



Experiência 3: DETERMINAÇÃO DE CALOR DE REAÇÃO E DE CALOR DE SOLIDIFICAÇÃO

1. Objetivos

Ao final desta aula experimental espera-se que o aluno seja capaz de:

- Compreender o funcionamento de um calorímetro.
- Comparar o calor liberado na combustão de uma vela com o calor envolvido na mudança de estado de uma substância (cera).
- Aplicar a Lei de Hess para o cálculo do calor de reação.

2. 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?

3. Introdução

3.1. Calorimetria

As transformações químicas e físicas envolvem mudanças ou trocas de energia e a calorimetria estuda as trocas de energia entre corpos ou sistemas quando essas trocas se dão na forma de calor. O calor é uma forma de energia transferida em consequência de uma diferença de temperatura, 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. Na **Figura 1** é apresentada a ilustração dos componentes de um calorímetro, incluindo um termômetro para medir a variação da temperatura no interior do calorímetro.

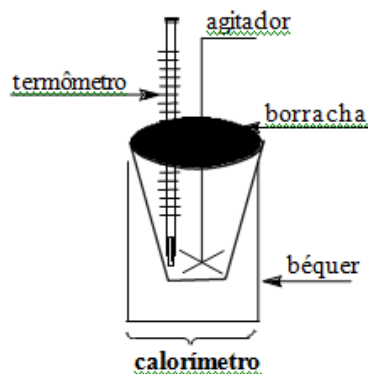


Figura 1. Representação dos componentes de um calorímetro.



A quantidade de calor transferida devido a uma diferença de temperatura depende da quantidade do material, da identidade do material que ganha ou perde calor e da magnitude da variação da temperatura. Diretamente relacionado à identidade do material está o *calor específico* (c), que é definido como a quantidade de calor (em calorias) necessária para elevar a temperatura de um grama (1,0 g) do material em estudo, em um grau Celsius (1,0 °C).

O *calor específico* (c) pode ser medido em um calorímetro, e na **Tabela 1** são apresentados alguns materiais e seus respectivos calores específicos.

Tabela 1. Calor específico de alguns materiais.

| Materiais | Calor específico (cal g⁻¹ °C⁻¹) |
|------------------|--|
| 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 em 1,0 °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 seriam necessárias apenas 0,11 calorias para elevar em 1,0 °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 $Q = m c \Delta T$, 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 varie de 20 °C para 25 °C. Calcule o calor absorvido no processo.

$$Q = (20,0 \text{ g}) \times (1,00 \text{ cal g}^{-1} \text{ °C}^{-1}) \times (5,00 \text{ °C}) \rightarrow Q = 100,0 \text{ cal.}$$

Portanto, 100,0 cal seriam absorvidas pela massa de 20,0 g de água.

Pode-se determinar o calor específico de um metal utilizando um calorímetro contendo água, adicionando neste uma massa conhecida do metal a uma determinada temperatura e a uma quantidade de água conhecida. Considerando o *princípio da*



conservação da energia, supõe-se 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, utiliza-se a seguinte igualdade:

$$Q_{\text{metal}} = Q_{\text{água}} \rightarrow (m.c.\Delta T)_{\text{metal}} = (m.c.\Delta T)_{\text{água}} \rightarrow c_{\text{metal}} = (m.c.\Delta T)_{\text{água}} / (m.\Delta T)_{\text{metal}}$$

Medidas efetuadas desta forma estão sujeitas a conter erro (de medida, do método, do equipamento, erro pessoal, etc.), mas é desta forma que se deve trabalhar no laboratório. Partindo-se de uma hipótese otimista, tenta-se minimizar os erros (principalmente o erro do operador do experimento) para posteriormente comparar os dados obtidos experimentalmente com os dados previstos inicialmente.

Exemplo 2. Aqueceu-se 50,03 g de um metal até 100,0 °C, misturando-os em seguida com 40,11 g de água a 21,5 °C. A temperatura final do sistema (metal + água) do experimento atingiu 30,6 °C. Identifique o metal.

$$Q_{\text{água}} = (40,11 \text{ g}) \times (1,00 \text{ cal g}^{-1} \text{ °C}^{-1}) \times (30,6 - 21,5 \text{ °C}) = 365,0 \text{ cal.}$$

Considerando que o calor perdido pelo metal = calor recebido pela água

$$c_{\text{metal}} = (365,0 \text{ cal}) / (50,03 \text{ g}) \times (100,0 - 30,6 \text{ °C}) = 0,105 \text{ cal g}^{-1} \text{ °C}^{-1} \approx \text{Ferro.}$$

Na **Figura 2** é representado um calorímetro rústico, que consiste de uma lata pequena com água e uma lata maior usada como suporte e para minimizar a perda de calor pelo movimento do ar.

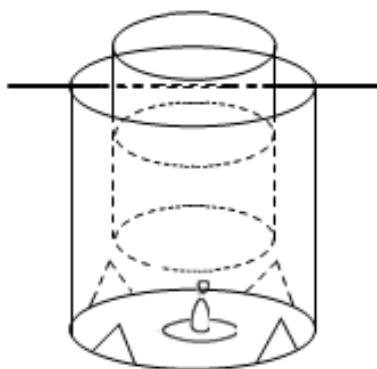


Figura 2. Representação da montagem de um calorímetro rústico.

3.2. Entalpia

As transferências de calor a pressão constante, tal como a pressão atmosférica, podem ser obtidas pela entalpia (H), que é uma função de estado e denota a quantidade de energia envolvida em um processo. A origem desta energia é obtida pela variação da entalpia (ΔH), que é calculada por:



$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Onde, ΔU é a variação da energia interna, ΔV é a variação do volume e p é a pressão.

A partir da primeira lei da termodinâmica temos que $\Delta U = q + w$ (q é a energia fornecida na forma de calor e w é a energia fornecida como trabalho). Logo,

$$\Delta H = q + w + p\Delta V$$

Se o sistema só pode executar trabalho de expansão ($w = -p_{\text{ext}} \Delta V$) teremos,

$$\Delta H = q - p_{\text{ext}} \Delta V + p\Delta V$$

A maioria das reações químicas ocorre à pressão constante, em reatores abertos para a atmosfera. Nestas situações a pressão é igual à pressão atmosférica ($p = p_{\text{ext}}$) e o calor que elas fornecem ou utilizam pode ser igualado à variação de entalpia do sistema:

$$\Delta H = q - p_{\text{ext}} \Delta V + p_{\text{ext}} \Delta V$$

$$\Delta H = q$$

Obs.: A unidade SI para calor é J (joules), logo a variação da entalpia será obtida em J. Para facilitar as operações matemáticas costuma-se transformar a unidade joules (J) em quilojoules (kJ).

Para um processo endotérmico, que absorve calor do sistema, a variação de entalpia é maior que zero ($\Delta H > 0$). Já para um processo exotérmico, que libera calor para o sistema, a entalpia será menor que zero ($\Delta H < 0$).

3.3. Entalpia padrão de reação

Todas as reações químicas são acompanhadas por transferência de energia, na forma de calor. O calor liberado ou absorvido depende do estado físico dos reagentes e produtos, e das condições sob as quais a reação ocorre. A variação de entalpia (ΔH) obtida sob condições controladas é chamada de entalpia padrão de reação (ΔH°_r), ou entalpia padrão de formação (ΔH°_f), sendo os valores tabelados e disponíveis na literatura especializada (**Tabela 2**). Por exemplo, ao descrever a combustão do metano podemos escrever duas equações termoquímicas diferentes, com diferentes conjuntos de produtos e diferentes valores de entalpia padrão de reação:

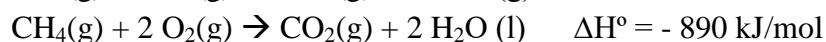
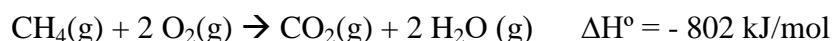




Tabela 2: Valores de entalpia padrão de formação à 25 °C

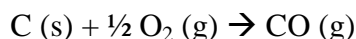
| Substância | ΔH°_f (kJ/mol) | Substância | ΔH°_f (kJ/mol) |
|-----------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| CH ₄ (g) | -74,8 | H ₂ O ₂ (l) | -187,6 |
| CH ₃ OH (l) | -239,0 | H ₂ S (g) | -20,6 |
| C ₂ H ₂ (g) | +226,0 | H ₂ SO ₄ (l) | -814,0 |
| C ₂ H ₄ (g) | +52,3 | NH ₃ (g) | -46,1 |
| C ₂ H ₆ (g) | -84,6 | NaCl (s) | -412,1 |
| CO (g) | -110,5 | Na ₂ O (s) | -415,9 |
| CO ₂ (g) | -393,5 | O ₃ (g) | +143,0 |
| HCl (g) | -92,3 | SO ₂ (g) | -296,8 |
| H ₂ O (g) | -241,8 | NH ₄ Cl (s) | -314,4 |
| H ₂ O (l) | -285,8 | SO ₃ (g) | -395,7 |

3.4. Lei de Hess

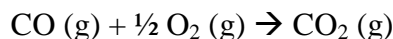
Considerando que a entalpia é uma função de estado, o ΔH é independente do caminho entre os estados inicial e final. Neste contexto aplica-se a Lei de Hess, a qual estabelece que a variação da entalpia para uma reação pode ser escrita como a diferença entre a entalpia dos produtos e dos reagentes. O calor de reação é igual à soma dos calores de formação dos produtos menos a soma dos calores de formação dos reagentes:

$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = \Sigma(\Delta H^\circ_f) \text{ produtos} - \Sigma(\Delta H^\circ_f) \text{ reagentes}$$

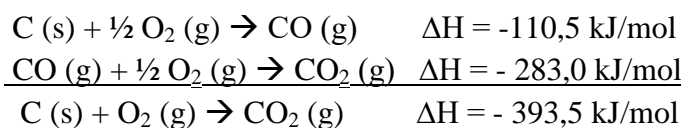
A Lei de Hess também afirma que a entalpia total da reação é a soma das entalpias de reação das etapas em que a reação pode ser dividida. Por exemplo, a oxidação do carbono na forma de grafita (C(s)) para dióxido de carbono pode ser imaginada em duas etapas. A oxidação do carbono a monóxido de carbono:



e posteriormente a oxidação do monóxido de carbono a dióxido de carbono:



Este processo em duas etapas é um exemplo de uma sequência de reações, onde os produtos de uma etapa são os reagentes da etapa posterior. A equação da reação total é a soma das equações das etapas intermediárias:





Nesta experiência será possível comparar o valor do calor liberado em uma reação química de oxirredução (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.

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 à 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 também deverá liberar calor.

4. Parte experimental

Na primeira parte da experiência será determinado o calor de combustão da vela (o calorímetro será uma lata) e na segunda parte será determinado o calor de solidificação da cera da vela (o calorímetro será um béquer).

Obs.: 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 discutido.

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 2**, 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



4.2. 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 deverá estar 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 de um suporte adequado acomodado num banho de água sob aquecimento. Este é um procedimento de aquecimento indireto, ou seja, aquece-se a água que irá transferir calor para a cera, denominado banho-maria. Portanto, o objetivo desta parte é o de fundir a cera da vela, preparando-a para o próximo passo.

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 3**. 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

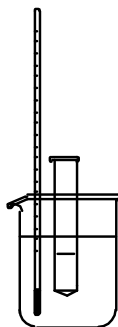


Figura 3. Montagem do calorímetro no béquer.

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

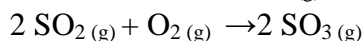


Questões:

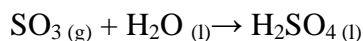
1. Utilize o valor para o calor específico da lata, $c = 0,10 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$. Considerando que o calor liberado pela combustão da vela é totalmente absorvido pela água e pela lata, calcule a quantidade total de calor liberado nessa reação. Expresse o resultado em kJ/g (1 cal = 4,18 Joule) e também em kJ/mol (considere como cera o composto $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$). Expresse o resultado na forma da combustão, 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 ($\Delta H_{\text{combustão}} = -14800 \text{ kJ/mol}$) e discuta.
2. Apresente os dados e os cálculos para o valor do $\Delta H_{\text{solidificação}}$ da cera (considere como cera o composto $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$) 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.

Pré-laboratório

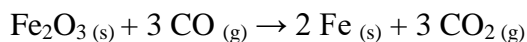
1. Dadas duas amostras de etanol e água, com massas iguais. Qual desses dois líquidos irá absorver mais calor? Por quê?
2. Calcule ΔH° para a combustão do acetileno, C_2H_2 a 25°C . Admita que são formados CO_2 gasoso e H_2O líquido. Utilize a Tabela 1, calores de formação a 25°C .
3. O dióxido de enxofre, SO_2 , é um gás poluente existente em regiões industriais. Ele pode ser removido e oxidado a anidrido sulfúrico, SO_3 , que tem importância comercial. Calcule o ΔH° por mol para a reação de SO_2 com O_2 (g):



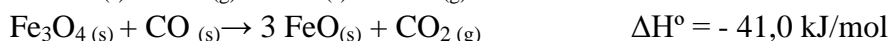
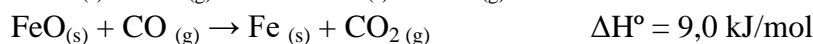
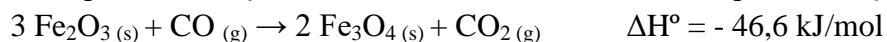
4. Calcule a variação de entalpia padrão a 25°C (ΔH°) que acompanha a reação de 39,2 g de SO_3 com suficiente quantidade de água:



5. A reação abaixo é uma das que ocorrem no processo de redução do ferro na produção de aço nos alto-fornos:



Determine ΔH° para esta reação a 298 K, dados os valores de ΔH° para as reações:

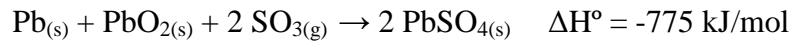




6. A reação que ocorre durante a descarga de uma bateria típica de automóvel é:



Determine o ΔH° para a reação utilizando a seguinte informação:



7. A combustão de 1,048 g de benzeno, C_6H_6 (l), em uma bomba calorimétrica submersa em 826 g de água, aumentou a temperatura da água de 23,64 °C para 33,70 °C. O equivalente em água do calorímetro é 216,00 g de água.

a) Escreva a equação balanceada para a reação de combustão. Assuma que os únicos produtos formados são CO_2 (g) e H_2O (l).

b) Calcule o calor de combustão do benzeno em kcal/g, kcal/mol, kJ/g e kJ/mol.

8. Nessa experiência você usou um calorímetro bem simples. Os resultados que você obteve foram maiores ou menores do que aqueles seriam obtidos se utilizasse um calorímetro melhor? Por quê?