

Exp. 6

FÍSICO-QUÍMICA EXPERIMENTAL
Prof. Dr. João Barras Valim

EXPERIMENTO: CALOR DE NEUTRALIZAÇÃO

1. OBJETIVO

Determinar a capacidade térmica de um calorímetro e o calor de neutralização de ácidos fortes e fracos.

2. TEORIA

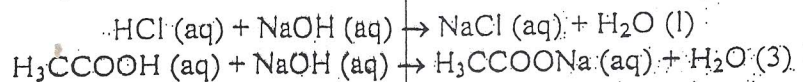
A termodinâmica química estuda, entre outras coisas, as mudanças de energia que acompanham as reações químicas. Tais mudanças de energia são fatores que determinam:

1º) Quão rapidamente uma reação ocorre, o que é um problema da cinética química.

2º) Quão completa estará a reação no final, o que é um problema do equilíbrio químico.

Termoquímica diz respeito às mudanças de energia manifestadas como "calor de transformação" (calor de formação, de combustão, de vaporização, de fusão, de dissolução, de neutralização, de reação, etc.). As medidas são geralmente efetuadas a pressão constante (pressão atmosférica), e a energia assim medida é chamada *entalpia* da transformação e representa-se como ΔH . Uma reação na qual o calor é perdido pelos reagentes para o meio ambiente (a temperatura da mistura de reação *aumenta* quando reage) é dita *exotérmica*, onde ΔH é negativo; aquela onde o calor é absorvido (a temperatura da mistura de reação *diminui* quando reage) é chamada de *endotérmica* e o ΔH é positivo.

Neste experimento mediremos o calor de neutralização das seguintes reações:



Para efetuar as medidas, realizamos as transformações em um *calorímetro*, que consiste fundamentalmente de um frasco de Dewar, cuja tampa possui 3 aberturas: uma para introdução de um termômetro, outra para um agitador (que, nessa prática, deverá permanecer fechado, pois faremos agitação do frasco com leves movimentos giratórios) e outra para uma pipeta (ver figura abaixo).

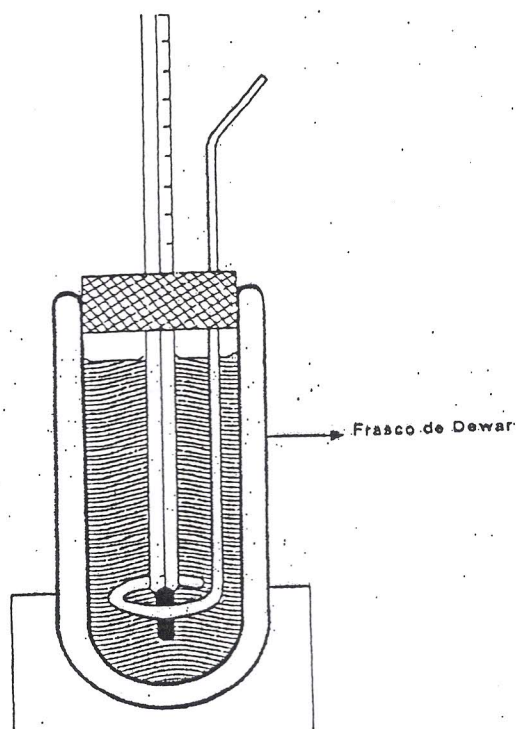


FIGURA 1: Esquema de um frasco de Dewar usado como calorímetro

Devido o calorímetro ser um recipiente dotado de *isolamento térmico*, as trocas de calor com o meio ambiente são reduzidas. Assim, o calor gerado em uma transformação exotérmica distribui-se para aquecer a solução resultante e *para aquecer também as partes do calorímetro*, tudo à mesma temperatura. Por isso, para determinar o calor gerado, precisamos determinar antes a *capacidade térmica* do calorímetro, que é uma medida de *quanto* calor o calorímetro consome para que sua temperatura se eleve de 1°C . Faremos essa determinação misturando, no calorímetro, água fria com água quente, e medindo a temperatura resultante. Se 50 mL de água quente (à temperatura t_q) forem misturados com 50 mL de água fria (à temperatura t_f) e isso resultar em uma mistura à temperatura resultante t_r , teremos:

a) calor perdido pela água quente:

$$Q_{\text{perdido}} = mc\Delta t = 50\text{g} \times 1,00 \frac{\text{cal}}{\text{g} \times ^{\circ}\text{C}} \times (t_q - t_r)$$

b) calor recebido pela água fria:

$$Q_{\text{recebido}} = mc\Delta t = 50\text{g} \times 1,00 \frac{\text{cal}}{\text{g} \times ^{\circ}\text{C}} \times (t_r - t_f)$$

Esses dois calores não serão iguais, pois uma parte do calor perdido pela água quente foi usada para aquecer o *calorímetro* à temperatura t_r . Assim teremos:

$$c) \quad Q_{\text{perdido}} - Q_{\text{recebido}} = C\Delta t = C(t_f - t_i)$$

Como sabemos Q_{perdido} , Q_{recebido} , t_i e t_f , podemos calcular a capacidade térmica C do calorímetro (em cal/°C). Digamos que obtemos o valor $C = 27 \text{ cal/°C}$; isto significa que o conjunto calorímetro + termômetro + agitador consome 27 calorias para aquecer-se de 1°C.

No caso, por exemplo, da neutralização das soluções de NaOH e HCl, você vai colocar 50,0 mL de solução $\approx 1 \text{ M}$ de HCl no calorímetro e $\approx 50 \text{ mL}$ de solução $\approx 1 \text{ M}$ de NaOH em um béquer (as quantidades exatas serão calculadas da maneira explicada na parte experimental). As duas soluções devem estar à mesma temperatura (temperatura ambiente, t_i) (verifique, medindo). Depois você vai adicionar a solução de NaOH à solução de HCl (no calorímetro), fechar o calorímetro, agitar e anotar a temperatura resultante (t_2). A diferença $|t_2 - t_i| = |\Delta t|$ deve ser considerada, nos cálculos mostrados a seguir, apenas *em módulo* (em valor absoluto, sem considerar o sinal); mais adiante explicaremos o problema dos sinais. Para obter melhores resultados você deve depois *pesar* a solução formada. Lembre-se que o calor gerado na reação foi utilizado para aquecer a solução resultante (calor específico fornecido na parte experimental) e também para aquecer o calorímetro.

$$\text{Calor gerado na reação} = |\Delta Q| = \underbrace{mc|\Delta t|}_{\text{solução}} + \underbrace{C|\Delta t|}_{\text{calorímetro}}$$

Não se esqueça, neste ponto, que ΔH é o calor gerado *por mol* de produto ou de reagente, conforme a reação. (neste caso é *por mol* de água formada), e o calor determinado acima deve ser apropriadamente convertido para determinar o ΔH :

$$\begin{array}{l} n \text{ moles (formados na reação)} \cdots \cdots \cdots |\Delta Q| \text{ cal} \\ 1 \text{ mol} \cdots \cdots \cdots |\Delta H| \end{array} \Rightarrow |\Delta H| = \frac{|\Delta Q|}{n}$$

No caso de uma transformação endotérmica, os cálculos são feitos de uma maneira absolutamente semelhante, sendo que o calor absorvido na transformação foi retirado, em parte, da solução, e, em parte, do calorímetro:

$$\text{Calor absorvido na reação} = |\Delta Q| = \underbrace{mc|\Delta t|}_{\text{solução}} + \underbrace{C|\Delta t|}_{\text{calorímetro}}$$

$$\text{e } |\Delta H| = \frac{|\Delta Q|}{n}$$

Para saber o *sinal* de ΔH , você tem que se lembrar agora que ΔH é negativo ($\Delta H < 0$) quando a transformação é exotérmica, e é positivo ($\Delta H > 0$) quando a transformação é endotérmica.

Um erro freqüentemente cometido pelos estudantes é o de tentar determinar o *sinal* de ΔH pelas equações acima, considerando o sinal de $\Delta t (= t_2 - t_1)$. Isto **não** deve ser feito, pois o resultado será o contrário do correto. Se você quiser determinar o sinal de ΔH considerando o sinal de Δt , deve utilizar as equações abaixo (que, como você pode ver, estão escritas de forma diferente das anteriores):

$$\Delta Q + mc\Delta t + C\Delta t = 0$$

$$\Delta H = \frac{\Delta Q}{n}$$

3. MATERIAL

- 01 bureta de 25 mL
- 01 garra para bureta
- 01 erlenmeyer de 250 mL
- 01 estufa de secagem
- 01 bastão de vidro
- 02 Béqueres de 150 ml
- 01 bico de Bunsen
- 01 frasco de Dewar
- 01 Pisseta p/ água destilada
- 01 Proveta de 100 ml
- 01 Tela de amianto
- 01 Termômetro de 0 a 100°C
- 01 Tripé
- 01 balança semi-analítica
- indicador fenolftaleína
- $\text{CH}_3\text{COOH} \sim 1,00\text{mol/L}$
- $\text{HCl} \sim 1,00\text{mol/L}$
- $\text{NaOH} \sim 1,00\text{mol/L}$

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Titulação dos ácidos

Transfira 30 mL de ácido clorídrico $\text{HCl} \sim 1,00\text{mol/L}$ para uma proveta de 50 mL de capacidade. Meça 10 mL do ácido clorídrico em pipeta volumétrica, transfira-os para um erlenmeyer de 125 mL e adicione 2 gotas de indicador fenolftaleína. Preencha a bureta de 25 mL com a solução de NaOH previamente padronizada (ver concentração molar no rótulo do frasco) e titule a solução do ácido. Repita o procedimento pelo menos mais uma vez para o ácido clorídrico e duas para o ácido acético. OBS: Não descarte as soluções na pia e sim em recipientes reservados para descartel

4.2. Determinação da capacidade térmica do calorímetro

Você receberá um frasco de Dewar previamente limpo e seco. Pese-o (com as tampas) em balança semi-analítica ($\pm 0,01\text{g}$) e anote a massa. Coloque 50,0 mL (o mesmo

que 50,0 g? Por quê?) de água destilada em seu interior, feche, agite manualmente o frasco e leia a temperatura algumas vezes para certificar-se de que está estabilizada (este será o valor (t_i) que você usará nos cálculos). Em um béquer coloque um volume igual (50,0 mL) (o mesmo que 50,0 g? Por quê?) de água destilada e aqueça-a a uns 15-20 °C acima da temperatura ambiente. Coloque o béquer sobre a bancada, agite com bastão de vidro e leia a temperatura, repetidas vezes até ter certeza de que ela esteja razoavelmente estabilizada (obs: como a água do béquer está mais quente que o ambiente, a temperatura não se "estabilizará" propriamente, continuando a cair lentamente. O que é importante é certificar-se de que a temperatura é uniforme (o béquer não está mais quente que a água, ou uma parte da água mais quente que outra parte, etc.), de forma que sua última leitura corresponda realmente à temperatura da água naquele momento. Como a adição ao calorímetro é feita rapidamente, a temperatura não mudará apreciavelmente durante essa operação). Se necessário, volte a aquecer a água e recomece. Então faça a leitura final (a que você usará nos cálculos como t_f) da temperatura e, rapidamente, junte essa água quente à água fria do calorímetro, tampe e agite o frasco manualmente. Leia a temperatura no interior do calorímetro em intervalos de 30 segundos até se certificar de que um valor constante já foi atingido (permanece constante ou cai lentamente). O calor específico da água é 1,00 cal.g⁻¹.°C⁻¹.

4.2. Determinação do calor de neutralização entre ácidos e bases

Seque o calorímetro e o termômetro. Coloque em seu interior 50,0 mL de solução de HCl ≈ 1 M (concentração molar correta determinada no item 4.1) e 2 gotas de fenolftaleína. Agite o frasco manualmente, leia a temperatura algumas vezes e anote seu valor quando ela ficar constante. Calcule o volume de solução de NaOH ≈ 1 M (verifique a concentração molar correta no rótulo do frasco) necessário para neutralizar o HCl. Meça este volume e acrescente mais 5,0 mL para assegurar que todo o HCl será neutralizado. Coloque essa solução (NaOH) em um béquer e meça a temperatura (se esta não for igual à temperatura da solução do calorímetro, aqueça (por exemplo, com o calor de suas mãos) ou esfrie (por exemplo, com um banho de água contendo algumas pedrinhas de gelo) a solução de NaOH até que sua temperatura seja a mesma da solução de HCl do calorímetro). Adicione, com a auxílio de uma pipeta, a solução básica à ácida contida no calorímetro, tomando cuidado para que a pipeta não toque a solução (use um anel de borracha na ponta da pipeta para limitar a entrada no calorímetro), feche o conjunto e agite manualmente o calorímetro. Observe a variação da temperatura e anote seu valor em intervalos de 30 segundos até se certificar de que um valor constante foi alcançado (permanece constante ou cai lentamente). Retire o termômetro e o agitador do calorímetro procurando não perder solução, feche-o e pese (com a solução ainda dentro!) (± 0,01 g). Subtraindo a massa do calorímetro vazio você obterá a massa da solução. Ao final, verifique e anote a cor da solução no interior do calorímetro. O calor específico da solução é 0,96 cal.g⁻¹.°C⁻¹.

Lave o calorímetro e repita todo o procedimento usando o ácido acético, não se esquecendo de enxaguar o calorímetro com a solução antes da medida.

5. TRATAMENTO DOS DADOS E CÁLCULOS

- calcule o calor perdido pela água quente ($Q_{\text{perdida}} = mc\Delta t$)
- calcule o calor recebido pela água fria ($Q_{\text{recebida}} = mc\Delta t$)

- calcule a capacidade térmica (C) do calorímetro, em cal/°C, a partir da equação: $Q_{perdida} - Q_{recebida} = C\Delta t = C(t_f - t_i)$
- calcule o calor envolvido nas reações ($|\Delta Q| = \underbrace{mc|\Delta t|}_{\text{solução}} + \underbrace{C|\Delta t|}_{\text{calorímetro}}$)
- calcule, para cada reação, o calor por mol de água formada ($|\Delta H| = \frac{|\Delta Q|}{n}$)
- determine o *sinal* de ΔH de cada reação levando em conta as equações $\Delta Q + mc\Delta t + C\Delta t = 0$ e

$$\Delta H = \frac{\Delta Q}{n}$$

6. BIBLIOGRAFIA

- Constantino, MG, da Silva, GVJ, Donato, PM – Fundamentos de química experimental – EDUSP – SP – 2004
- WA Bueno e L Degreve – Manual de laboratório de físico-química – McGrawHill – 1980
- N Baccan, JC Andrade, OES Godinho e JS Barone – Química analítica quantitativa elementar - 3 ed. - São Paulo: Edgard Blucher - 2004.
- CW Garland, JW Nibler and DP Shoemaker - Experiments in physical chemistry – 7th ed. – 2003
- IN Levine - Physical chemistry - 5th ed. - New York: McGrawHill - 2002
- PW Atkins - Physical Chemistry - 6th ed. - New York: Oxford University Press - 1998.
- JW Moore - Physical chemistry - 4th ed. - Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall - 1972