

Calorímetro didático

J. H. Vuolo e C. H. Furukawa

Instituto de Física, Universidade de São Paulo

Caixa Postal 66318, CEP 05389-970, São Paulo, SP, Brasil

Trabalho recebido em 26 de Outubro de 1993

Resumo

Este artigo descreve a construção e os resultados experimentais obtidos para um calorímetro didático, construído a partir da ampola de uma garrafa térmica de aço inoxidável. O calor específico da água pode ser obtido com acurácia melhor que 1,5% a partir de medidas elétricas. Resultados para calor específico e condutividade térmica para o cobre também são apresentados. O calorímetro é um protótipo para 20 calorímetros construídos nos Laboratórios Didáticos do IFUSP, para experiências didáticas na disciplina Física Experimental 2. Os mecanismos de perdas de calor são analisados, sendo apresentados os resultados de algumas estimativas, que são comparadas com o coeficiente total de transporte de calor obtido experimentalmente. Algumas outras experiências são sugeridas.

I. Introdução

Calorímetros didáticos construídos com recipientes e isolantes comuns, geralmente não apresentam boa acurácia devido à isolamento térmica ruim, além de capacidade térmica relativamente alta. Assim, uma ampola de garrafa térmica é uma excelente opção para resolver este problema. A garrafa térmica de vidro apresenta o grande inconveniente de fragilidade. A garrafa térmica de inox praticamente elimina este conveniente, embora tenha um custo aproximadamente 5 vezes maior. Uma outra vantagem da garrafa de inox é o gargalo um pouco mais largo, permitindo maior acesso para termômetro, agitador, resistência de aquecimento e condutor térmico.

II. Descrição do calorímetro

Um desenho esquemático da garrafa de aço inox é mostrado na Figura 1. O bocal de plástico e borracha de vedação do gargalo de inox não são mostrados em detalhes na figura, mas foram mantidos no calorímetro. Este bocal contribui significativamente para isolamento térmico, pois a parede interna do gargalo de inox tem uma condutância térmica relativamente alta. O suporte de plástico na parte inferior também foi mantido.

A tampa do calorímetro é também mostrada na Figura 1, tendo sido construída de PVC e furos adequados para termômetro, agitador, resistência elétrica e condutor térmico. Estes componentes são descritos a seguir. O PVC foi escolhido porque tem a menor condutividade térmica entre os plásticos comerciais maciços. O condutor térmico, só é usado para medida de condutividade, sendo substituído por uma tampa de PVC com

anel de borracha nas demais experiências.

O termômetro de mercúrio foi construído especialmente pela firma Apolo (São Paulo), tendo escala de -10°C a 110°C e 20 cm de haste antes do início da escala. A menor divisão da escala é 1°C . Comparado com outros termômetros mais acurados e precisos, foi constatado erro de até $1,3^{\circ}\text{C}$, para temperaturas em torno de 90°C . Para temperaturas de 20 a 50°C , observou-se que a acurácia é melhor que $0,5^{\circ}\text{C}$. Entretanto, no caso de diferenças de temperaturas próximas, o erro é menor e se confunde com o erro de leitura. Os resultados apresentados neste trabalho não foram corrigidos para tais erros, uma vez que o objetivo é reproduzir resultados que seriam obtidos numa experiência didática realizada por alunos com o equipamento disponível.

O agitador foi construído a partir de um disco de fibra de vidro de circuito impresso com cobre nas duas faces. O disco tem 30 mm de diâmetro e um pequeno furo no centro, por onde passa uma haste de 3 mm de largura, do mesmo material. A haste é soldada nas duas faces do disco. Na parte superior, a haste passa dentro de um tubo de nylon de diâmetro externo de 1/4 de polegada, com cola epoxi vedando as extremidades do tubo.

A resistência de aquecimento foi construída a partir de um resistor comum de fio de $22\ \Omega \times 10\ \text{W}$, montado dentro de um tubo de cobre de 7 mm de diâmetro interno e 8 cm de comprimento. O resistor entra justo no tubo de cobre, sendo o espaço entre ambos preenchido com pasta térmica comercial, injetada sob pressão. A extremidade inferior do resistor é soldada ao tubo de cobre, de forma a constituir vedação. Duas hastes de latão

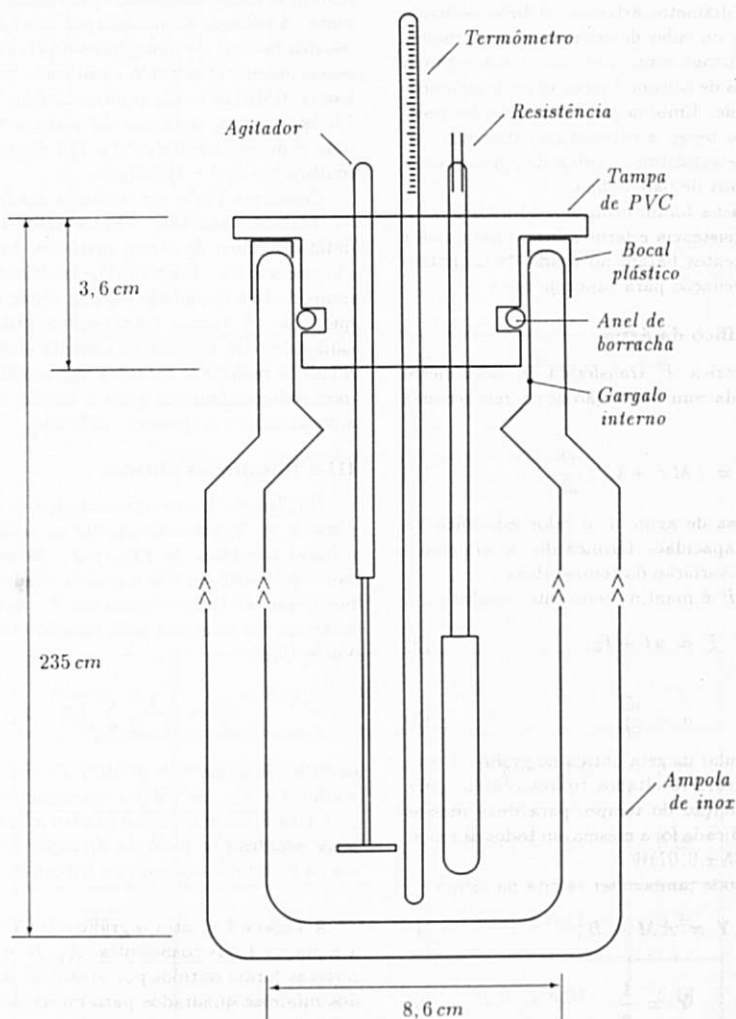


Figura 1: Desenho esquemático do calorímetro construído a partir de uma garrafa térmica de aço inoxidável.

com 1,6 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento servem como condutores elétricos de resistência desprezível ($\approx 11 \text{ m}\Omega$) e ajudam dar resistência mecânica às ligações. A razão da condutividade elétrica para a condutividade térmica é maior para o latão em relação ao cobre. Assim, o latão é mais favorável que o cobre para esta ligação. As hastes passam dentro de um tubo de nylon de 6,5 mm diâmetro externo. O tubo de nylon é montado dentro do tubo de cobre com uma manga de borracha de silicone como vedação. Uma segunda manga de borracha de silicone é montada externamente com cola de silicone. Embora este arranjo tenha resistido bem a vários testes e experiências descritas, no futuro, pretende-se substituir os tubos de nylon e cobre por um tubo de inox de parede fina.

Anéis de borracha foram utilizados como limitadores no agitador, resistência e termômetro para impedir que estes componentes batam no fundo da ampola e funcionam como vedação para vapor de água.

III. Calor específico da água

A potência elétrica P transferida ao calorímetro pode ser identificada com a variação de energia térmica do mesmo:

$$P = (Mc + C_c) \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

onde M é a massa de água, c o calor específico da mesma, C_c é a capacidade térmica do calorímetro e dT/dt é a taxa de variação da temperatura.

Se a potência P é mantida constante, resulta

$$T = at + T_0, \quad (2)$$

onde

$$a = \frac{dT}{dt} \quad (3)$$

é o coeficiente angular da reta obtida no gráfico $T \times t$.

A Figura 2 mostra resultados típicos obtidos para temperatura em função do tempo, para duas massas M . A potência aplicada foi a mesma em todos os casos, igual a $P = (22,45 \pm 0,07) \text{ W}$.

A Equação 1 pode também ser escrita na forma

$$Y = AM + B, \quad (4)$$

onde

$$Y = \frac{1}{a} \quad (5)$$

e as constantes são

$$A = \frac{c}{P} \quad \text{e} \quad B = \frac{C_c}{P}. \quad (6)$$

Assim, se as medidas são repetidas para diferentes valores da massa M , a relação entre Y e M deve ser linear, sendo que os coeficientes A e B permitem obter o calor específico da água (c) e a capacidade térmica do calorímetro (C_c).

III.1 Medida da potência

Para alimentar a resistência de aquecimento foi utilizada uma fonte regulada ajustável até 30 V e 2 A. A tensão elétrica aplicada ao resistor foi medida com multímetro digital de 3 e 1/2 dígitos e aferida com um de 4 e 1/2 dígitos. Pequenos ajustes na fonte de alimentação foram necessários para manter a tensão e corrente. A corrente foi medida por meio da tensão em um resistor (shunt) de manganina de $(1,0284 \pm 0,0010) \Omega$, especialmente construído e calibrado com medidor Tektronix DM5120 e um multímetro de 4 e 1/2 dígitos. Na experiência, a tensão no resistor também foi medida com multímetro de 3 e 1/2 dígitos e aferida com multímetro de 4 e 1/2 dígitos.

Conforme pode ser visto, a medida de potência foi bastante acurada. Entretanto, em experiências didáticas, além de serem inviáveis, tais cuidados não são necessários. Bastam dois multímetros digitais comuns de boa qualidade para se obter acurácia melhor que 1%. A grande vantagem de utilizar um resistor calibrado para medida da corrente elétrica é a possibilidade de realizar as medidas com um único multímetro, usado alternadamente para a tensão na resistência de aquecimento e no resistor calibrado.

III.2 Resultados obtidos

Na Tabela 1 são apresentados os valores obtidos para a e b , respectivamente os coeficientes angular e linear das retas da Figura 2. As retas foram ajustadas pelo método dos mínimos quadrados, admitindo incertezas estatísticas iguais em T . Após o ajuste, esta incerteza foi estimada pela relação (ver, por exemplo, Vuolo 1992)

$$\sigma_T^2 = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (T_i - T_{aj})^2, \quad (7)$$

onde n é o número de pontos, T_i são as temperaturas medidas e T_{aj} os valores correspondentes calculados pela reta ajustada. Como mostra a Tabela 1, as incertezas obtidas por meio da Equação 7 estão de acordo com a incerteza esperada na leitura do termômetro.

A Figura 3 mostra o gráfico de $Y \times M$, conforme a Equação 4. Os coeficientes A , B e respectivas incertezas foram obtidos por ajuste de reta pelo método dos mínimos quadrados para incertezas diferentes, resultando

$$A = (0,1867 \pm 0,0023) \frac{\text{s}}{\text{gK}} \quad (8)$$

e

$$B = (5,6 \pm 1,3) \frac{\text{s}}{\text{K}}. \quad (9)$$

Utilizando as relações (6), obtém-se o calor específico da água,

$$c = (4,191 \pm 0,053) \frac{\text{J}}{\text{gK}} \quad (10)$$

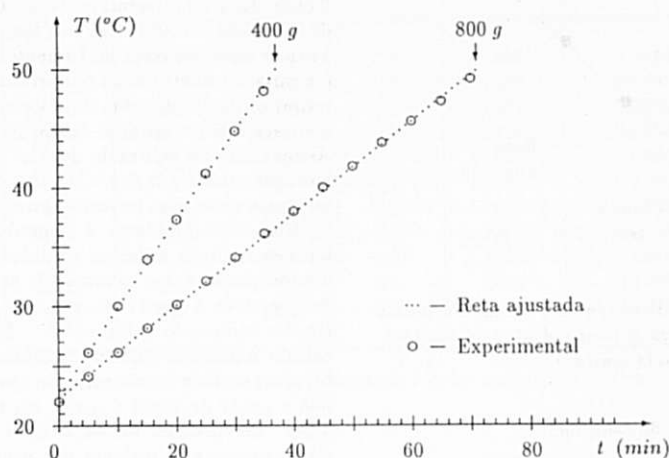


Figura 2: Temperatura em função do tempo.

Massa (g)	$(a \pm \sigma_a) \text{ (K/min)}$	$(b \pm \sigma_b) \text{ (K)}$	σ_T
400	$0,747 \pm 0,008$	$22,36 \pm 0,16$	0,26
500	$0,6065 \pm 0,0020$	$21,97 \pm 0,05$	0,09
600	$0,5124 \pm 0,0039$	$22,27 \pm 0,11$	0,20
700	$0,4364 \pm 0,0021$	$22,20 \pm 0,08$	0,14
800	$0,3891 \pm 0,0022$	$22,28 \pm 0,09$	0,18

Tabela 1: Resultados obtidos dos ajustes de reta da Figura 2.

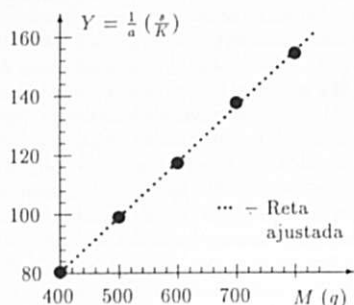


Figura 3: Gráfico de $Y = 1/a$ em função da massa M . Além dos 5 pontos correspondentes às medidas, também é mostrada a reta ajustada

e a capacidade térmica do calorímetro,

$$C_c = (126 \pm 29) \frac{J}{K} \quad (11)$$

As incertezas foram obtidas pela fórmulas usuais de propagação de incertezas a partir das incertezas σ_A no coeficiente A e σ_P na potência elétrica P .

A incerteza calculada para o calor específico é de 1,3%. Esta incerteza se deve essencialmente a erros estatísticos das leituras e da graduação do termômetro. Isto mostra que os cuidados que foram tomados nesta experiência para medida da potência elétrica não são muito essenciais. Se a incerteza na potência elétrica fosse 1%, a acurácia no resultado ainda seria de 1,6%. Assim, resultados com acurácia melhor que 2% poderão ser obtidos, mesmo sem cuidados excepcionais com a medida da potência elétrica.

Conforme pode ser observado, a capacidade térmica do calorímetro é relativamente baixa, equivalendo a aproximadamente 30 g de água. Assim, o calorímetro poderia também ser utilizado numa experiência didática mais rudimentar, na qual a capacidade térmica do calorímetro seja desprezada. Com cerca de 800 g de água no calorímetro, isto introduziria um erro de 4% no resultado para o calor específico da água.

Embora tenham sido feitas medidas para várias massas de água, deve ser observado que apenas duas são suficientes para obter c e C_c , em experiências didáticas comuns, realizadas por alunos.

IV. Calor específico do cobre

O calor específico do cobre foi obtido utilizando um cilindro de cobre de 1 polegada de diâmetro e massa $m_{cu} = 332,5$ g, com calorímetro contendo inicialmente 312,3 g de água. O cilindro, resfriado em água com gelo

à temperatura T_{cu} , era rapidamente colocado dentro do calorímetro.

Os resultados das medidas são mostrados na Tabela 2 onde T_{ai} é a temperatura da água antes da operação de se colocar o cobre e T_f é a temperatura final após agitar a água por cerca de 1 minuto. Na Tabela 2, ΔT é a variação observada na temperatura, na operação de retirar o cilindro de cobre do calorímetro. Foi admitido que esta mesma variação ocorre na operação inversa. Assim, ΔT foi subtraído de T_{ai} . O erro em ΔT é bastante grande ($\approx 0,1^\circ\text{C}$), mas deve ser observado que trata-se de uma pequena correção.

Um outro problema é a perda de água do calorímetro. Após todas as medidas, observou-se uma diminuição de 4,1 g na massa de água do calorímetro. Isto se deve a perda de vapor e de líquido ao retirar a tampa do calorímetro. Em cada etapa de cálculo, a massa de água no calorímetro foi reduzida de (4,1/11) g. Esta é uma correção aproximada, uma vez que a perda de vapor é maior em temperaturas mais altas. De qualquer forma, o mais importante é que esta correção seja incluída nas medidas finais. Caso contrário, haveria erro aproximado de 1% nessas medidas.

Na capacidade térmica total do calorímetro foi incluída a capacidade térmica do calorímetro obtida antes ($C_c = 126 \text{ J/K}$). Entretanto, para o calor específico da água foi utilizado $c = 1,000 \text{ cal/gK}$, valor com erro menor que 0,3% para as temperaturas consideradas (Koshin 1968).

A capacidade térmica total do calorímetro é dada por

$$C_t = C_c + M c, \quad (12)$$

onde M é a massa de água corrigida, conforme explicado.

Assim, o calor específico do cobre é dado por

$$c_{cu} = \frac{C_t (T_{ai} - \Delta T - T_f)}{m_{cu} (T_f - T_{cu})} \quad (13)$$

O resultado final foi obtido considerando a média simples dos resultados,

$$c_{cu} = (0,0946 \pm 0,0024) \frac{\text{Cal}}{\text{gK}} \quad (14)$$

A incerteza no resultado acima foi obtida pela relação,

$$\sigma = \sqrt{\sigma_m^2 + \sigma_c^2}, \quad (15)$$

onde $\sigma_m = 0,0015 \text{ Cal/gK}$ é o desvio padrão para o valor médio e $\sigma_c = 0,0019 \text{ Cal/gK}$ é a incerteza que resultaria em c_{cu} , por propagação de erros, a partir da incerteza na capacidade térmica total do calorímetro.

O valor tabelado (Edwards 1979, Weast 1976, Koshkin 1968) para o calor específico do cobre é $0,0921 \text{ Cal/gK}$.

Conforme pode ser visto, a incerteza padrão no resultado final das 11 medidas é 2,5%, enquanto que,

T_{ai} (°C)	T_{cu} (°C)	T_f (°C)	ΔT (°C)	C_t (J/K)	c_{cu} (Cal/gK)
79,8	0,1	72,5	0,4	1430	0,0980
72,0	0,1	65,4	0,3	1428	0,0991
65,0	0,1	59,2	0,3	1427	0,0955
58,8	0,1	53,6	0,3	1425	0,0958
53,3	0,1	48,8	0,2	1424	0,0904
48,5	0,1	44,1	0,1	1422	0,1000
43,9	0,1	40,3	0,1	1421	0,0890
40,2	0,1	36,8	0,1	1419	0,0918
36,7	0,1	33,6	0,1	1417	0,0913
33,5	0,1	30,4	0,1	1416	0,1009
30,3	0,1	27,9	0,0	1414	0,0878

Tabela 2: Medidas para determinar o calor específico do cobre.

o desvio padrão das medidas (Tabela 2) é $\sigma = 0,0049 \text{ Cal/gK}$ (5,2%). Combinando com a incerteza na capacidade térmica do calorímetro, isto representa uma incerteza de aproximadamente 6% no resultado. Portanto, o calor específico do cobre também pode ser obtido a partir de medida única, mas a acurácia do resultado fica prejudicada. Outra desvantagem de realizar uma única medida é a maior dificuldade de estimar a incerteza estatística.

V. Condutividade térmica do cobre

Uma haste cilíndrica de cobre de 1,27 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento foi montada passando pelo fundo de uma caixa retangular de alumínio, por meio de uma pequena flange de PVC. A haste passa pela tampa do calorímetro e a flange de PVC apoia-se perfeitamente sobre a tampa. Na parte inferior, abaixo da tampa, a haste foi isolada termicamente com uma mangueira de silicone e um tubo de PVC. A isolação tem um comprimento total de 16 cm. Assim, 2 cm da haste de cobre ficam em contacto com o gelo fundente e, na outra extremidade, 2 cm ficam em contacto com a água do calorímetro. A caixa retangular foi escolhida porque, passando a haste pelo seu canto, foi possível acomodar facilmente este canto entre termômetro, agitador e resistência de aquecimento. A caixa de alumínio foi utilizada para manter mistura de água e gelo. O comprimento efetivo considerado para a haste é $L = (19,0 \pm 1,0) \text{ cm}$.

Conforme mostrado na sequência (Seção VII), a taxa de condução de calor pela haste de cobre é

$$\frac{dQ_c}{dt} = H_c(T - T_g), \quad (16)$$

onde T é a temperatura da água do calorímetro, T_g a temperatura da mistura de gelo com água e H_c é a

condutância térmica da haste de cobre. Para um cilindro simples de comprimento L e secção transversal A , esta condutância é dada por (Equação 28)

$$H_c = \frac{kA}{L}, \quad (17)$$

onde k é a condutividade térmica do material.

Por outro lado taxa de perda de calor pelo calorímetro é dada por

$$\frac{dQ}{dt} = -C_t \frac{dT}{dt}, \quad (18)$$

onde C_t é a capacidade térmica total do calorímetro. Desprezando outras perdas de calor do calorímetro, a taxa de perda de calor pode ser identificada com a taxa de condução pela haste de cobre. Assim, resulta,

$$\frac{dT^*}{dt} = -\frac{H_c}{C_t} T^* \quad \text{onde} \quad T^* = (T - T_g). \quad (19)$$

Resolvendo a equação, obtém-se

$$T^* = T_0^* e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{onde} \quad \tau = \frac{C_t}{H_c}. \quad (20)$$

Esta equação pode também ser escrita na forma

$$\log T^* = -\frac{\log e}{\tau} t + \log T_0^*. \quad (21)$$

Assim, o gráfico do logaritmo de T^* em função de t deve ser uma reta e o coeficiente angular permite obter τ , do qual pode-se obter H_c e finalmente a condutividade térmica da haste de cobre. Os resultados experimentais obtidos são mostrados na Figura 4, sendo $M = (643 \pm 3) \text{ g}$ a massa de água no calorímetro.

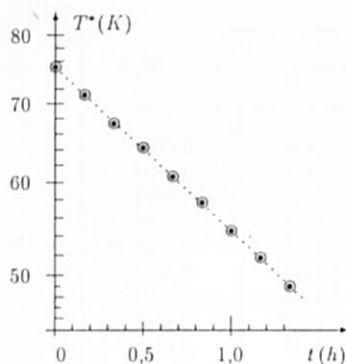


Figura 4: Gráfico do logaritmo de $T^* = (T - T_g)$ em função do tempo. A reta ajustada aos pontos experimentais é a linha pontilhada.

Ajustando uma reta pelo método dos mínimos quadrados, obtém-se

$$\frac{\log e}{\tau} = (0,1394 \pm 0,0006) h^{-1}$$

ou

$$\tau = (3,115 \pm 0,013) h \quad (22)$$

As incertezas em $\log T^*$ na Figura 4 foram consideradas iguais e estimadas a partir da Equação 7.

Neste caso, para obter a capacidade térmica total do calorímetro, além da capacidade térmica da água (Mc) e da capacidade térmica do calorímetro vazio (C_c), devem ser consideradas as capacidades térmicas efetivas da haste de cobre e da isolação da mesma. A capacidade térmica total do cilindro de cobre é $82 J/K$. Como a temperatura média da haste deve ser aproximadamente $T/2$, resulta que a capacidade térmica efetiva da mesma é $C_{cu} = 41 J/K$. A capacidade térmica C_{is} da isolação da haste de cobre foi estimada em $25 J/K$. Apesar de bastante estimativos, deve ser lembrado que estes valores constituem pequenas correções à capacidade térmica da água e do calorímetro ($2814 J/K$). Assim,

$$C_t = Mc + C_c + C_{cu} + C_{is} = (2880 \pm 34) J/K \quad (23)$$

A condutância térmica é

$$H_c = (257 \pm 3) \times 10^{-3} W/K \quad (24)$$

e a condutividade do cobre é

$$k = \frac{H_c L}{A} = (384 \pm 21) W/mK \quad (25)$$

O valor tabelado para a condutividade térmica do cobre é $k \cong 386 W/mK$ (Edwards 1979, Weast 1976, Koshkin 1968). O resultado experimental obtido não é

tão bom quanto parece à primeira vista. Ocorre que a perda de calor do calorímetro foi desprezada na análise acima. Conforme resultados que são apresentados na Seção VIII, o coeficiente total para a perda de calor é $H_t = 34 \times 10^{-3} W/K$. Neste caso, as temperaturas relevantes são a temperatura T da água e a temperatura ambiente ($T_a \cong 22^\circ C$). Em média, a diferença entre estas temperaturas é $\cong 1,5$ vezes menor. Assim, apenas como estimativa, pode-se considerar um coeficiente total efetivo $\cong 1,5$ vezes menor ($H_{ef} = 22 \times 10^{-3} W/K$). Para uma estimativa grosseira, pode-se subtrair este valor do coeficiente H_c obtido antes, resultando para o cobre, uma condutividade térmica $\cong 350 W/mK$. Isto é, esta estimativa indica um valor aproximadamente 10% menor. A experiência foi repetida algumas vezes em diferentes condições, confirmando-se esta tendência para resultado 10 a 20% menor que o valor tabelado.

Uma explicação possível para a discrepância observada é que a própria amostra de cobre utilizada não seja suficientemente pura. Impurezas podem afetar drasticamente a condutividade térmica. Para ver isto, basta observar que a condutividade térmica do bronze, com 75% de cobre tem condutividade térmica 15 vezes menor que a do cobre. Outra explicação possível é a grande dificuldade em evitar gradientes de temperatura nas extremidades da haste de cobre. Por exemplo, verificou-se que a temperatura na mistura de água e gelo, próximo à extremidade da haste aumentava muito rapidamente. Bastavam alguns segundos sem agitar a mistura para observar o aumento de temperatura. O efeito oposto deve ocorrer na outra extremidade. Assim, mesmo agitando cuidadosamente a água e a mistura, é possível que a diferença de temperatura real seja efetivamente menor que a considerada, resultando em valor mais baixo para a condutividade do cobre.

VI. Outras experiências

Várias outras experiências podem ser realizadas com o calorímetro. A seguir são descritas resumidamente algumas destas experiências, apenas como sugestões, pois tais experiências não foram realmente testadas.

A medida do calor de fusão do gelo pode ser realizada colocando-se gelo no calorímetro contendo água. As massas e temperaturas iniciais da água e do gelo devem ser cuidadosamente medidas. A medida mais difícil parece ser a da temperatura do gelo. Se o mesmo estiver muito seco pode estar a temperatura abaixo de $0^\circ C$. Assim, uma solução simples consiste em retirar o gelo de uma mistura de água e gelo, na qual a temperatura pode ser facilmente medida.

Uma outra experiência possível é a medida do calor de evaporação da água. A evaporação da água a temperaturas próximas de $90^\circ C$, com o calorímetro aberto, é bastante alta para ser medida com uma balança comum, com sensibilidade para décimo de grama. A maior dificuldade é que a perda de calor

pelo calorímetro aberto, devida à convecção simples (na ausência de evaporação), deve ser considerada. Para resolver aproximadamente o problema, pode ser considerado que o coeficiente de resfriamento convectivo não deve depender muito da temperatura. Assim, pode-se obter experimentalmente as perdas de calor e de massa de água em duas temperaturas significativamente diferentes (por exemplo, a 70°C e a 90°C). A seguir, admitindo que o coeficiente de transporte de calor é o mesmo, resultam duas equações para serem resolvidas para o coeficiente de transporte de calor e para o calor de evaporação da água.

A calibração de um termopar pode ser facilmente realizada com o auxílio do calorímetro, sendo possível verificar com boa precisão, a linearidade entre a tensão termoeletrônica e a diferença de temperatura entre as junções quente e fria do termopar.

Uma outra aplicação interessante consiste em usar o calorímetro para manter constante e bem determinada a temperatura de um dispositivo qualquer. Eventuais pequenas perdas de calor podem ser compensadas com a aplicação de uma pequena potência elétrica ao calorímetro. Por exemplo, uma experiência para verificar a lei dos gases pode ser feita mantendo um bulbo de vidro no interior do calorímetro. A pressão pode ser medida externamente com um tubo em U com mercúrio, em comunicação com o bulbo por meio de um tubo de nylon muito fino.

Estes são alguns exemplos de experiências didáticas possíveis, existindo outras que podem ser montadas facilmente com o calorímetro.

VII. Análise das perdas de calor

O transporte de calor do interior para o exterior do calorímetro pode ocorrer por meio de *condução*, *radiação*, *convecção*, ou ainda, *evaporação de líquido*. No que segue, são apresentadas algumas estimativas a respeito de tais perdas. Em alguns casos, tais estimativas não são muito confiáveis devido à falta de dados mais acurados para os materiais envolvidos. De qualquer modo, os cálculos são instrutivos e os resultados permitiram orientar o dimensionamento do calorímetro.

VII.1 Condução de calor

O transporte de calor por condução é descrito matematicamente pela Lei de Fourier, que estabelece proporcionalidade direta entre o fluxo de calor \vec{q} e o gradiente de temperatura $\vec{\nabla}T$:

$$\vec{q} = -k \vec{\nabla}T, \quad (26)$$

onde k é a condutividade térmica do meio.

Para um sólido cilíndrico de seção transversal A , a taxa de condução de calor $\dot{Q}_c = qA$ entre duas seções a temperaturas T_1 e T_2 pode ser obtida diretamente da Equação 26:

$$\dot{Q}_c = H_c(T_1 - T_2), \quad (27)$$

onde H_c é o coeficiente de transporte de calor por condução, também chamado condutância térmica. Se L é a distância entre as seções transversais,

$$H_c = \frac{kA}{L}. \quad (28)$$

A Tabela 3 mostra estimativas para as condutâncias térmicas de vários componentes do calorímetro, bem como as dimensões relevantes e as condutividades térmicas tabeladas para os materiais (Edwards 1979, Weast 1976). Conforme será mostrado na sequência, o vapor de água constitui um meio bastante eficiente de transporte de calor, além da convecção. Por isso, nos cálculos, foi considerada somente a distância do exterior até a parte interna, em contacto com o vapor de água.

No caso da parede interna do gargalo de inox, a estimativa da condutância é pouco confiável pois não se conhece exatamente o tipo de aço inox usado e nem a espessura da parede interna. Esta espessura foi estimada em $0,6\text{ mm}$, valor obtido a partir da massa e da área total de chapa. Entretanto, pode ser que o material da parede interna do gargalo seja mais fina. De qualquer modo, o gargalo é isolado na parte superior por meio de vedação de borracha e plástico de acabamento da garrafa térmica. Assim, a resistência térmica do gargalo ($1/H_g$) deve ser somada à resistência térmica desta isolamento, e a condutância térmica resultante será muito menor.

Hastes de latão de $1/16$ de polegada são utilizadas para ligação da resistência de aquecimento. Uma das hastas é ligada diretamente ao resistor de aquecimento, que pode estar a uma temperatura bem mais alta que a do calorímetro. Por isso, o efeito desta condutância para transporte de calor pode ser algumas vezes maior que o das demais condutâncias.

VII.2 Radiação

A emissão de radiação por uma superfície é descrita pela Lei de Stefan-Boltzmann. Se T é a temperatura absoluta da superfície, o fluxo de energia emitido pela superfície é dado por

$$q = \epsilon \sigma T^4, \quad (29)$$

onde $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ é a constante de Stefan-Boltzmann e ϵ é a emissividade total, um coeficiente que depende da superfície e também varia um pouco com a própria temperatura.

A emissividade para um dado comprimento de onda é a emissividade espectral e é igual à absorvidade espectral. A emissividade total é a emissividade espectral integrada para o espectro emitido. O mesmo vale para a absorvidade total em relação ao espectro absorvido. Entretanto, os espectros absorvidos e emitidos são diferentes, em geral, resultando emissividade total e absorvidade total diferentes. Como aproximação, pode-se

Componente	k (W/mK)	L (cm)	A (cm ²)	H_c (10 ⁻³ W/K)
Tampa de PVC	0,092	3,6	16,9	4,3
Termômetro de pirex	1,1	3,6	0,38	1,2
2 Suportes de nylon	0,24	3,6	0,71	0,5
Haste de latão	110	32	0,02	0,7
Gargalo de inox	16.5	3,6	0,98	45

Tabela 3: Condutâncias e outros dados sobre componentes do calorímetro.

admitir que a emissividade total e a absorptividade total sejam iguais para o aço inox. Neste caso, o fluxo de energia radiante de uma superfície S_1 à temperatura T_1 em direção a uma superfície S_2 à temperatura T_2 é dado por

$$q_r = \mathcal{F}_{12} (\sigma T_1^4 - \sigma T_2^4), \quad (30)$$

onde \mathcal{F}_{12} é um fator de forma que depende da geometria e das emissividades das superfícies envolvidas.

No caso de superfícies cilíndricas concêntricas, o fator de forma é dado por (Edwards 1979)

$$\mathcal{F}_{12} = \frac{\varepsilon_1}{1 + \frac{\varepsilon_1 A_1}{\varepsilon_2 A_2} (1 - \varepsilon_2)}, \quad (31)$$

onde ε_1 e ε_2 são as emissividades e A_1 e A_2 são as áreas das superfícies.

A Equação 30 pode ser escrita na forma

$$q_r = h_r (T_1 - T_2), \quad (32)$$

onde

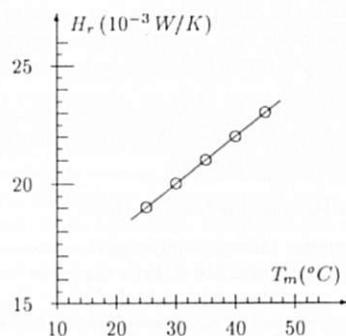
$$h_r = 4 \sigma \mathcal{F}_{12} T_m^2 (T_m^2 + \Delta T^2), \quad (33)$$

sendo $T_m = (T_1 + T_2)/2$ a média das temperaturas e $\Delta T = (T_1 - T_2)$ a diferença entre as temperaturas.

Para temperaturas T_1 e T_2 próximas da ambiente, $\Delta T \ll T_m$, e o segundo termo de h_r pode ser desprezado. Além disso, a temperatura T_m dada em Kelvin, varia relativamente pouco, de forma que o coeficiente h_r também não varia muito.

Assim, admitindo para a garrafa térmica um modelo de superfícies cilíndricas concêntricas de mesma emissividade ε , a taxa de perda de calor por radiação é dada por

$$\dot{Q}_r = H_r (T_1 - T_2), \quad (34)$$

Figura 5: Coeficiente de transporte radiativo em função da temperatura T_m .

onde

$$H_r = \frac{4 \sigma \varepsilon A}{1 + \frac{r_1}{r_2} (1 - \varepsilon)} T_m^3. \quad (35)$$

A Figura 5 mostra os valores calculados de H_r . Na área $A = 555 \text{ cm}^2$ foram incluídas a área do fundo da garrafa ($\cong 60 \text{ cm}^2$) e a área cônica do gargalo ($\cong 60 \text{ cm}^2$), além da área lateral ($\cong 435 \text{ cm}^2$). Para a razão r_1/r_2 foi utilizado o valor 0,86 conforme dados da Figura 1.

Para a emissividade total foi considerado o valor $\varepsilon = 0,102$. Este valor foi obtido como média da emissividade espectral para espectro de corpo negro a 60°C .

Para a emissividade espectral, foram utilizados os valores tabelados para o aço inox brilhante (Edwards 1979). Evidentemente, os valores obtidos para H_r servem apenas como estimativas, pois a emissividade espectral depende bastante do tipo de tratamento dado à superfície do aço inox.

A grande vantagem de escrever a perda de calor na forma (34) consiste em que o coeficiente H_r é diretamente comparável com as condutâncias térmicas H_c e também com o coeficiente de transporte convectivo, discutido a seguir.

VII.3 Convecção

O transporte convectivo de calor pode ocorrer pelo gas residual no compartimento de vácuo da garrafa térmica.

O fluxo de calor por convecção é razoavelmente bem descrito pela Lei de Newton do resfriamento

$$q_{cv} = h_{cv} (T_1 - T_{cv}), \quad (36)$$

onde T_1 é a temperatura da superfície, T_{cv} é a temperatura média do fluido convectivo e h_{cv} é o coeficiente de transporte convectivo.

Uma bomba de vácuo mecânica pode atingir facilmente a pressão mínima $p_0 = 10^{-3}$ Torr. Admitindo que o vácuo da garrafa térmica corresponda aproximadamente a esta pressão, o caminho livre médio das moléculas é $l \approx 5/p(\mu\text{m}) \approx 50$ mm. Como este valor é bem maior que a distância entre as paredes do vácuo, o transporte de calor pelo gas ocorre em regime de transporte molecular. Para este caso, a taxa de transporte de calor é dada por

$$\dot{Q}_{cv} = H_{cv} (T_1 - T_2), \quad (37)$$

com coeficiente de transporte dado por (Edwards 1979)

$$H_{cv} = \frac{1}{4} \rho \bar{v} \left(\frac{\gamma + 1}{2\gamma} \right) c_p A, \quad (38)$$

onde ρ é a densidade do gas, \bar{v} é a velocidade média, c_p é o calor específico a pressão constante e γ a razão de c_p para o calor específico a volume constante. Admitindo que o gas residual é ar, H_{cv} pode ser calculado para a temperatura média $T_m = 21^\circ\text{C}$ e área $A = 555 \text{ cm}^2$, obtendo-se

$$H_{cv} = 9,1 \times p(\text{mTorr}) (10^{-3} \text{ W/K}). \quad (39)$$

Assim, conforme pode ser visto, um vácuo razoável de 1 mTorr torna bastante pequeno o efeito de convecção. Entretanto, é de se esperar que o fabricante tenha construído a garrafa com vácuo melhor que este.

VII.4 Evaporação

O calor de evaporação da água é bastante alto ($\approx 539 \text{ cal/g}$). Isto significa que a evaporação de água

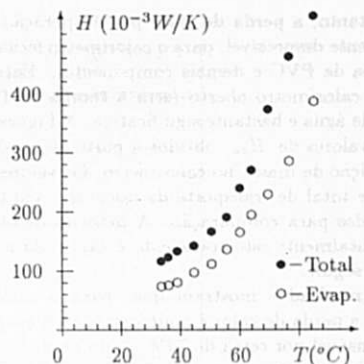


Figura 6: Coeficientes de transporte de calor por evaporação e total, para o calorímetro aberto.

constitui um mecanismo bastante eficiente de transporte de calor, se o vapor é transferido para fora do calorímetro.

Se a taxa de perda de massa por evaporação é dM/dt , a taxa de perda de calor é

$$\dot{Q}_{ev} = 0,63 \left[\frac{dM}{dt} \left(\frac{g}{h} \right) \right] (W). \quad (40)$$

Esta expressão pode também ser escrita na forma

$$\dot{Q}_{ev} = H_{ev} (T_1 - T_2), \quad (41)$$

onde

$$H_{ev} = \frac{0,63}{(T_1 - T_2)} \left[\frac{dM}{dt} \left(\frac{g}{h} \right) \right] \left(\frac{W}{K} \right). \quad (42)$$

Estimar teoricamente a taxa de vapor que escapa do calorímetro é um problema complicado, que depende entre outras coisas da pressão do vapor que se forma, da taxa de condensação na tampa e nas paredes, além de frestas existentes. Por outro lado, medir dM/dt é simples, bastando colocar o calorímetro sobre uma balança.

O calorímetro foi mantido fechado com a tampa de PVC e demais componentes sobre uma balança com sensibilidade de $0,1 \text{ g}$, durante 44 horas, com 500 g de água na temperatura inicial de 92°C . A variação de massa, seguramente não foi maior que $0,5 \text{ g}$. Assim,

$$\frac{dM}{dt} \leq 0,011 \frac{g}{h}. \quad (43)$$

A média das diferenças de temperaturas ($T_1 - T_2$) foi de 40°C , aproximadamente. Assim, substituindo na Equação 42, obtém-se

$$H_{ev} \leq 0,17 (10^{-3} \text{ W/K}). \quad (44)$$

Portanto, a perda de calor por evaporação é completamente desprezível, para o calorímetro fechado com a tampa de PVC e demais componentes. Entretanto, para o calorímetro aberto (sem a tampa de PVC), a perda de água é bastante significativa. A Figura 6 mostra os valores de H_{ev} obtidos a partir de medidas de diminuição de massa no calorímetro. Os valores do coeficiente total de transporte de calor H_t são também mostrados para comparação. A maneira de obter experimentalmente este coeficiente é explicada na Seção VIII, a seguir.

Os resultados mostram que, para o calorímetro aberto, a perda de calor é muito grande e a evaporação é responsável por cerca de 70% desta perda total. Por isso, é importante uma vedação razoável dos componentes e da tampa do calorímetro, por meio de anéis de borracha.

VIII. Determinação experimental do coeficiente total de transporte de calor

Embora difícil de ser calculado, o coeficiente total de transporte de calor H_t pode ser determinado experimentalmente de maneira simples, medindo o decaimento de temperatura em função do tempo. A Figura 7 mostra um gráfico típico, obtido para 500 g de água no interior do calorímetro. Neste gráfico, T^* é a diferença entre a temperatura T da água e a temperatura ambiente T_a . As pequenas flutuações em T^* que ocorrem no final se devem, essencialmente às variações na temperatura ambiente.

A taxa de diminuição de energia no calorímetro é dada por

$$\dot{Q} = Mc \frac{dT}{dt}, \quad (45)$$

onde M é a massa de água, c o calor específico e t é o tempo.

Admitindo que a diminuição de energia se deve exclusivamente a transporte de calor, resulta que o coeficiente de transporte de calor é obtido de

$$\dot{Q} = H_t (T - T_a) = H_t T^*, \quad (46)$$

onde T_a é a temperatura ambiente e $T^* = (T - T_a)$.

Admitindo que a temperatura ambiente é constante,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dT^*}{dt} \quad (47)$$

As Equações 45 e 46 podem ser resolvidas, resultando

$$\log T^* = \alpha t + \beta, \quad (48)$$

onde α e β podem ser obtidos do gráfico $\log T^* \times t$, por ajuste de reta pelo método dos mínimos quadrados.

A Equação 48 por ser reescrita como

$$T^* = T_0^* e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (49)$$

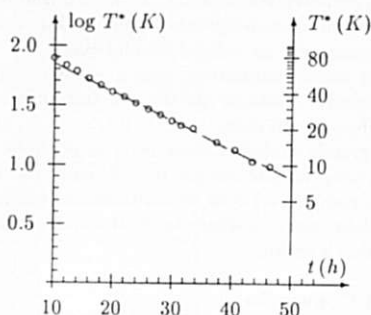


Figura 7: Gráfico logarítmico de $T^* = (T - T_a)$ em função do tempo.

onde

$$\tau = -\frac{1}{\alpha \ln 10} = (17,97 \pm 0,13) \text{ h} \quad (50)$$

e

$$T_0^* = e^{\beta \ln 10} = (71,0 \pm 1,0) \text{ K}. \quad (51)$$

A taxa de perda de calor do calorímetro é

$$\dot{Q} = C_t \frac{dT}{dt} = C_t \frac{dT^*}{dt}. \quad (52)$$

Calculando a derivada de T^* pela Equação 49 e igualando as Equações 52 com a 46, obtém-se

$$H_t = \frac{C_t}{\tau}. \quad (53)$$

Assim, obtém-se,

$$H_t = (34,2 \pm 0,3) (10^{-3} \text{ W/K}). \quad (54)$$

Deve ser lembrado que, este resultado foi obtido aproximando a curva do gráfico para uma reta. Entretanto, o próprio gráfico da Figura 7 mostra que H_t aumenta um pouco em temperaturas mais altas. A Tabela 4 mostra um resumo das estimativas teóricas para os diversos coeficientes de transporte de calor. O coeficiente total de transporte de calor obtido experimentalmente também é mostrado para comparação. Evidentemente, as estimativas teóricas são muito aproximadas devido à falta de dados e informações mais detalhadas sobre os materiais e, também devido ao uso de modelos relativamente simples para os cálculos. Levando em conta tais limitações, pode-se considerar bastante razoável o acordo entre tais estimativas e o coeficiente total obtido experimentalmente.

IX. Conclusões e comentários

O calorímetro descrito permite obter resultados com acurácia melhor que 2% para medida do calor específico da água e melhor que 3% para calor específico de sólidos. A medida de condutividade térmica,

Processo	H ($10^{-3}W/K$)
Condução de calor na tampa de PVC, termômetro e suportes de nylon	$\cong 6$
Condução de calor para gargalo de inox	< 45
Condução de calor nas hastes de latão	$\cong 2$
Convecção no gas residual	< 9
Radiação de calor	$\cong 22$
Evaporação	$< 0,2$
Experimental (para todos os processos)	$(34,2 \pm 0,3)$

Tabela 4: Coeficientes de transporte de calor.

mesmo para bons condutores, é bastante difícil devido a dificuldade em se evitar gradientes de temperaturas, tanto na água quanto no gelo fundente. Por isso, dificilmente pode-se obter resultados com acurácia melhor que 10%.

Resultados bem melhores poderiam ser obtidos utilizando um termômetro mais acurado e introduzindo correções mais elaboradas. Entretanto, correções muito elaboradas são inviáveis, além de escaparem um pouco dos objetivos de um curso experimental para alunos iniciantes em graduação. Quanto ao termômetro, a dificuldade consiste no fato que deve ter haste longa, e portanto, deve ser especialmente construído. A solução consiste em consultar os possíveis fabricantes sobre a possibilidade de construir um termômetro mais acurado com tal característica. Outra solução, evidentemente, seria recalibrar o termômetro por meio de um termômetro mais acurado, corrigindo os resultados. Entretanto, isto também escaparia um pouco dos objetivos de uma experiência didática para alunos iniciantes.

O recipiente de aço inox é robusto, sendo praticamente indestrutível se utilizado com um mínimo de cuidado. O custo estimado para o material do calorímetro é de aproximadamente US\$40, sem incluir equipamentos elétricos, usualmente disponíveis num laboratório didático. Este custo é bastante acessível, mesmo considerando a usual carência de recursos para materiais didáticos.

Como visto, o calorímetro possibilita ao aluno realizar medidas elétricas e termométricas, além de utilizar conceitos físicos importantes sobre calorimetria, potência elétrica e balanço de energia. Embora não entrem diretamente nas experiências, os mecanismos de transporte de calor são conceitos importantes que podem ser introduzidos pelo professor.

Outras experiências também podem ser realizadas com o calorímetro, tais como a calibração de um termopar, medida do calor de fusão do gelo ou a medida do calor de evaporação da água. Conforme discutido

na Seção VI, esta última experiência é um pouco difícil de ser interpretada e analisada.

Para os alunos do curso Física Experimental II de Bacharelado em Física do IFUSP, as experiências programadas para 1993 são a determinação do calor específico da água e a de calor específico de um outro material, tal como cobre, aço inox, PVC, nylon ou polietileno. Os tópicos relativos a perdas de calor, deverão ser apresentados pelo professor em explanação teórica. O trabalho de realização das experiências e análise de dados deve ser realizado em duas semanas de aulas, lembrando que a carga horária do curso é de 4 aulas semanais. Também admite-se que os alunos não tenham nenhuma experiência anterior no manuseio de instrumentos elétricos, o que implica em maior tempo para realização de medidas.

Agradecimentos ao Prof. Dr. José Manuel de Vasconcelos Martins, pelas valiosas sugestões.

Agradecimentos a Manoel Moura da Silva, pela colaboração na montagem dos calorímetros.

Referências

Edwards, D.K., Denny, V.E. and Mills, A.F., *Transfer Processes, An Introduction to Diffusion, Convection and Radiation*, McGraw-Hill Book Company, 2nd Edition, New York, 1979.

Koshkin, N. and Shirkevich M., *Handbook of Elementary Physics*, MIR Publishers, Moscow 1968.

Vuolo J. H., *Fundamentos da Teoria de Erros*, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1992.

Weast, R.C. (Editor), *Handbook of Chemistry and Physics*, 56th Edition, CRC Press, Cranwood Parkway, 1976.