

EXPERIMENTO 5

Calor de Reação

OBJETIVOS

- Ilustrar o uso de um calorímetro na medida de calores de reação e mostrar como essas medidas levam aos dados fundamentais sobre calores de formação.
- Constatar a lei de Hess.

PRINCÍPIOS BÁSICOS

A primeira lei da termodinâmica estabelece que a energia interna de um sistema pode ser variada através de trabalho (W) e calor (q) segundo a equação

$$\Delta E = q + W \quad (9.1)$$

Entretanto se for possível evitar a transferência de trabalho entre o sistema e o meio ambiente, a quantidade de calor liberada ou absorvida pelo sistema será igual a variação de energia interna do sistema (ΔE).

$$\Delta E = q \quad (\text{se } W = 0) \quad (9.2)$$

Portanto é possível medir o calor absorvido ou liberado por uma reação, medindo a variação de temperatura que ocorre quando esta reação é conduzida sob condições tais que nenhum trabalho seja feito sobre o meio e vice e versa. Uma vez que o trabalho feito pelo sistema sobre o meio ambiente quando ele expande é dado por $W = -p\Delta V$, substituindo esta relação na Eq. (9.1), é obtida a seguinte equação:

$$\Delta E = q - p \Delta V \quad (9.3)$$

sendo assim, pode ser evitado que o sistema realize trabalho sobre o meio ambiente (ou vice e versa) mantendo o volume da reação constante. O calor medido sob estas condições de volume constante é dado pelo símbolo q_v .

A medida dos calores de reação são feitas em um recipiente que evita o melhor possível a troca de calor com o ambiente. O sistema utilizado para estas medidas é conhecido como calorímetro e o calor será dado por

$$q = - m.c.\Delta T \quad (9.4)$$

onde m é a massa da solução, c , a capacidade calorífica da solução e ΔT , a variação de temperatura.

Entretanto, raramente as reações químicas são realizadas em ambiente fechado à volume constante. Os sistemas geralmente utilizados são sistemas abertos e não mantêm volume constante. O sistema é mantido a pressão constante, já que, a pressão total dentro do frasco de reação é a pressão atmosférica. Como o

volume não é constante, a variação de energia interna será dada pela soma de calor e trabalho transferidos entre o sistema e o meio ambiente. Sendo assim, ainda é possível medir o calor liberado ou absorvido pela reação, mas este não pode ser considerado como sendo igual a variação de energia interna do sistema, já que

$$q = \Delta E - W \quad (9.5)$$

Neste ponto é introduzido um novo conceito: a *entalpia do sistema H*, que é definida como sendo a *energia interna* do sistema mais o produto *pressão - volume*:

$$H = E + pV \quad (9.6)$$

Portanto, para uma reação a pressão constante a variação de entalpia será dada por

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V \quad (9.7)$$

e substituindo a Eq. (9.1) na Eq. (9.7):

$$\Delta H = q_p \quad (\text{para } p = \text{constante}) \quad (9.8)$$

A variação de entalpia é definida como o valor final menos o inicial, sendo assim,

$$q_p = H_f - H_i \quad (9.9)$$

e para uma reação química o calor absorvido ou liberado é igual a soma das entalpias dos produtos menos a soma das entalpias dos reagentes

$$\Delta H = q_p = \Delta H_{\text{produtos}} - \Delta H_{\text{reagentes}} \quad (9.10)$$

No caso de reações químicas que envolvem líquidos e sólidos, a diferença entre ΔH e ΔE é relativamente pequena, porque, em geral, a variação de volume, nestes casos, é pequena.

Na presente prática o calor de reação é medido em um calorímetro adiabático. Neste tipo de calorímetro todo calor produzido na reação é retido pelo calorímetro. O calor produzido é utilizado para aumentar a temperatura do calorímetro e também do conteúdo do recipiente e nenhum calor é perdido para o ambiente. Portanto, o calor absorvido pelo calorímetro pode ser dividido em duas partes: o calor absorvido pela solução e o calor absorvido pelo próprio calorímetro

$$q_{(\text{cal}+\text{sol})} = (q_{\text{sol}} + q_{\text{cal}}) = (m_{\text{sol}} \cdot c_{\text{sol}} + m_{\text{cal}} \cdot c_{\text{cal}}) \cdot \Delta T \quad (9.11)$$

onde m_{sol} e m_{cal} referem-se as massas da solução e do calorímetro, respectivamente, e c_{sol} e c_{cal} referem-se as capacidades caloríficas da solução e do calorímetro, respectivamente. A massa e a capacidade calorífica da solução podem ser conhecidas para qualquer experimento, enquanto que para o calorímetro estas constantes devem ser determinadas. Para qualquer calorímetro, o produto $m_{\text{cal}} \cdot c_{\text{cal}}$ é uma constante conhecida como constante do calorímetro denotada como C . Esta constante é uma medida da quantidade

de calor absorvida pelo calorímetro e tem que ser determinada para a avaliação correta da entalpia de reação.

A partir da determinação de variações de temperatura é possível avaliar se uma reação é exotérmica ou endotérmica: quando $T_f > T_i$, ΔT é positivo e q é negativo, a reação é *exotérmica*; quando $T_f < T_i$, ΔT é negativo, q é positivo e a reação é *endotérmica*.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Produtos Químicos: Nitrato de potássio; Hidróxido de sódio; Soluções de ácido clorídrico 0,25 e 0,50 M; Solução de hidróxido de sódio 0,50 M. Estas soluções devem ser preparadas por diluição de soluções estoque de base e ácido fornecidas no Laboratório

Outros Materiais: Proveta de 100 e 500 mL (2); Calorímetro (1), Agitador Magnético (1); Barra magnética de agitação (1).

PARTE A: Determinação da Capacidade Calorífica do Calorímetro

A capacidade calorífica do calorímetro será determinada de duas formas: através da dissolução de nitrato de potássio e através da variação da temperatura de água. As duas formas são equivalentes e deverão ser comparadas. Observe bem os procedimentos experimentais para explicar as possíveis fontes de erro.

A1. Dissolução de nitrato de potássio

1. Medir em uma proveta 200 mL de água destilada, adicionar ao calorímetro e agitar com cuidado.
2. Verificar a temperatura inicial e anotar o valor na folha de relatório quando este estiver constante.
3. Pesar 10 g de KNO_3 , em uma balança semi analítica, sobre papel vegetal, com precisão de 0,01 g.
4. Adicionar o sal ao calorímetro, agitar com cuidado e anotar a temperatura final na folha de relatório quando for observada constância no valor.
5. Medir o volume da solução contida no calorímetro com o auxílio de uma proveta – anotar na folha de relatório.
6. Descartar a solução no frasco de resíduos indicado pelo técnico e lavar o calorímetro.
7. De posse dos dados calcule o valor de C.

A2. Variação de temperatura de água

1. Colocar no calorímetro 100 mL de água destilada na temperatura ambiente.
2. Fechar o calorímetro, ligar o agitador magnético e anotar o valor da temperatura na folha de relatório quando este atingir um valor constante.
3. Com uma proveta previamente aquecida tomar uma alíquota de 100 mL de água destilada com temperatura entre 15 - 25 °C acima da temperatura ambiente.
4. Medir a temperatura da água quente com precisão de 0,1 °C e rapidamente introduzi-la no calorímetro, fechando-o em seguida – *esta operação tem que ser feita de forma rápida para que a temperatura da água da proveta não sofra alteração significativa.*
5. Agitar a solução e anotar o valor da temperatura a cada 20 segundos até que este permaneça constante.
6. Descartar a água do calorímetro e repetir o procedimento mais uma vez. Calcular o valor de C e comparar com o resultado prévio obtido em A1.

PARTE B: Entalpia de Neutralização e a Lei de Hess

A lei de Hess¹: *A variação de entalpia de uma reação é a mesma, seja esta realizada em uma só etapa ou em várias etapas, será verificada através de três experimentos.*

B1. Dissolução de hidróxido de sódio em água

1. Adicionar ao calorímetro 200 mL de água destilada medidos em uma proveta, agitar com cuidado e anotar a temperatura quando esta estiver constante.
2. Pesar 2 g de hidróxido de sódio com precisão de 0,01 g e adicionar ao calorímetro.
3. Agitar até dissolução completa e anotar a temperatura máxima alcançada.

ATENÇÃO: Hidróxido de Sódio é extremamente higroscópico, portanto sua pesagem deve ser realizada o mais rápido possível. Na eventualidade de queda da substância sobre o prato da balança, retire o béquer, desligue a balança e limpe cuidadosamente com papel absorvente.

¹ Germain Henri Hess (1802-1850) enunciou o princípio conhecido como *Lei de Hess*

B2. Reação de neutralização do hidróxido de sódio sólido com uma solução aquosa de ácido clorídrico.

1. Repetir a operação anterior substituindo os 200 mL de água destilada por 200 mL de solução de ácido clorídrico 0,25 M. Verifique a concentração de HCl anotada no rótulo do frasco.

B3. Reação de neutralização empregando soluções aquosas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico.

1. Medir 100 mL da solução aquosa de HCl 0,5 M em uma proveta, adicionar ao calorímetro e anotar a temperatura.
2. Medir 100 mL da solução aquosa de NaOH 0,5 M (verificar a concentração anotada no rótulo do frasco e anotar na folha de relatório) e anotar a temperatura. Se esta temperatura for diferente da temperatura obtida para o HCl, então utilizar a média aritmética entre elas como T_i .
3. Adicionar a solução de NaOH ao calorímetro, agitar rapidamente e anotar a temperatura limite alcançada.