

## Experiência 3: DETERMINAÇÃO DO CALOR DE REAÇÃO

### 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 em um processo químico com o liberado por um processo físico e de uma reação de neutralização ácido-base.

### 2. Questões de estudo

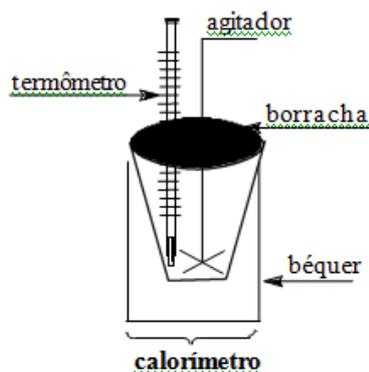
- Como medir o calor liberado por uma determinada massa de vela?
- Há absorção ou liberação de calor na mudança de estado físico de líquido para sólido em uma vela? Como proceder experimentalmente para responder a esta pergunta?

### 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 do material em estudo, de um grau Celsius ( $1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

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.

<b>Materiais</b>	<b>Calor específico (cal g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>)</b>
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 1,0 °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 de 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  $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$ , onde:  $Q$  = calor envolvido no processo;  $m$  = massa do material, em grama;  $c$  = calor específico;  $\Delta T$  = 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:

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

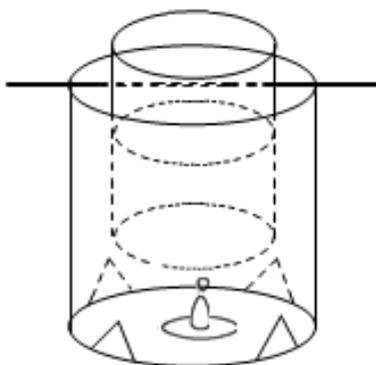
Medidas efetuadas desta forma estão sujeitas a conter erro (de medida, do método, do equipamento, erro pessoal, etc.), mas é desta forma que se deve trabalhar no laboratório. Partindo-se de uma hipótese otimista, tenta-se minimizar os erros

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

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 ( $\Delta H$ ), que é calculada por:

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

Onde,  $\Delta U$  é a variação da energia interna,  $\Delta V$  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:

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

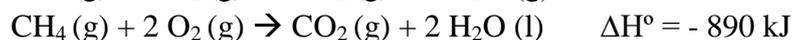
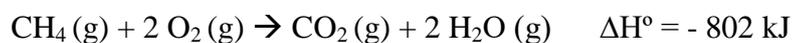
$$\Delta H = q$$

**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

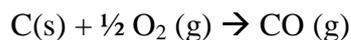
Todas as reações químicas são acompanhadas por transferência de energia, na forma de calor. O calor liberado ou absorvido depende do estado físico dos reagentes e produtos, e das condições sob as quais a reação ocorre. A variação de entalpia ( $\Delta H$ ) obtida sob condições controladas é chamada de entalpia padrão de reação ( $\Delta H^\circ$ ), sendo os valores tabelados e disponíveis na literatura especializada. 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:



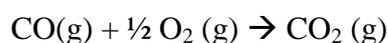
### 3.4. Lei de Hess

Considerando que a entalpia é uma função de estado, o  $\Delta H$  é independente do caminho entre os estados inicial e final. Neste contexto aplica-se a Lei de Hess, a qual afirma que a entalpia total da reação é a soma das entalpias de reação das etapas em que a reação pode ser dividida.

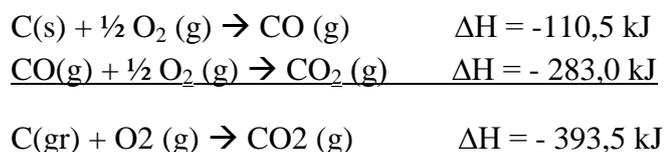
Por exemplo, a oxidação do carbono na forma de grafita (C(s)) para dióxido de carbono pode ser imaginada em duas etapas. A oxidação do carbono a monóxido de carbono:



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 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 será determinado o valor do calor liberado em uma reação de neutralização (entre um ácido e uma base).

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. Pré-laboratório

1. Apresente a equação da reação química para a combustão completa da cera de uma vela, considere a fórmula da cera como sendo  $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ .
2. Apresente a equação da reação química de neutralização entre  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  e  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ .
3. Dadas duas amostras, com iguais massas, de etanol e água, qual desses dois líquidos irá absorver mais calor? Por quê?

#### 5. Parte experimental

Na primeira parte da experiência será determinado 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, será efetuada a determinação do calor de neutralização (o calorímetro será um béquer) para a reação entre um ácido forte (HCl) e uma base forte (NaOH).

**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 comentado no relatório, na discussão dos dados. Portanto, espera-se que o graduando do curso de Licenciatura em Química seja capaz de distinguir o calor da reação de combustão, o calor de solidificação da vela e o calor da reação de neutralização.

### 5.1. 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

### 5.2. 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.

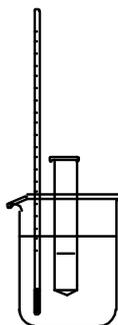
3. Pese um béquer vazio com precisão de 0,01g. Esse béquer será o calorímetro utilizado nesta parte do experimento. Coloque água suficiente para cobrir a cera contida no tubo de ensaio, conforme ilustrado na **Figura 3**. Meça a temperatura da água e pese o béquer com a água.

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

### 6.3. Calor de Neutralização

1. Adicione 50 mL de solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup> em um béquer e anote a temperatura da solução. A seguir, adicione 50 mL da solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> 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 mol L<sup>-1</sup>.

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 cal g<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>.

#### Para o seu relatório:

1. Utilize o valor para o calor específico da lata,  $c = 0,10$  cal/g °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 C<sub>25</sub>H<sub>52</sub>). 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 ( $\Delta H_{\text{combustão}} = -14800$  kJ/mol) 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<sub>25</sub>H<sub>52</sub>) 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 bécquer  $c = 0,12 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$ .

### Curiosidade:

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 desta atividade experimental, 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.

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

- 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 presentes no alimento.