

Construção de um Calorímetro Simples para Determinação da Entalpia de Dissolução

Lúcia Daniela Wolf¹, Mônica Helena M. T. Assumpção², Alexandro Alves Madi¹, Viviane Gomes Bonifácio³ e Orlando Fatibello-Filho^{1*},

¹*Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP - Brasil*

²*Universidade Federal do ABC, Santo André, SP - Brasil*

³*Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento LACTEC, Curitiba, PR - Brasil*

* *bello@ufscar.br*

Resumo:

Neste artigo é descrito a construção de um calorímetro simples para o desenvolvimento de um protocolo com o qual é possível determinar a entalpia de dissolução de sais. Para isto, foram utilizadas soluções de sais de carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, sulfato de cobre e cloreto de sódio bem como termômetro e recipiente de poliestireno expandido (isopor). O experimento permite assimilar alguns conceitos sobre Termoquímica e pode ser aplicado em qualquer escola de ensino médio, visto que utiliza material de fácil aquisição e baixo custo.

Palavras-chave: calorimetria, entalpia de dissolução, 1^a Lei da Termodinâmica.

Introdução

Todos os processos físicos e químicos envolvem, além das transformações materiais (reações químicas) e mudanças de estados físicos, variações energéticas. Desta maneira, um enfoque que é dado pela calorimetria, se baseia justamente em medir as variações energéticas que acompanham os processos físicos e químicos. A parte da calorimetria que trata especificamente destas variações de temperatura é conhecida como Termoquímica. O conceito da calorimetria envolve a aplicação da primeira lei da Termodinâmica que estabelece que a energia é conservada nas transformações.

A medida direta dos calores envolvidos nas reações químicas é uma parte da calorimetria a qual não é muito valorizada uma vez que muitas destas reações ocorrem sob condições que estão fora do alcance das medidas calorimétricas diretas. No entanto, reações de dissociação, neutralização e muitas reações iônicas de precipitação, são susceptíveis de observação calorimétrica direta.

As reações químicas sempre estão acompanhadas de uma liberação ou absorção de energia. Se a energia dos produtos for menor que a energia dos reagentes, então o sistema libera energia na forma de calor (reação exotérmica), causando aumento na temperatura do meio. Por outro lado, se a energia dos produtos for maior que a energia dos reagentes, o sistema absorve energia durante a reação (reação endotérmica), retirando calor do meio e conseqüentemente diminuindo a temperatura do sistema.

A energia de qualquer sistema pode ser expressa em termos de seu equivalente em calor, entalpia (H). Quando a reação é conduzida sob pressão constante, a variação de entalpia, designada por ΔH , é dada simplesmente pela diferença entre as entalpias dos produtos e dos reagentes (Toma *et. al*, 1979) como segue a expressão (Equação 1)

$$\Delta H = \sum H_f(\text{produtos}) - \sum H_f(\text{reagentes}) \quad (1)$$

sendo

H_f = entalpia de formação das substâncias e os valores de ΔH expressos em Joule (J).

Para medir as entalpias de reação, empregam-se geralmente, calorímetros que consistem usualmente de uma câmara de reação, a qual contém um termômetro e um agitador. Os calorímetros são projetados para manter a transferência de calor entre o interior e as vizinhanças ao mínimo valor absoluto. A variação de entalpia para alguns tipos de reações tem nome especial como, por exemplo, na dissolução de um soluto em um solvente, essa variação é conhecida como entalpia de dissolução, ΔH_{diss} . (ou entalpia de solução).

Para calcular a quantidade de calor liberada ou absorvida durante a reação de dissolução, é necessário conhecer a capacidade calorífica do interior do calorímetro. Esse conceito, de acordo com Russel, baseia-se na quantidade de calor necessária para elevar a temperatura do sistema de 1 °C. A determinação da capacidade calorífica de um calorímetro é feita utilizando-se água. O calor cedido/ganho pela água deve ser igual ao calor ganho/cedido pelo calorímetro, isto é:

$$q_{\text{cal}} = -q_{\text{água}} \quad (2)$$

sendo

$$q_{\text{cal}} = C \cdot \Delta T \text{ (calor liberado/absorvido pelo calorímetro);}$$

C = capacidade calorífica do calorímetro;

ΔT = variação de temperatura;

$$q_{\text{água}} = m \cdot c \cdot \Delta T \text{ (calor absorvido/liberado pela água);}$$

m = massa da água.

Assim, substituindo-se estas variáveis na Equação 2, tem-se:

$$C_{\text{cal}} \cdot (T_f - T_2) = - m \cdot c_{\text{água}} \cdot (T_f - T_1) \quad (3)$$

ou

$$C_{\text{cal}} = - m \cdot c_{\text{água}} \cdot (T_f - T_1) / ((T_f - T_2)) \quad (4)$$

Sendo: T_f a temperatura final do calorímetro, após dissolução do sal; T_2 a temperatura do calorímetro vazio e T_1 a temperatura da H_2O no calorímetro.

Conhecendo-se a capacidade calorífica do calorímetro, é possível determinar experimentalmente a entalpia de dissolução de uma substância contida no calorímetro de acordo com as Equações 5 e 6:

$$q_{\text{reação}} = q_{\text{dissolução}} + q_{\text{calorímetro}} \quad (5)$$

sendo

$q_{\text{reação}} = \text{calor liberado na reação};$

$q_{\text{dissolução}} = q_{\text{solvente}} + q_{\text{soluto}}$ (calor absorvido pela solução);

$q_{\text{solvente}} = m_{\text{água}} \cdot c_{\text{água}} \cdot \Delta T$

$q_{\text{soluto}} = m_{\text{sal}} \cdot c_{\text{sal}} \cdot \Delta T$

$q_{\text{calorímetro}} = C \cdot \Delta T$ (calor absorvido pelo calorímetro)

$$\Delta H = q_{\text{reação}} / n \quad (6)$$

onde

$n = \text{quantidade de matéria que dissolveu}$

Substituindo-se a Eq. 5 na Eq. 6 obtém-se:

$$\Delta H = -[C_{\text{cal}} (T_f - T_2) + m_{\text{água}} \cdot c_{\text{água}} \cdot (T_f - T_1) + m_{\text{sal}} \cdot c_{\text{sal}} \cdot (T_f - T_{\text{sal}})]/n_{\text{sal}} \quad (7)$$

Parte Experimental

Material e reagentes

1 recipiente de poliestireno expandido (isopor) para mamadeira (para substituir o calorímetro)

1 recipiente plástico para substituir o béquer (frasco de maionese)

1 motor N20 (motor de brinquedos)

1 tudo de caneta esferográfica

Bastão de cola quente

Aplicador de cola quente

Balança analítica

Termômetro comum (fundo escala de 1 °C)

Termômetro de Aquário

Água destilada

Carbonato de sódio (Na₂CO₃)

Hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO₃)

Sulfato de cobre (CuSO₄)

Cloreto de sódio (NaCl)

Procedimento

Para a execução do experimento, procedeu-se à montagem do sistema ilustrado na Figura 1.



Figura 1. Recipiente de poliestireno expandido (isopor) para mamadeiras utilizado para a construção do calorímetro.

a) Descrição da construção do calorímetro

Com um estilete, cortou-se um retângulo no isopor de modo que fosse possível adaptar um pedaço de vidro para facilitar a visualização do termômetro no seu interior. Dentro do isopor, colocou-se o recipiente plástico com tampa. Na tampa fez-se dois orifícios, um retangular

para adição dos reagentes no interior do vidro e o outro para acoplar um suporte de borracha para encaixar o termômetro e facilitar sua retirada em cada reação (Figuras 2 e 3).



Figura 2. Tampa do recipiente de plástico com o termômetro e o tubo de caneta estereográfica.



Figura 3. Recipiente plástico com a tampa, o termômetro e o tubo de caneta estereográfica.

Para substituir o agitador magnético montou-se um sistema alternativo, confeccionado com objetos do cotidiano. Instalou-se um motor do lado externo do calorímetro para não dificultar a adição dos reagentes e garantir o isolamento térmico do sistema (Figura 4).

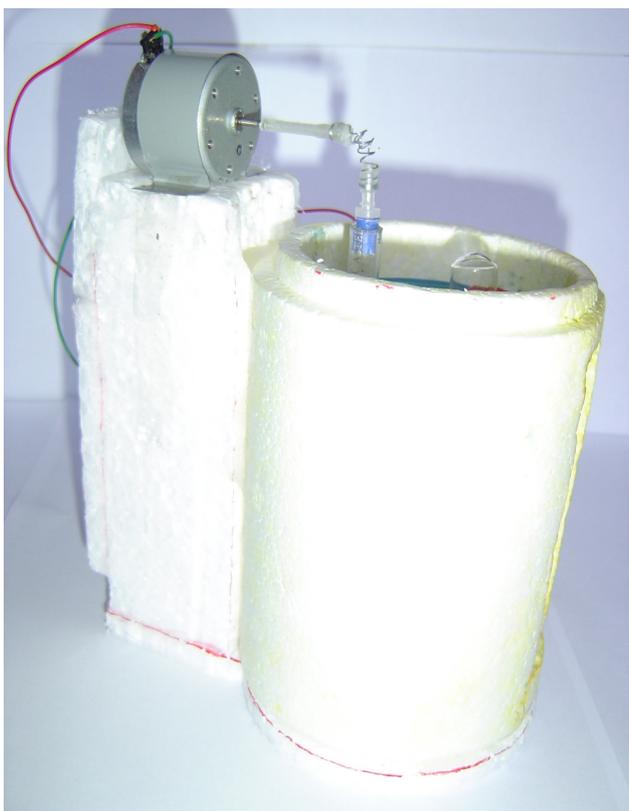
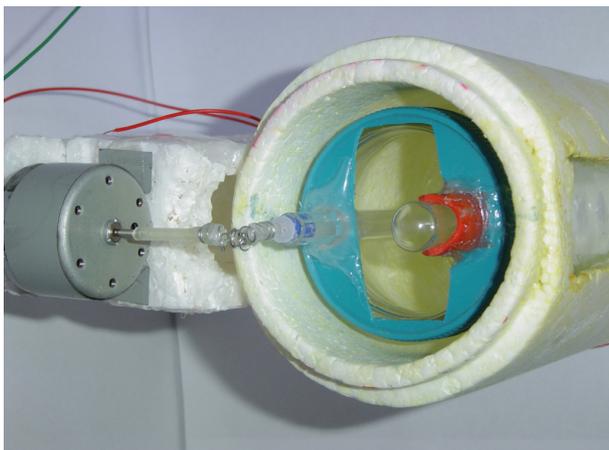


Figura 4. Isopor com o motor e o recipiente já acoplados.

Neste motor foi fixada uma mola de caneta para que transmitisse seu movimento a um tubo de caneta esferográfica cuja carga foi adaptada a uma pequena hélice e fixada no interior do tubo para formar um sistema que gire livremente (Figura 5).



b) Determinação da capacidade calorífica do calorímetro

Após a construção do calorímetro, determinou-se sua capacidade calorífica (C_{cal}), procedendo-se conforme descrito por Assumpção *et al.* Mediu-se a temperatura inicial do calorímetro, adicionou-se um volume de 200 mL de água destilada a 50 °C. Em seguida, mediu-se a temperatura do conjunto (calorímetro + água) após estabilização da mesma e, então, efetuou-se os cálculos para obtenção da capacidade calorífica do calorímetro.

c) Determinação da entalpia de dissociação

Determinada a capacidade calorífica do calorímetro, pesaram-se as massas dos sais supramencionados: 11,68g de NaCl; 21,20g de Na_2CO_3 ; 16,80g de NaHCO_3 e 49,94g de CuSO_4 .

Logo após, o primeiro sal foi introduzido no calorímetro contendo 200 mL de água. Fechou-se rapidamente o sistema e ligou-se o motor de modo que a agitação contribuísse para a dissolução do sal, evitando que ele se depositasse no fundo do frasco. A variação da temperatura foi acompanhada até atingir valor constante.

O calorímetro, após a dissolução de cada sal, foi lavado e seco, aguardando-se até que sua temperatura ficasse constante, podendo então ser utilizado novamente com o segundo sal e assim consecutivamente.

Resultados e Discussões

Determinação da Capacidade Calorífica do Calorímetro

Conhecendo o princípio da igualdade das trocas de calor, pode-se afirmar que a soma das quantidades de calor do calorímetro e da água é igual a zero, portanto, substituindo-se os valores obtidos experimentalmente na Equação (4) tem-se:

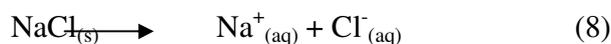
$$C_{\text{cal}} = - 197,2 \times 4,184 (43 - 46)/(43 - 25)$$

$$C_{\text{cal}} = 137,5 \text{ J}^\circ\text{C}$$

Obs.: considerar a capacidade calorífica específica e a densidade da água iguais a da água pura, 4,184 J/g °C e 0,986 g/cm³, respectivamente

Determinação do Calor de Dissolução dos Sais (ΔH_{diss})

O NaCl, por exemplo, se dissocia da seguinte forma (Equação 8)



De acordo com os dados obtidos experimentalmente, calculou-se o calor de dissolução do NaCl:

$$C_{\text{cal}} = 137,5 \text{ J}^\circ\text{C};$$

$T_f = 23,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura final do calorímetro, após dissolução do sal);

$T_2 = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura do calorímetro vazio);

$c_{\text{água}} = 4,184\text{ J/g }^\circ\text{C}$;

$T_1 = 24\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura da H_2O no calorímetro);

$c_{\text{sal}} =$ capacidade calorífica específica do $\text{NaCl} = 0,722\text{ J/g }^\circ\text{C}$;

$T_{\text{sal}} = 25\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura do sal);

$n = 0,2\text{ mol}$ (quantidade de matéria do sal).

Substituindo esses valores na equação (7), obtém-se:

$$\Delta H_{\text{diss}} = + 3,16\text{ kJ/mol}$$

O mesmo procedimento empregado para cálculo da entalpia do NaCl fora empregado para os demais sais. Os valores de entalpia de dissolução obtidos experimentalmente além dos valores teóricos são mostrados na tabela abaixo (Tabela 1).

Tabela 1: Valores de entalpia de dissociação obtidos experimentalmente e valores teóricos

Sal	$\Delta H_{\text{dissolução}}$ (experimental) / kJ/mol	$\Delta H_{\text{dissolução}}$ (teórico) / kJ/mol
NaCl	+ 3,16	+ 3,88
Na_2CO_3	- 24,66	- 23,29
NaHCO_3	+17,54	+17,15

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-13,19	-15,90
---	--------	--------

* o sinal algébrico indica se a reação é endotérmica (+) ou exotérmica (-)

Conclusões

A realização deste experimento permite ao aluno a assimilação de alguns conceitos termoquímicos de fundamental importância como: a Primeira Lei da Termodinâmica, entalpia, reação endotérmica, reação exotérmica, capacidade calorífica, calor de dissolução, entre outros. Desta forma, este experimento consiste em utilizar materiais e reagentes de uso cotidiano para realização de um experimento com alto valor pedagógico. Neste experimento foi possível determinar as entalpias de dissolução de alguns sais, a partir de um calorímetro simples e de baixo custo, sendo obtidos valores muito próximos daqueles encontrados na literatura.

Questões propostas

- 1) O procedimento utilizado para a determinação do calor de dissolução de sais também pode ser usado para o calor de neutralização? Explique.
- 2) Porque o sistema deve ser isolado termicamente? Qual a função de um calorímetro?
- 3) O que diz a Primeira Lei da Termodinâmica?
- 4) Conceitue reações químicas em que ocorre liberação e reações com absorção de energia.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, CNPq e CAPES pelos recursos concedidos ao LABBES, ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa de OFF e à FAPESP pela bolsa de doutorado de VGB e de iniciação de MHMTA.

Referências bibliográficas

ASSUMPÇÃO, M. H. M. T.; WOLF, L. D.; BONIFÁCIO, V. G.; FATIBELLO-FILHO, O. *Construção de um Calorímetro de Baixo Custo para a Determinação de Entalpia de Neutralização*. Eclética Química, São Paulo, 35 (2): 63 - 69, 2010.

CASTELLAN, G. *Fundamentos de Físico- Química*. Trad. De C. M. P dos Santos e R. B. Faria. Rio De Janeiro, Livros técnicos e científicos, 1986.

GIESBRECHT, E.; FELICÍSSIMO, A. M. P.; TOMA, H. E.; PRADO, J. C.; AAS, K. Z.; BARBIERI, L.; MARCONDES, M. E. R.; CONSTANTINO, M. G.; KUYA, M. K.; ISUYAMA, R.; NAJJAR, R.; OSÓRIO, V. K. L.; DE OLIVEIRA, W. *Experiências de química : técnicas e conceitos básicos*. PEQ-Projetos de Ensino de Química Moderna São Paulo 1982.

MAHAN, B. H. *Química um Curso Universitário*. Trad Ebe Barbieri Melardi. São Paulo, 1970.

RUSSEL, J.B. *Química Geral*. 2^a ed, Trad. M. A. Brotto et al, São Paulo: Makron Books do Brasil Editora Ltda, 1994.

Construction of a Simple Calorimeter for the Enthalpy of Dissolution Determination

Abstract:

In this article the construction of a simple calorimeter for the development of a protocol with which it is possible to determine the enthalpy of dissolution of salts is described. Thereunto, salts solutions such as sodium carbonate, sodium bicarbonate, copper sulfate and sodium chloride besides one thermometer and one expanded-polystyrene (Styrofoam) container were used. The experiment allows to assimilate Thermochemistry concepts and can be applied to any high school, since it uses materials easily obtainable at low cost.

Keywords: calorimetry, enthalpy of dissolution, first law of Thermodynamics

Legenda das figuras

Figura 1. Recipiente de poliestireno expandido (isopor) para mamadeiras utilizado para a construção do calorímetro.

Figura 2. Tampa do recipiente de plástico com o termômetro e o tubo de caneta estereográfica.

Figura 3. Recipiente plástico com a tampa, o termômetro e o tubo de caneta estereográfica.

Figura 4. Isopor com o motor e o recipiente já acoplados.