

1. OBJETIVOS

Determinar a capacidade calorífica de um calorímetro e a entalpia da reação entre Cu^{2+} e Zn^0 . Correlacionar energia reticular e entalpia de hidratação de íons com entalpia de dissolução.

2. INTRODUÇÃO

A termoquímica consiste na aplicação do Primeiro Princípio da Termodinâmica a problemas químicos. Uma das questões mais interessantes a serem abordadas pela termoquímica envolve a quantidade de energia liberada ou absorvida como calor pelo sistema durante uma reação química. A grande maioria das reações acontece à pressão ambiente (ca. 1 atm) e, dessa forma, o calor envolvido em uma reação nessas condições é chamado de Q_p , para enfatizar o fato do calor não ser função de estado e depender, portanto, do caminho pelo qual a transformação acontece. O equipamento empregado na determinação da entalpia de reação é o calorímetro, que consiste em um recipiente no qual a reação acontece em condições de isolamento térmico, de forma que à partir da variação de temperatura associada à reação possa ser conhecido o valor de Q_p . A variação de entalpia ao longo de uma transformação qualquer, seja ela física ou química, é definida como sendo igual ao calor trocado à pressão constante ($\Delta H = Q_p$).

Neste experimento, determinaremos a variação de entalpia associada à reação entre o zinco metálico e íons cobre e, para tanto, empregaremos um calorímetro de misturas. Obviamente, o calor liberado pela reação é parcialmente absorvido pelo próprio calorímetro. Por esse motivo, antes da medida com o sistema $\text{Zn}^0 / \text{Cu}^{2+}$ é preciso saber o quanto de energia é absorvido e não será usada para modificar a temperatura do sistema, ou seja, é preciso conhecer a **capacidade calorífica do calorímetro** (lembre-se que capacidade calorífica é a quantidade de energia necessária para elevar de um grau a temperatura de uma certa massa de substância).

A determinação da capacidade calorífica do calorímetro é feita através de uma reação cuja variação de entalpia seja conhecida com precisão, no caso deste experimento empregaremos a reação de neutralização de um ácido forte com uma base forte, que tem $\Delta H = -57,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

O calor liberado pela reação (valor teórico) deve, portanto, ser igual ao calor absorvido pela solução mais o calor absorvido pelo calorímetro, ou seja:

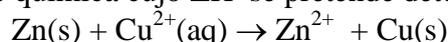
$$Q_{\text{reação}} = Q_{\text{solução}} + Q_{\text{calorímetro}}$$

$Q_{\text{reação}}$ = calor liberado pela reação (módulo) = 57,3 kJ (**por mol de moléculas de água formadas**)

$Q_{\text{solução}}$ = calor absorvido pela solução = $m \cdot c \cdot \Delta T = d \cdot v \cdot c \cdot \Delta T$, sendo m = massa da solução, d = densidade da solução; v = volume da solução; c = calor específico da solução; ΔT = variação de temperatura.

$Q_{\text{calorímetro}}$ = $C \cdot \Delta T$, sendo C a capacidade calorífica do calorímetro.

A determinação do ΔH da reação entre zinco e íons cobre pode ser feita a partir do momento em que conhecemos C . A reação química cujo ΔH se pretende determinar é escrita como:



Para garantir que a reação seja completa, emprega-se zinco finamente dividido e em excesso. O balanço energético da reação fornece: $Q_{\text{reação}} = Q_{\text{solução}} + Q_{\text{calorímetro}} + Q_{\text{sólido}}$ onde

$Q_{\text{sólido}} = n \cdot c \cdot \Delta T$, com n = número de mols do sólido presente, c = capacidade calorífica molar do sólido.

Como capacidade calorífica do sólido empregar-se-á o valor de $25,5 \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$. Após calcular o valor do $Q_{\text{reação}}$, determina-se o valor do ΔH dividindo-se o valor do calor de reação encontrado, pelo número de mols de cobre que reagiu. Como o valor do $Q_{\text{reação}}$ é obtido em módulo, é necessário determinar o sinal de ΔH , o que pode ser feito através do valor de ΔT : se a reação libera calor, a temperatura medida aumenta e ΔH é negativo (reação exotérmica), se a reação absorve calor, a temperatura diminui e ΔH é positivo (reação endotérmica).

3. PROCEDIMENTO

1) *Determinação da capacidade calorífica do calorímetro*

Meça, em uma proveta, 100 mL de solução de ácido clorídrico aproximadamente 1 mol/L e anote a molaridade correta fornecida pelo professor; coloque a solução no calorímetro. Junte duas gotas de fenolftaleína, agite com cuidado e anote a temperatura quando ela se tornar constante.

Meça o volume de solução de hidróxido de sódio aproximadamente 1 mol/L necessário para neutralizar os 100 mL de ácido clorídrico e coloque um excesso de cerca de 5 mL; anote o valor da molaridade da solução de NaOH fornecido pelo professor. Adicione com cuidado a solução de hidróxido de sódio à solução do ácido contida no calorímetro e agite com cuidado. Anote a temperatura máxima alcançada. Terminada a leitura, anote a cor da solução. Descarte o conteúdo do calorímetro em local adequado e lave-o. Não jogue a solução resultante na pia.

2) *Determinação do ΔH da reação entre zinco e cobre*

Meça em uma proveta, 100 mL de solução de sulfato de cobre aproximadamente 0,1 mol/L e anote a molaridade correta fornecida pelo professor. Coloque no calorímetro, agite e anote a temperatura quando ela ficar constante.

Pese 3,3 g de zinco em pó em uma balança de plataforma e adicione-o à solução de sulfato de cobre e agite-a. Anote a temperatura máxima alcançada.

Terminada a leitura, filtre a mistura contida no calorímetro usando um funil e papel de filtro. Coloque o sólido e o líquido filtrado nos recipientes indicados. Anote a cor do líquido filtrado.

3) *Entalpia de dissolução de sólidos iônicos*

Adicione a um tubo de ensaio uma espatulada de KCl, identifique o tubo e acrescente aproximadamente 3 mL de água destilada; agite, introduza um termômetro na solução e anote a temperatura. Repita esse procedimento usando quantidades aproximadamente iguais de NaCl e LiCl. **Não jogue as soluções fora nem as misture ! Recolha-as nos frascos identificados para essa finalidade que estarão no laboratório.**

Observações:- densidade de uma solução 0,50 mol/L de NaCl = $1,02 \text{ g.mL}^{-1}$; calor específico de uma solução 0,50 mol/L de NaCl = $3,98 \text{ J.g}^{-1} .\text{K}^{-1}$; calor específico de uma solução 0,10 mol/L de ZnSO_4 = $3,98 \text{ J.g}^{-1} .\text{K}^{-1}$. As entalpias de formação dos íons $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ e $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ são, respectivamente, $-153,89 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $64,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Utilize esses valores para calcular o valor esperado de ΔH de reação.

5. BIBLIOGRAFIA

1. E. Giesbrecht, coord., *PEQ - Projetos de Ensino de Química - Técnicas e Conceitos Básicos*, Ed. Moderna/EDUSP, São Paulo, 1982, p. 84.
2. P. Atkins e L. Jones, “Chemistry: Molecules, Matter and Change”, 3a. ed., W.H. Freeman, cap. 12, p. 447 (entalpia de dissolução) e cap. 16, p. 587 (termoquímica).