

CONSTRUÇÃO DE UM CALORÍMETRO DE BAIXO CUSTO PARA A DETERMINAÇÃO DE ENTALPIA DE NEUTRALIZAÇÃO

M. H. M. T. Assumpção², L. D. Wolf¹, V. G. Bonifácio³ e O. Fatibello-Filho^{1*}

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

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

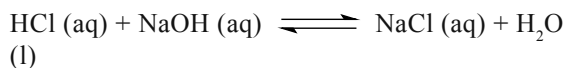
³Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento LACTEC, Curitiba, PR - Brasil

* bello@ufscar.br

Resumo: Neste artigo descreve-se a construção de um calorímetro simples, utilizando materiais de fácil aquisição, para a determinação de entalpia de neutralização (pressão constante) de reações ácido-base. Foram utilizadas para o desenvolvimento do experimento soluções de ácidos e bases fortes e fracos, além de termômetro e recipiente de poliestireno expandido (isopor) para a medida e manutenção da temperatura, respectivamente. Com este experimento, foi então possível determinar a entalpia de neutralização (ΔH) de algumas reações de neutralização e compará-las com o valor mais aceito de $-55,84 \text{ kJ mol}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [1].

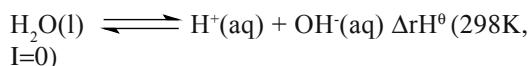
Palavras-chave: entalpia de neutralização, calorimetria, cálculo da entalpia de neutralização.

Introdução



Ácidos e Bases, Reações de Neutralização

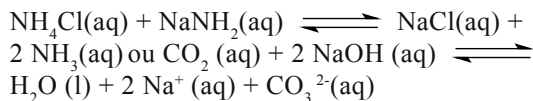
Existem várias teorias sobre acidez e basicidade. Nos primórdios da química os ácidos eram identificados pelo seu gosto azedo “ácido” e pelo seu efeito sobre certos pigmentos de plantas (por exemplo, o tornassol). Em 1884, Arrhenius sugeriu a teoria da dissociação eletrolítica e propôs a auto-ionização da água:



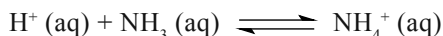
Substâncias que produzem H^+ foram denominadas ácidos e substâncias que produzem OH^- , bases, sendo uma típica reação de neutralização a reação a seguir [2]:

Até o final do século 19, acreditava-se que a água era o único solvente no qual reações iônicas poderiam ocorrer. No entanto, estudos realizados em 1897 por Cady e em 1898 por Franklin e Kraus sobre reações em amônia líquida e por Walden em 1899 em dióxido de enxofre líquido, revelaram muitas analogias com as reações ocorridas em água [2].

Em 1923, Brønsted e Lowry definiram ácidos como sendo uma espécie que possui tendência a perder ou doar um próton e bases como sendo uma espécie que possui tendência a aceitar ou adicionar um próton [3]. Assim, uma típica reação de neutralização pode ser representada pelas reações a seguir:



Já Lewis, definiu ácidos como sendo substâncias capazes de receber pares de elétrons e bases como sendo substâncias capazes de doar pares de elétrons. Assim, um próton pode ser caracterizado por um ácido de Lewis e a amônia como uma base de Lewis, pois o par de elétrons livre do nitrogênio pode ser doado para o próton:



Além das definições já descritas, existem inúmeras outras como as definições de Cady e Elsey, Lux-Flood e Usanovich, no entanto as mais conhecidas são as supramencionadas. Para definição da entalpia de neutralização será utilizada a teoria de Arrhenius.

Entalpia de Neutralização

De 1882 a 1886, Julius Thomsen publicou dados de entalpias de neutralização de ácidos e bases. Esse pesquisador verificou que a entalpia de neutralização de um ácido forte por uma base forte em solução diluída era praticamente constante e igual a $-57,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [4].

Esse resultado e alguns dados de condutividade conduziram Svante Arrhenius a propor, em 1887, uma nova teoria para o comportamento das soluções eletrolíticas. Esse sugeriu que na solução existe um equilíbrio entre as moléculas não dissociadas do soluto e os íons que delas provêm pela dissociação eletrolítica. Os ácidos e as bases fortes sendo quase que totalmente dissociados, sua interação era, em todos os casos, equivalente a $\text{H}^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ explicando assim a constância do valor da entalpia de neutralização dos mesmos.

Assim sendo, a entalpia de neutralização pode ser definida como o calor liberado durante a neutralização de uma solução diluída de ácido por uma solução diluída de base. Essa entalpia de neutralização é sempre igual a $-55,84 \text{ kJ mol}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [1].

Processo Endotérmico

Um processo é dito endotérmico quando este absorve calor do ambiente. Quando um processo endotérmico ocorre num sistema (local onde se realiza o processo em estudo como célula ou vaso calorimétrico) com fronteiras (região entre o sistema e o ambiente) diatérmicas, há entrada de energia no sistema, na forma de calor. Quando um processo endotérmico ocorre num sistema com fronteiras adiabáticas, a temperatura do sistema diminui. A variação de entalpia (ΔH) de um processo endotérmico é positiva, uma vez que a entalpia dos produtos, $\Delta H(\text{p})$, é maior que a entalpia dos reagentes, $\Delta H(\text{r})$. Um exemplo de processo endotérmico é o da vaporização da água.

Processo Exotérmico

Um processo é dito exotérmico quando este cede energia na forma de calor para o ambiente. Quando um processo exotérmico ocorre num sistema com fronteiras diatérmicas, há liberação de calor para as vizinhanças (parte do universo vizinha ao sistema de onde se faz as observações ou medidas). Quando um processo exotérmico ocorre num sistema com fronteiras adiabáticas, a temperatura do sistema se eleva. A variação de entalpia (ΔH) de um processo exotérmico é negativa, uma vez que, a entalpia dos produtos, $\Delta H(\text{p})$, é menor que o a entalpia dos reagentes $\Delta H(\text{r})$. Um exemplo de processo exotérmico é a reação de combustão.

A entalpia de uma determinada reação é calculada mediante as entalpias de formação das substâncias em questão, e de acordo com as expressões (Equações 1 e 2):

$$\Delta H = \Delta H_{\text{p}} - \Delta H_{\text{r}} \quad (1)$$

$$\Delta H = \sum H_{\text{f}}(\text{p}) - \sum H_{\text{f}}(\text{r}) \quad (2)$$

Sendo H_{f} a entalpia de formação das substâncias.

Fronteiras Diatérmicas

Fronteiras que são permeáveis à passagem de energia na forma de calor (como um béquer) são ditas diatérmicas.

Fronteiras Adiabáticas

Fronteiras que não permitem a transferência de energia na forma de calor são ditas adiabáticas.

Calorímetros

Calorímetros são definidos como aparelhos para medir variações de energia em situações onde a temperatura desempenha um papel primordial [5].

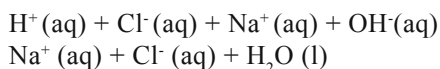
Os calorímetros são classificados de acordo com as trocas térmicas. São considerados **adiabáticos** quando não há troca de calor entre a célula e o ambiente (fronteira adiabática); **isotérmicos** quando as trocas de calor entre a célula e o ambiente são intensas (fronteira diatérmica) e **isoperibólico** quando o ambiente está a uma temperatura constante e as trocas de calor entre as duas partes são pequenas.

O calorímetro construído no presente artigo pode ser considerado isoperibólico (também chamado de jaqueta isotérmica) uma vez que há uma pequena troca de calor entre o vaso calorimétrico e o meio ambiente. Um calorímetro similar foi empregado recentemente por Braathen et al. [6] para a determinação da entalpia de decomposição do peróxido de hidrogênio com grande sucesso.

Esse experimento tem como principal objetivo mostrar que a entalpia de neutralização (ΔH de neutralização) de um ácido forte com uma base forte, de um ácido forte com uma base fraca, de um ácido fraco com uma base forte, ou de um ácido fraco com uma base fraca, é constante e igual a $-55,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ [1]. Sendo assim, são apresentados nesse trabalho alguns cálculos da entalpia de neutralização (ΔH de neutralização), bem como um experimento simples e de fácil execução para a determinação de entalpia de neutralização.

Cálculos (Teóricos) das Entalpias de Neutralização (em kJ mol^{-1}) [3]

Entalpia de Neutralização de um ácido forte com uma base forte: $\text{HCl}_{(aq)} + \text{NaOH}_{(aq)}$



$$\Delta H = \sum H_f(\text{p}) - \sum H_f(\text{r})$$

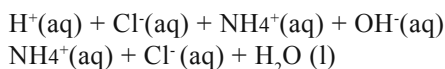
$$\Delta H = \{H_f(\text{Na}^+) + H_f(\text{Cl}^-) + H_f(\text{H}_2\text{O})\} - \{H_f(\text{H}^+) \\ + H_f(\text{Cl}^-) + H_f(\text{Na}^+) + H_f(\text{OH}^-)\}$$

$$\Delta H = \{(-240,12) + (-167,16) + \{(-285,83)\} - \{(0) \\ + (-167,16) + (-240,12) + (-229,99)\}$$

$$\Delta H = -55,84 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C) (reação exotérmica)}$$

onde H_f é a entalpia de formação de cada espécie/substância

Entalpia de neutralização de um ácido forte com uma base fraca: $\text{HCl}_{(aq)} + \text{NH}_3_{(aq)}$

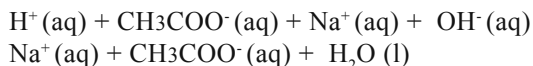


$$\Delta H = \sum H_f(\text{p}) - \sum H_f(\text{r})$$

$$\Delta H = \{H_f(\text{NH}_4^+) + H_f(\text{Cl}^-) + H_f(\text{H}_2\text{O})\} - \{H_f(\text{H}^+) \\ + H_f(\text{Cl}^-) + H_f(\text{NH}_4^+) + H_f(\text{OH}^-)\}$$

$$\Delta H = \{(-132,51) + (-167,16) + (-285,83)\} - \{(0) \\ + (-167,16) + (-132,51) + (229,99)\}$$

$$\Delta H = -55,84 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C) (reação exotérmica)}$$

Entalpia de neutralização de um ácido fraco com uma base forte: $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 

$$\Delta H = \sum H_f(\text{p}) - \sum H_f(\text{r})$$

$$\Delta H = \{H_f(\text{H}_2\text{O}) + H_f(\text{Na}^+) + H_f(\text{CH}_3\text{COO}^-)\} - \{H_f(\text{H}^+) + H_f(\text{CH}_3\text{COO}^-) + H_f(\text{Na}^+) + H_f(\text{OH}^-)\}$$

$$\Delta H = \{(-285,83) + (-240,12) + (-488,90)\} - \{(0) + (-488,90) + (-240,12) + (-229,99)\}$$

$$\Delta H = -55,84 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C) (reação exotérmica)}$$

Para a determinação experimental da entalpia de neutralização neste trabalho utilizaram-se as seguintes expressões (Eqs. 6 - 10):

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

$$q_{\text{reação}} = q_{\text{calorímetro}} + q_{\text{solução e}}$$

$$q_{\text{solução}} = q_{\text{sol.ácida}} + q_{\text{sol.básica}}$$

$$\Delta H = \frac{q_{\text{calorímetro}} + q_{\text{sol.ácida}} + q_{\text{sol.básica}}}{n} \quad (7) \quad \text{onde:}$$

$$q = C \Delta T \quad (8)$$

$$C = m c \quad (9)$$

Substituindo-se as equações 7 - 9 em 6, obtém-se a equação 10:

$$\Delta H = - \left[\frac{C_{\text{cal}}(T_f - T_i) + m_{\text{HX}} C_{\text{HX}}(T_f - T_{\text{HX}}) + m_{\text{OH}} C_{\text{OH}}(T_f - T_{\text{mOH}})}{n_{\text{mOH}}} \right] \quad (10)$$

sendo:

T_{HX} = temperatura inicial da solução do ácido

T_{mOH} = temperatura inicial da solução da base

T_f = Temperatura final do calorímetro e da solução do sal

n_{mOH} = quantidade de matéria da base na solução utilizada

m_{HX} e m_{OH} = são as massas das soluções de ácido e de base, respectivamente

C_{HX} e C_{mOH} são as capacidades caloríficas específicas destas soluções, consideradas como sendo igual ao calor específico da água (4,182 J/g °C)

Procedimento Experimental**Material e Reagentes**

1 recipiente de poliestireno expandido (isopor) para garrafas de 600 mL (para substituir o calorímetro)

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

1 termômetro pequeno (de aquário) ou termômetro contendo álcool [6]

2 balões volumétricos (ou copos de 100 mL) para preparação das soluções

1 pipeta volumétrica (ou seringa de injeção calibrada) para pipetar a solução ácida

1 pedaço de vidro (visor do calorímetro)

Ácido clorídrico (ou ácido muriático)

Hidróxido de sódio (ou soda cáustica)

Ácido acético (ou vinagre)

Água destilada

Foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio 1,5 mol L⁻¹ e 0,67 mol L⁻¹; solução de ácido

clorídrico $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ e solução de ácido acético na concentração de $0,67 \text{ mol L}^{-1}$. Estas soluções foram previamente padronizadas [7,8].

Procedimento

a) Construção do calorímetro

Para a construção do calorímetro, recortou-se um retângulo no recipiente (de poliestireno expandido) para garrafas de 600 mL de modo que fosse possível adaptar o pedaço de vidro (visor), como mostrado na Figura 1. No interior do calorímetro foi colocado o recipiente plástico, substituindo o béquer, e dentro deste, foi afixado o termômetro com fita adesiva, como ilustram as Figuras 1 e 2.



Figura 1. Recipiente de poliestireno expandido (isopor) para garrafas de 600 mL utilizado para a construção do calorímetro.



Figura 2. Recipiente de plástico (frasco de maionese) utilizado com o termômetro afixado com fita adesiva.

b) Capacidade Calorífica do Calorímetro

A determinação da capacidade calorífica do calorímetro foi realizada como descrito na literatura [9], com ligeira modificação. Mediu-se a temperatura inicial do calorímetro, adicionou-se um volume de 200 mL de água destilada a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, mediu-se a temperatura do conjunto (calorímetro + água) após estabilização da mesma e, então, efetuou-se os seguintes cálculos (Eq. 11):

$$C_{\text{cal}} = (m_{\text{água}}) \times C_{\text{água}} \times (T_{\text{cal+água}} - T_{\text{água}}) / (T_{\text{cal+água}} - T_{\text{cal}}) \quad (11)$$

Considerando-se que:

Densidade da água * = $0,986 \text{ g mL}^{-1}$

Temperatura do calorímetro (T_{cal}) = $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$

Temperatura da água ($T_{\text{água}}$) = $50,0 \text{ }^\circ\text{C}$

Temperatura (calorímetro + água) ($T_{\text{cal+água}}$) = $48,0 \text{ }^\circ\text{C}$

Volume água = 200 mL

Capacidade calorífica da água ($C_{\text{água}}$) = 4,18 J/g °C

Massa água = 200 mL x 0,986 g/mL = 197,20 g

Substituindo-se estes valores na equação (11), tem-se:

$$C_{\text{cal}} = 197,20 \times 4,18 \times (48,0 - 50,0) / (48,0 - 22,0)$$

$$C_{\text{cal}} = 63,4 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$$

*Obs.: Conhecendo a densidade da água em diversas temperaturas é possível obter a massa da água empregando a relação $d = m \cdot v^{-1}$.

Resultados e Discussão

a) Determinação da entalpia de neutralização de um ácido forte com uma base forte

Para a determinação experimental da entalpia de neutralização de um ácido forte com uma base forte, reagiram-se 100 mL de ácido clorídrico 1,5 mol L⁻¹ e 100 mL de hidróxido de sódio 1,5 mol L⁻¹. Para tal procedimento anotou-se as temperaturas iniciais das soluções e também as respectivas massas. Colocou-se então a primeira solução e em seguida, a segunda. Agitou-se manualmente a solução resultante, obtendo assim um aumento da temperatura, sendo registrada a temperatura máxima. Os experimentos foram feitos em triplicata, sendo os valores médios os seguintes.

hidróxido de sódio: m = 106,78 g

$$T_{\text{inicial}} = 25,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

ácido clorídrico: m = 101,71 g

$$T_{\text{inicial}} = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

calorímetro: $T_{\text{inicial}} = 22,0 \text{ } ^\circ\text{C}$

$$T_{\text{final}} = 34,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$n_{\text{OH}} = 0,15 \text{ mol}$$

Substituindo-se estes valores na Equação (10):

$$\Delta H = - \frac{[63,4 \times (34,5 - 22,0) + 101,71 \times 4,18 \times (34,5 - 25,0) + 106,78 \times 4,18 \times (34,5 - 25,5)]}{0,15}$$

$$\Delta H = - 59,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Determinação da entalpia de neutralização de um ácido fraco com uma base forte

Para a determinação experimental da entalpia de neutralização de um ácido fraco com uma base forte, utilizou-se 100 mL de ácido acético 0,67 mol L⁻¹ e 100 mL de hidróxido de sódio 0,67 mol L⁻¹. Utilizou-se o mesmo procedimento, em triplicata, para a determinação da entalpia de neutralização de um ácido forte com uma base forte e os seguintes valores médios foram encontrados:

hidróxido de sódio: m = 102,37 g

$$T_{\text{inicial}} = 23,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

ácido acético: m = 100,36 g

$$T_{\text{inicial}} = 23,0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

calorímetro: $T_{\text{inicial}} = 23,5 \text{ } ^\circ\text{C}$

$$T_{\text{final}} = 27,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$n_{\text{OH}} = 0,067 \text{ mol}$$

Calculou-se então a entalpia de neutralização, ΔH :

$$\Delta H = - \frac{[63,4 \times (27,5 - 23,5) + 100,36 \times 4,18 \times (27,5 - 23,0) + 102,37 \times 4,18 \times (27,5 - 23,5)]}{0,067}$$

$$\Delta H = - 57,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Conclusões

O experimento proposto envolve o conceito de preparo, padronização e diluição de soluções ácidas e básicas [7,8]. Ademais, o objetivo do presente estudo foi ilustrar a entalpia de neutralização (reagindo um ácido e uma base com concentrações, massas e temperaturas conhecidas) por meio de um experimento simples, rápido e de baixo custo. O valor do ΔH de neutralização é constante uma vez que a reação é sempre a mesma ($H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l)$ ou $H_3O^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons 2 H_2O(l)$), mudando-se apenas os contra-íons (Cl^- por CH_3COO^- e NH_4^+ por Na^+), que não participam da reação. O erro percentual relativo médio de 4,5 % entre o valor calculado e aqueles determinados experimentalmente é devido à baixa precisão do termômetro empregado e, também, a pequena perda de calor entre o sistema e as vizinhanças. Usando um termômetro de mesma precisão que o empregado neste trabalho [6] encontrou-se um erro médio de 3 % na determi-

nação da entalpia de decomposição do peróxido de hidrogênio. O emprego de termômetro digital, que mede a temperatura em décimo de graus, o valor encontrado de entalpia de neutralização ficou muito mais próximo do valor teórico (erro relativo de 1,6 %). Assim sendo, diversos docentes podem realizar o presente experimento em sala de aula, após discussão dos conceitos envolvidos e cálculos da entalpia de neutralização, é importante ressaltar que, mesmo trabalhando-se com reagentes e materiais de uso cotidiano, é possível implementar um experimento simples e de baixo custo, mas de grande importância pedagógica.

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 iniciação científica de MHMTA (processo nº 05/03980-0).

Abstract: In this article the construction of a simple calorimeter (with easily acquired materials) for the determination of the enthalpy of neutralization at constant pressure of acid-base reactions is described. Solutions of weak and strong acids and bases, one thermometer, and one expanded-polystyrene (Styrofoam) container were used in the development of the experiment. With this calorimeter, it was possible to determine the enthalpy of neutralization of reactions and compare the obtained values with the most accepted one of $-55.84 \text{ kJ mol}^{-1}$, at 25°C [1].

Keywords: enthalpy of neutralization, calorimetry, calculation of enthalpy of neutralization.

Referências Bibliográficas

- [1] D.W. Mahoney, J.A. Sweeney, D.A. Davenport, R.W. Ramette, *J. Chem. Ed.* 58 (1981) 730-731.
- [2] J.D. LEE, *Química Inorgânica não Tão Concisa*, 5ª ed, Trad H. E.Toma et al., São Paulo, Edgard Blucher Editora Ltda, 1996, p. 131-134.
- [3] B.H. MAHAN, *Química - Um Curso Universitário*, Trad. Ebe Barbieri Melardi et al, 2ª ed., São Paulo: Edgard Blucher, 1970, p. 110-111, 205-221.
- [4] W.J. MOORE, *Físico-Química*. Vol. 2, Trad. Tibor Rabockai, São Paulo, Edgard Blucher, 1976, p. 391-392.
- [5] J.A. SIMONI, R.A. JORGE, *Química Nova*, 13 (1990) 108-111.
- [6] P.C. BRAATHEN, A.A. LUSTOSA, A.C. FONTES, K.G. SEVERINO, *Química Nova na Escola*, 29 (2008) 42-45.
- [7] A.I. VOGEL, *Análise Química Quantitativa*. Trad. J.C. Afonso et al. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000, p. 174-176.
- [8] W.T. SUAREZ, L.H. FERREIRA, O. FATIBELLO-FILHO, *Química Nova na Escola*, 25 (2007) 36-38.
- [9] C.J. MARZZACCO, *J. Chem. Ed.* 76 (1999) 1517-1518.