ganho de temperatura devido à exotermicidade da reação é exatamente compensado pela perda de calor para o ambiente). Após o término da reação, a curva adquire um comportamento de decrescimento exponencial, característico dos processos de resfriamento. No trecho entre 70 e 200 minutos, por exemplo, obtém-se um bom ajuste exponencial, com $R^2 = 0,999932$:

$$\Delta T = 23,55 e^{-0,01339 t} \quad [1]$$

Para generalizar, vamos chamar as constantes de α e β :

$$\Delta T = \alpha e^{\beta t} \quad [2]$$

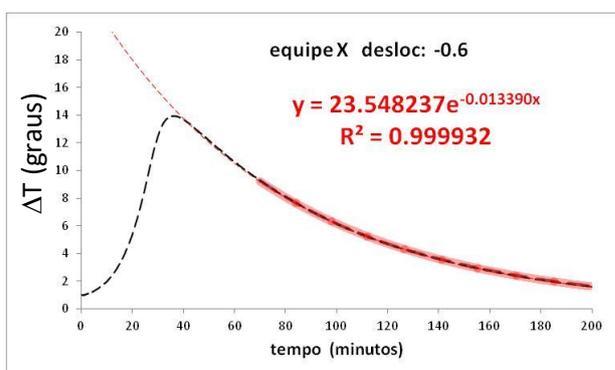


Figura 1 - ΔT vs tempo de uma reação de hidratação de gesso. O ajuste indicado corresponde à curva vermelha grossa (região de resfriamento). A curva tracejada vermelha corresponde à extrapolação da equação do ajuste.

Como o sistema retorna à sua temperatura inicial, podemos considerar que todo o calor gerado pela reação é fornecido ao ambiente. A taxa de perda de calor (ou seja, a perda de calor por unidade de tempo) depende de duas coisas: a) das características do recipiente onde ocorre a reação (isolamento térmico, tamanho, agitação do ar no lado externo, etc), e b) da diferença de temperatura entre o gesso e o ambiente externo. As características do equipamento não variam durante a experiência, mas a diferença de temperatura, obviamente, é diferente a cada momento, como mostra a Figura 1.

No trecho da curva em que a reação está ocorrendo (ou seja, do início até um pouco depois do máximo de temperatura), não conseguimos determinar diretamente, a partir da curva, a taxa de perda de calor. Entretanto, no trecho correspondente apenas ao resfriamento a taxa pode ser obtida a cada ponto, pois neste trecho ela está relacionada com a derivada da curva. Assim, podemos obter a taxa em função da diferença de temperatura (ΔT). Esta relação também valerá para o trecho inicial¹.

¹ No trecho inicial, a perda térmica é semelhante à do trecho final, e depende apenas de ΔT . Ela não pode ser estimada a partir da curva porque nesta etapa ocorrem dois fenômenos, que se contrapõem: o aquecimento do sistema devido à reação, e a perda térmica para as vizinhanças. No trecho final, ocorre apenas a perda térmica, e, por este motivo, ela pode ser estimada a partir da curva.

A taxa de perda de calor será expressa como calor/tempo (J/minuto, por exemplo). Como ela é função da diferença de temperatura ΔT , podemos aplicar esta função ao ΔT da Figura 1, obtendo um gráfico taxa vs tempo (Figura 2). A área sob a curva será dada por taxa \cdot tempo, ou seja calor/tempo \cdot tempo, ou seja, calor cedido ao ambiente.

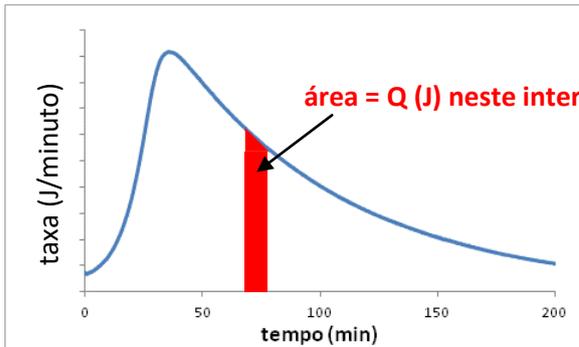


Figura 2 – Esboço da variação da taxa de perda de calor em função do tempo, a partir da Figura 1. Os valores da taxa não estão indicados numericamente porque não sabemos ainda qual é a relação entre taxa e ΔT .

Determinando a relação entre a taxa e ΔT

A derivada da curva $\Delta T = 23,55 e^{-0,01339 t}$ em função do tempo é dada por:

$$d(\Delta T)/dt = (-0,01339 \cdot 23,55) e^{-0,01339 t} = -0,3153 e^{-0,01339 t} \quad [3]$$

Da função [1], obtemos:

$$-0,01339 t = \ln (\Delta T/23,55) \quad [4]$$

Assim, de [3] e [4], a derivada $d(\Delta T)/dt$ pode ser obtida em função de ΔT :

$$d(\Delta T)/dt = -0,3153 e^{\ln (\Delta T/23,55)} = (-0,3153/23,55) \Delta T = -0,01339 \Delta T \quad [5]$$

Ou, utilizando a notação genérica da equação [2]:

$$d(\Delta T)/dt = \beta \Delta T \quad [6]$$

Como esperado, a derivada cresce, em módulo, com ΔT : quanto maior ΔT , maior a diminuição de temperatura por unidade de tempo. E este comportamento é linear. Nas Figuras 3 e 4, mostramos esta derivada em função do tempo e de ΔT , respectivamente.

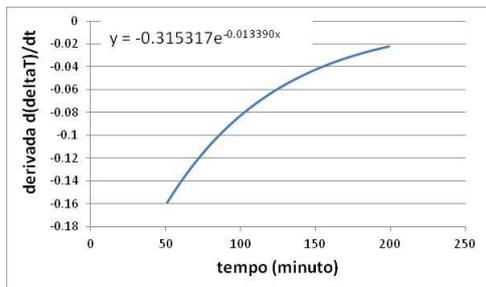


Figura 3 – Derivada em função do tempo

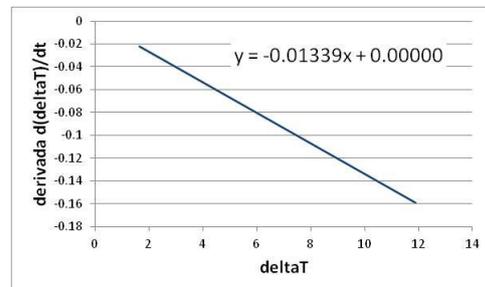


Figura 4 – Derivada em função de ΔT

Mas a relação entre o calor cedido e a variação de temperatura ΔT é dada pela capacidade calorífica do sistema:

$$\text{calor} = m C_p \Delta T \quad (J) \quad [7]$$

onde m e C_p são, respectivamente, a massa e a capacidade calorífica específica ($J \text{ grau}^{-1} \text{ g}^{-1}$), sob pressão constante, da mistura reacional.

Assim, a taxa de perda de calor pode ser dada por:

$$\text{taxa} = \text{calor} / \text{tempo} = m C_p \Delta T / t \quad [8]$$

Expressando [8] como um diferencial, temos:

$$d(\Delta T)/dt = \text{taxa} / (m C_p) \quad [9]$$

De [6] e [9]:

$$\beta \Delta T = \text{taxa} / (m C_p) \quad \text{ou} \quad \boxed{\text{taxa} = \beta m C_p \Delta T \text{ (J/min)}} \quad [10]$$

Vemos então que, no momento, o único valor que nos interessa do ajuste da curva de resfriamento (equação [2]) é o β . Embora o conceito de derivada tenha sido importante neste desenvolvimento, não é necessário calculá-la ou traçá-la.²

Determinando a entalpia de reação

Para obtermos numericamente um gráfico semelhante ao esboçado na Figura 2, devemos multiplicar cada valor de ΔT da Figura 1 por $\beta \cdot m \cdot C_p$ (lembrando-se que o C_p da mistura reacional pode mudar ao longo do processo). A área sob a curva corresponderá ao calor cedido ao ambiente, pois, para cada intervalo de tempo Δt , o calor é dado por:

$$Q_{\text{intervalo}} = \text{taxa} \cdot \Delta t = \beta m C_p (\Delta T) \Delta t \quad (\text{J}) \quad [11]$$

Assim,

$$Q_{\text{total}} = \sum Q_{\text{intervalo}} \quad (\text{J}) \quad [12]$$

Na Figura 5, apresentamos um exemplo numérico de curva semelhante à da Figura 2, supondo um valor constante de $m C_p = 245 \text{ J/K}$ (vide comentário mais adiante) e $\beta = -0,01339 \text{ min}^{-1}$. A área sob a curva resultou em $Q_{\text{total}} = -4085 \text{ J}$.

Se fizermos a hipótese de que o C_p da mistura reacional não varie ao longo do processo, o produto $\beta \cdot m \cdot C_p$ será uma constante. Neste caso, não será necessário construir a curva taxa vs tempo (Figura 5) para obter o valor do calor total cedido. Bastará fazer a somatória de ΔT ao longo do tempo e multiplicar o resultado numérico por $\beta \cdot m \cdot C_p \cdot \Delta t$, onde Δt é o intervalo de tempo entre cada duas medidas.

$$Q_{\text{total}} = \beta \cdot m \cdot C_p \cdot \Delta t \cdot \sum \Delta T_{\text{intervalo}} \quad (\text{J}) \quad [13]$$

² Embora neste momento utilizemos apenas o β , poderemos utilizar a equação geral [2] para fazer uma extrapolação da curva de resfriamento até um tempo bem longo, no qual o gesso praticamente alcance a temperatura ambiente. Usualmente, utilizar a extrapolação evita os problemas de se utilizarem dados reais para este trecho final. Um destes problemas é a possibilidade de surgirem valores negativos de ΔT devido a diferenças de calibração dos sensores e oscilações dos valores medidos.

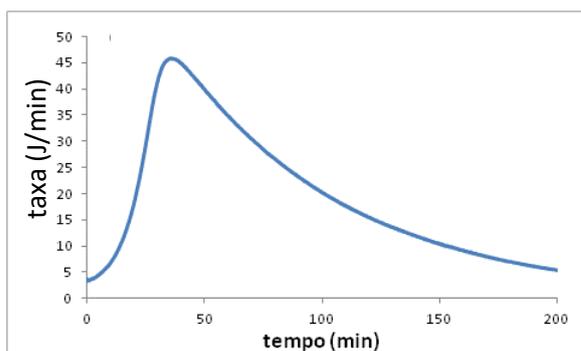


Figura 5 – Taxa de perda de calor em função do tempo

Como o sistema retornou à sua temperatura inicial, a entalpia perdida ($=Q_{\text{total}}$) é igual à entalpia gerada na reação. Portanto:

$$\Delta H_{\text{total reação}} = Q_{\text{total}} = -4085 \text{ J} \quad (\text{para a massa utilizada})$$

Com isso, podemos obter a entalpia específica de reação:

$$\Delta H_{\text{reação por massa}} = \Delta H_{\text{total reação}} / m_{\text{gesso}} = -4085 / 56 = -73 \text{ J/g}$$

Determinando a temperatura adiabática de hidratação

Na Figura 1, observa-se que o $\Delta T_{\text{máximo}}$ experimental foi da ordem de 14 graus.

Podemos estimar o ΔT que seria atingido caso a reação ocorresse de forma adiabática.

$$\Delta T_{\text{adiabático}} = -\Delta H / m C_p = 4085 / 245 = 16,7 \text{ graus.}$$

Comentários adicionais

Primeiro comentário: utilizando o termo “graus”

Estamos utilizando o termo impreciso “graus” em lugar de Celsius ou Kelvin porque, para um ΔT , obviamente é indiferente utilizarmos Celsius ou Kelvin.

Segundo comentário: de onde tiramos o valor $m \cdot C_p = 245 \text{ J/K}$

O experimento descrito na Figura 1 correspondeu à reação de 56g de gesso com 44g de água. Assumimos para o gesso $C_p = 1,09 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, e para a água $C_p = 4,187 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, e somamos os dois valores de $m \cdot C_p$.

Terceiro comentário: efeito das pequenas diferenças de calibração entre os sensores

Os sensores utilizados apresentam pequenas diferenças de calibração, que afetam o valor de ΔT na Figura 1, e podem ter um grande efeito na qualidade do ajuste. Podemos estimar a diferença de calibração incluindo no cálculo um valor hipotético. Assim, em lugar de criarmos no excel simplesmente uma coluna $\Delta T = T_{\text{gesso}} - T_{\text{ambiente}}$, acrescentamos uma constante de correção:

$$\Delta T = T_{\text{gesso}} - T_{\text{ambiente}} + \text{constante de correção}$$

Se colocarmos esta constante na célula J1, as fórmulas da coluna ΔT nas linhas 10 e 11 (por exemplo) seriam:

$$E10 = D10 - C10 + \$J\$1 \quad \text{e} \quad E11 = D11 - C11 + \$J\$1$$

onde E, D e C são as colunas de ΔT , T_{gesso} e T_{ambiente} , respectivamente.

Ao inserirmos diferentes valores na célula J1 (por exemplo 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,0; -0,1; -0,2; etc) verificaremos um efeito sobre a qualidade do ajuste (expresso pelo R^2). No caso da Figura 1, o melhor ajuste foi encontrado para uma correção de -0,6 graus.

Este valor obtido de correção deve ser aplicado também posteriormente, na determinação da área sob a curva para o cálculo do calor total cedido ao ambiente.