

Experiência Nº 3: determinação do calor de reação

1. Questões de estudo

- Como medir o calor liberado por uma determinada massa de vela?
- Há absorção ou liberação de calor na mudança de estado físico de líquido para sólido em uma vela? Como proceder experimentalmente para responder a esta pergunta?

2. Calorimetria

As transformações químicas e físicas envolvem mudanças em energia. Calor é uma forma de energia, podendo ser medido em um calorímetro que, de forma sintética, é definido como um recipiente com paredes isolantes.

A partir de um bom isolante térmico, supõe-se que não exista troca de calor entre o calorímetro e o meio ambiente. A seguinte representação (Figura 1) ilustra os componentes do calorímetro, incluindo um termômetro para se medir a variação da temperatura no calorímetro.

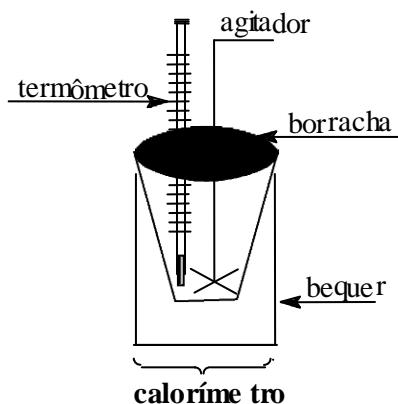


Figura 1: Representação dos componentes de um calorímetro.

Calor específico (c) de um material, que pode ser medido em um calorímetro, é definido como a quantidade de calor (em calorias), necessária para elevar a temperatura de um grama do material em estudo, de um grau Celsius. A seguir se encontram alguns exemplos (Tabela 1) de calores específicos:

Tabela 1: calor específico de materiais

Materiais	Calor específico (cal/g.°C)
Pb	0,038
Sn	0,052
Ag	0,056
Cu	0,092
Zn	0,093
Fe	0,11
Vidro	0,12
NaCl _(sólido)	0,21
Al	0,22
Etanol	0,59
Água	1,00

Note que a unidade para calor específico é dada em caloria por grama por grau Celsius, indicando que seria necessária uma caloria para elevar de 1°C a temperatura de um grama de água. Portanto, uma pequena quantidade de água é capaz de absorver grande quantidade de calor, ou seja, resultando em pequena variação de temperatura na água. Por outro lado, para o ferro seria necessário apenas 0,11 calorias para elevar de 1°C a temperatura de um grama desse metal.

Quando uma determinada massa de um material sofre uma variação de temperatura, o calor necessário para essa mudança térmica pode ser calculado pela expressão $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$, onde: Q = calor envolvido no processo; m = massa do material, em grama; c = calor específico; ΔT = variação de temperatura (temperatura final – temperatura inicial).

Exemplo 1. Suponha que 20 g de água sejam aquecidos, de modo que a temperatura varia de 20 °C para 25 °C. Calcule o calor absorvido no processo.

$Q = 20,0\text{g} \times 1,00\text{cal/g}^{\circ}\text{C} \times 5,0^{\circ}\text{C} \Rightarrow Q = 100,0 \text{ cal}$. Portanto, seriam absorvidas 100,0 cal pela massa de 20,0 g de água.

Podemos determinar o calor específico de um metal utilizando um calorímetro contendo água, simplesmente ao adicionar uma massa conhecida do metal a uma dada temperatura, a uma quantidade de água conhecida. Considerando o *princípio da conservação da energia*, supomos que a partir de um metal quente, todo o calor do metal será transferido para a água e assim enquanto que o metal diminui a temperatura, a água terá a sua temperatura elevada. Portanto, utilizamos a seguinte igualdade: $Q_{\text{metal}} = Q_{\text{água}} \Rightarrow (m \cdot c \cdot \Delta T)_{\text{metal}} = (m \cdot c \cdot \Delta T)_{\text{água}}$. Portanto, $c_{\text{metal}} = (m \cdot c \cdot \Delta T)_{\text{água}} / (m \cdot \Delta T)_{\text{metal}}$. É claro que haverá erro (de medida, do método, do equipamento, erro pessoal etc.), mas é assim mesmo que se trabalha no laboratório, ou seja, partindo-se de uma hipótese otimista, tenta-se minimizar os erros (principalmente o erro que você comete durante o experimento!) e depois se compara a previsão com os dados obtidos no experimento.

Exemplo 2. 50,03 g de um metal foram aquecidos a 100,0°C e misturado com 40,11 g de água a 21,5°C. A temperatura final do experimento atingiu 30,6°C. Identifique o metal.

$Q_{\text{água}} = (40,11 \text{ g}) \times 1,00 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C} \times (30,6 - 21,5)^\circ\text{C} = 365,0 \text{ cal}$.
Considerando que o calor perdido pelo metal = calor recebido pela água \Rightarrow
 $c_{\text{metal}} = 365,0 \text{ cal} / 50,03 \text{ g} \times (100,0 - 30,6)^\circ\text{C} = 0,105 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C} \approx \text{Ferro}$.

A partir do valor do calor específico desse metal podemos calcular o valor aproximado de sua massa atômica, utilizando-se uma relação empírica, encontrada em 1819, por de Pierre Dulong e Aléxis Petit: $c_{\text{metal}} \times \text{massa atômica} = 6,3 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C}$. Por exemplo, a massa atômica do ferro = $6,3 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ\text{C} \div 0,11 \approx 57,3 \text{ g/mol}$. O valor aceito atualmente para a massa atômica do ferro = 55,847 g / mol, o que seria um método razoável para uma determinação exploratória para a massa atômica do elemento ferro.

Você, em seu curso de graduação em Química, terá a chance de utilizar um calorímetro mais sofisticado em disciplinas da Físico-Química, mas, nesta disciplina de Introdução ao Laboratório de Química você utilizará um calorímetro rústico, de lata!

Nesta experiência você vai poder comparar o valor do calor liberado em uma reação química de redução-oxidação (a combustão de uma vela), com o valor do calor liberado em um processo físico (a solidificação da cera de uma vela) no calorímetro rústico. Também irá determinar (em um béquer) o valor

do calor liberado em uma reação de neutralização (entre um ácido e uma base, que você realizou na experiência anterior).

O calorímetro rústico consiste de uma lata pequena com água. Uma lata maior será usada para minimizar a perda de calor pelo movimento do ar conforme a representação (Figura 2) a seguir:

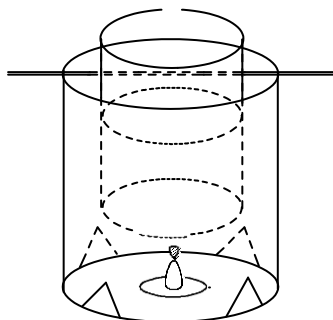


Figura 2: representação de um calorímetro rústico

Reações de combustão desprendem calor e são caracterizadas por transferência de elétrons, entre o redutor e o oxidante (que são os reagentes na reação), enquanto que em uma reação ácido-base não existe esse processo redox. Em uma reação de neutralização, (conforme você acompanhou na experiência "Titulação ácido-base"), apenas se forma sal e água, como produtos da reação, mas também envolve efeitos térmicos.

O calor liberado na reação química, provém do balanço energético entre a ruptura de ligações químicas intramoleculares (ligações entre átomos na molécula) nos reagentes e a formação de novas ligações, no produto da reação. Para o rompimento de ligações químicas, as moléculas absorvem energia, mas, com a formação de ligações há liberação de energia. Se o saldo na reação for a liberação de calor para o meio ambiente, temos uma reação exotérmica ($\Delta H < 0$), caso contrário, será endotérmica ($\Delta H > 0$). Por outro lado, o calor envolvido em um processo de mudança de estado físico está relacionado com mudanças nas ligações intermoleculares (entre moléculas) e nesse caso, a solidificação da cera líquida de uma vela deverá também liberar calor. Portanto, você deverá distinguir entre o calor da reação de combustão, o calor de solidificação da vela e o calor da reação de neutralização. Esse entendimento deverá se refletir no relatório, durante a parte de discussão dos seus dados.

Na primeira parte da experiência você irá determinar o calor de combustão da vela (o calorímetro será uma lata) e o calor de solidificação da cera da vela (o calorímetro será um béquer). Na última parte, você irá determinar o calor de neutralização (o calorímetro será um béquer) para a reação entre um ácido forte (HCl) e uma base forte (NaOH). Considere que o calor liberado nesses processos será transferido para a água no calorímetro, aumentando a sua temperatura. Entretanto, de fato, uma parte do calor se dissipa para o ambiente, levando a um erro experimental e isso deverá ser comentado no relatório, na discussão dos dados.

3. Pré-laboratório

1. Apresente a equação da reação química para a combustão completa da cera de uma vela.
2. Apresente a equação da reação química para a neutralização de $\text{NaOH}_{(aq)}$ com $\text{HCl}_{(aq)}$.
3. Dadas duas amostras, com iguais massas, de etanol e água, qual desses dois líquidos irá absorver mais calor? Por quê?

4. Parte experimental

4.1 Calor de Combustão da Vela

1. Pese a vela com o suporte, a lata vazia e a lata preenchida com água (não precisa ser água destilada, podendo ser água da torneira) até cerca de 2/3 do seu volume.

Massa da vela com o suporte: _____ g
Massa da lata vazia: _____ g
Massa da lata com água: _____ g

Obs. Utilize sempre a mesma balança.

2. Monte o calorímetro de lata, conforme a figura acima, e meça a temperatura da água.

Temperatura da água antes do aquecimento: _____ °C

3. Acenda a vela e deixe aquecer a água do calorímetro (a lata pequena) durante mais ou menos 5 minutos. Após esse intervalo de tempo,

apague a vela soprando-a cuidadosamente para não perder massa. Agite a água devagar, com o termômetro, até que a temperatura pare de subir. Anote então a temperatura mais alta que o termômetro marcar e pese novamente a vela com o suporte para você ter a massa de cera utilizada na reação de combustão.

Massa da vela com suporte depois de queimar: _____ g

Temperatura da água depois do aquecimento: _____ °C

4. Realize mais duas vezes esse procedimento para utilizar a média dos dados para realizar o cálculo do calor de combustão da vela.

4.2 Calor de solidificação da vela

O calor liberado durante a solidificação da vela será transferido para a água do béquer aumentando a temperatura.

1. Pese o tubo de ensaio com a cera, com precisão de 0,01 g. A massa do tubo de ensaio vazio já foi anotada no próprio tubo.

Massa do tubo de ensaio com cera: _____ g

Massa da cera: _____ g

2. Coloque o tubo de ensaio com a cera dentro da lata pequena (a mesma do item 2.1), coloque água (pode ser água da torneira) até que toda a cera fique imersa (Figura 3A e 3B), aqueça-a na chama de um bico de Bunsen até a completa fusão da cera. Este procedimento de aquecimento indireto, ou seja, aquece-se a água que irá transferir calor para a cera, é denominado banho-maria. Portanto, o objetivo desta parte é o de fundir a cera da vela, preparando-a para o próximo passo.

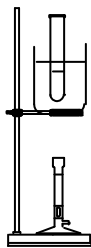


Figura 3A

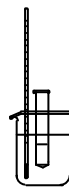


Figura 3B

3. Pese um béquer vazio com precisão de 0,01g. Esse béquer será o calorímetro utilizado nesta parte do experimento. Coloque água suficiente para cobrir a cera contida no tubo de ensaio, conforme

ilustrado na Figura B. Meça a temperatura da água e pese o béquer com a água.

Massa do béquer vazio: _____ g

Massa do béquer com água: _____ g

Massa da água: _____ g

Temperatura da água antes do aquecimento: _____ °C

Retire o tubo de ensaio com a cera líquida do banho-maria, seque a parte molhada com papel toalha e espere até que o primeiro sinal de solidificação apareça (a cera começa a apresentar manchas opacas). Quando isso acontecer, coloque rapidamente no béquer (que serve de calorímetro) o tubo com a cera, agitando levemente a água com o próprio tubo de ensaio até notar que a temperatura parou de subir. Anote então a temperatura.

Temperatura da água depois do aquecimento: _____ °C

4. Realize mais duas vezes esse procedimento para utilizar a média dos dados para realizar o cálculo do calor de solidificação da vela.

4.3 Calor de Neutralização

1. Adicione 50 mL de solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em um béquer e anote a temperatura da solução. A seguir, adicione 50 mL da solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e anote a temperatura máxima atingida. Determine a variação observada na temperatura.
2. Repita o mesmo procedimento utilizando soluções de NaOH e HCl, ambas em concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Obs: Considere que todo calor produzido na reação de neutralização é absorvido pela solução e pelo béquer, que a densidade das soluções (do ácido e da base) é igual a 1 g/mL e que o calor específico dessas soluções é igual a $1 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Obs.: realize apenas uma vez os procedimentos 1 e 2 desta parte experimental.

♣ Para o seu relatório:

1. Utilize o valor para o calor específico da lata, $c = 0,10 \text{ cal/g }^\circ\text{C}$. Considerando que o calor liberado pela combustão da vela é totalmente absorvido pela água e pela lata,

calcule a quantidade total de calor liberado nessa reação. Expresse o resultado em kJ/g (1 cal = 4,18 Joule) e também em kJ/mol. Expresse o resultado na forma da variação da entalpia de combustão, $\Delta H_{\text{combustão}}$ (em que $\Delta H = -$ calor liberado a pressão constante, que foi o caso dessa experiência). Compare esse resultado com o valor publicado na literatura e comente em seu relatório

2. Apresente os dados e os cálculos para o valor do $\Delta H_{\text{solidificação}}$ da cera (considere como cera o composto $C_{25}H_{52}$) da vela em kJ/g e em kJ/mol. Compare esse valor com o valor para o $\Delta H_{\text{combustão}}$ da cera da vela e discuta os seus resultados.
3. Apresente os dados e os cálculos para o valor do $\Delta H_{\text{neutralização}}$ para a reação entre o ácido e a base e compare esse valor com o valor para o $\Delta H_{\text{combustão}}$ da cera da vela. Discuta os seus resultados. Utilize o valor para o calor específico do béquer $c = 0,12$ cal/g °C.

Para ir além:

Calorias, Alimentos, Combustível e Relações de Energia:

Os alimentos que ingerimos em nossa dieta diária, também são fontes de energia pelo nosso corpo, e em calorímetros similares ao do nosso experimento, foi possível calcular o valor médio de calorias por gramas que cada macronutriente fornece ao nosso organismo quando metabolizado. São eles:

Carboidratos - 4 kcal/g
 Lipídeos - 9 kcal/g
 Proteínas - 4 kcal/g
 (Álcool - 7 kcal/g não é um macronutriente)

Assim, por exemplo, conhecendo a composição do alimento, é possível calcular a quantidade energética deste, como apresentado pela tabela abaixo para três alimentos. Notar que apesar de estar considerando 100 g de cada alimento, no caso do espaguete e do ovo, a soma dos macronutrientes é menor que 100, porque? Porque o resto seria a água e fibras presente no alimento.

Alimento (100 g)	Espaguete cozido	Ovo de galinha	Bacon defumado
Carboidrato - peso x energia/grama	30 g x 4 kcal = 120	1,2 g x 4 kcal = 4,8	0 x 4 kcal = 0
Gordura - peso x energia/grama	0,5 g x 9 kcal = 4,5	11,1 g x 9 kcal = 99,9	100 g x 9 kcal = 900
Proteína - peso x energia/grama	5 g x 4 kcal = 20	12,1 g x 4 kcal = 48,4	0 x 4 kcal = 0
Valor calórico total do alimento	120 + 4,5 + 20 = 144,5 kcal	4,8 + 99,9 + 48,4 = 153,1 kcal	0 + 900 + 0 = 900 kcal

Exercícios (não precisa entregar para a correção):

- 1- Uma pessoa adulta de atividade moderada consome em média 2.500 kcal/dia. Calcule a quantidade de Bacon defumado que ela deve consumir para prover o seu organismo de energia por um dia.
- 2- Watt (W) é a unidade de potência no SI e corresponde a um joule por segundo (1 J/s). Considerando que 1 cal = 4,18 J. durante quantas horas é possível manter funcionando com 2.500 kcal, um computador cujo consumo é de 200 W. (R. 14,51 horas)
- 3- Atualmente, no Brasil, a produção de carros que podem funcionar com dois combustíveis tem aumentado significativamente. Esses automóveis podem ser abastecidos com álcool etílico, gasolina ou uma mistura de gasolina com álcool em qualquer proporção. Os calores de combustão dos combustíveis são apresentados abaixo:
Álcool etílico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Calor de combustão em kcal/g: 6; Densidade em kg/L: 0,8)
Gasolina, C_8H_8 (Calor de combustão em kcal/g: 11,5; Densidade em kg/L: 0,7)
Se a gasolina custa R\$ 2,49/L e o álcool R\$ 1,59/L qual é o melhor combustível a ser usado? Quantas vezes mais barato tem que ser o preço do álcool em relação à gasolina, para que este seja economicamente mais eficiente?
- 4- Usando as reações de combustão do etanol e da gasolina balanceadas, e os valores tabelados para as entalpia de formação do CO_2 , H_2O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, C_8H_8 e O_2 , calcule os valores dos calores de combustão apresentados no exercício 3.