



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ROTEIRO DE AULAS DAS DISCIPLINAS

CQ 050: Físico-Química Experimental I

CQ 117: Termodinâmica e Eletroquímica Experimental

Baseada na apostila elaborada por:
Prof. Eduardo Lemos de Sá
Prof. Joaquim D. Da Motta Neto

TURMAS EQB, EQC

Responsável: Prof. Dr^a. Eduardo Lemos de Sá

Cronograma de Atividades

| Aula | 6 ^a | ATIVIDADES | Página |
|-----------|----------------|---|--------|
| 01 | 04/08 | Introdução ao curso | |
| 02 | 11/08 | 1 - Densidade dos gases | 01 |
| 03 | 18/08 | 2 - Determinação eletroquímica da constante de Avogadro | 04 |
| 04 | 25/08 | 3 - Expansão adiabática de gases | 06 |
| 05 | 01/09 | 4 - Calorimetria | 09 |
| | 08/09 | Feriado | |
| 06 | 15/09 | 5 - Equivalente elétrico do calor | 12 |
| 07 | 22/09 | <i>Aula de revisão</i> | |
| 08 | 29/09 | PRIMEIRA PROVA | |
| 09 | 06/10 | 6 - Pressão de vapor e entalpia de vaporização da água | |
| | 13/10 | Recesso | |
| 10 | 20/10 | 7 - Entalpia de formação do NH ₄ Cl(s) | 18 |
| 11 | 27/10 | 8 - Determinação do pK _a do ácido fosfórico | 21 |
| | 03/11 | Recesso | |
| 12 | 10/11 | 9 – Ionização do ácido acético | 23 |
| 13 | 17/11 | 10 - Termodinâmica da célula eletroquímica | 25 |
| 14 | 24/11 | <i>Aula de revisão</i> | |
| 15 | 01/12 | SEGUNDA PROVA | |
| | 08/12 | Semana de estudos e 2ª Chamada | |
| | 15/12 | EXAME FINAL | |

Avaliação: Duas provas; relatórios completos e pré-testes e pós-laboratório.

Cálculo da nota: $(0,2MR + 0,7MP + 0,1 \text{ testes}) = MS$ (Média do semestre)

onde:

MR = Média das notas de relatórios

MP = Média das notas das provas

Testes = Média dos testes

Relatório

Atenção!

Sempre faça uma análise crítica dos resultados e compare, sempre que possível, com dados da literatura. A seguir, calcule o erro relativo do experimento:

$$\%ER = \left(\frac{\text{valor obtido} - \text{valor verdadeiro}}{\text{valor verdadeiro}} \right) \times 100\%$$

Os títulos das tabelas devem ser colocados **acima** das mesmas, mas a legenda das figuras deve ser colocada **abaixo** das mesmas.

Apresente as conclusões de forma sucinta com os principais resultados obtidos juntamente com uma avaliação crítica do experimento.

Prova

Serão realizadas duas provas escritas e individuais no semestre. O objetivo da prova é avaliar os conhecimentos relacionados aos conhecimentos teóricos e experimentais para a execução dos experimentos. Ainda, o aluno deverá demonstrar que compreendeu todos os passos relacionados à transformação dos dados experimentais em resultados e conclusões dos experimentos.

Pré-Laboratório

O pré-teste será realizado no início de cada aula (primeiros 10 minutos). O objetivo do pré-teste é avaliar os conhecimentos relacionados aos aspectos teóricos e práticos do experimento a ser realizado e/ou do experimento realizado na aula anterior.

INTRODUÇÃO AO CURSO

Durante o curso, serão exigidos os conhecimentos adquiridos com relação à equação da reta, método dos mínimos quadrados, confecção de gráficos em papel milimetrado e uso de algarismos significativos. Quando for apresentar um gráfico, não se esqueça de usar o eixo x (abscissas) para as variáveis independentes e o eixo y (ordenadas) para as variáveis dependentes.

Os conceitos relativos a medidas de pressão serão brevemente descritos a seguir:

O barômetro de mercúrio foi inventado pelo matemático Evangelista Torricelli (1643). Nos seus estudos ele verificou que a altura de uma coluna de mercúrio variava alguns milímetros devido a ação da pressão atmosférica.

O manômetro é uma ferramenta aplicada para avaliar as pressões dos gases: geralmente, utiliza-se o manômetro de mercúrio, mas qualquer líquido poderia ser aplicado; não fosse o problema de suas densidades. Os conceitos envolvidos para se determinar pressões com manômetros de líquidos são os seguintes:

- Se uma coluna de um líquido apresenta uma seção transversal (A) então o volume contido numa altura (Δh) é calculado pela equação

$$V = A \cdot \Delta h$$

- A massa do líquido (m) está relacionada à sua densidade (ρ) pela equação

$$m = \rho \cdot V = \rho \cdot A \cdot \Delta h$$

- A força que a coluna exerce num dado ponto da coluna líquida será

$$F = mg = \rho \cdot A \cdot \Delta h \cdot g$$

sendo $g = 9,78 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ a aceleração gravitacional em Curitiba.

- A pressão (p) é a razão entre força por unidade de área,

$$p = \frac{F}{A} = \frac{\rho \cdot A \cdot \Delta h \cdot g}{A} = \rho \cdot g \cdot \Delta h$$

Portanto, a pressão exercida independe da área (A) da seção transversal da coluna de líquido do manômetro.

Considere, como exemplo, um local onde uma coluna de mercúrio tem a altura igual a 0,763 m. Como a densidade do mercúrio é de 13579 kg/m^3 , a pressão exercida pela atmosfera é:

$$p = \rho \cdot g \cdot \Delta h = (13579 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}) \times (9,80665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}) \times (0,763 \text{ m}) = 101328 \text{ Pa} = 101,3 \text{ kPa}$$

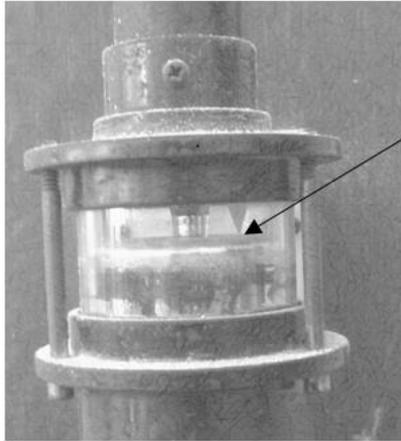
Existem dois tipos de manômetros: aberto e fechado. Quando o manômetro é do tipo aberto, é preciso somar a pressão atmosférica local com a pressão exercida pela altura da coluna de mercúrio, ou seja:

$$P_{\text{gás}} = P_{\text{atm}} + \Delta p$$

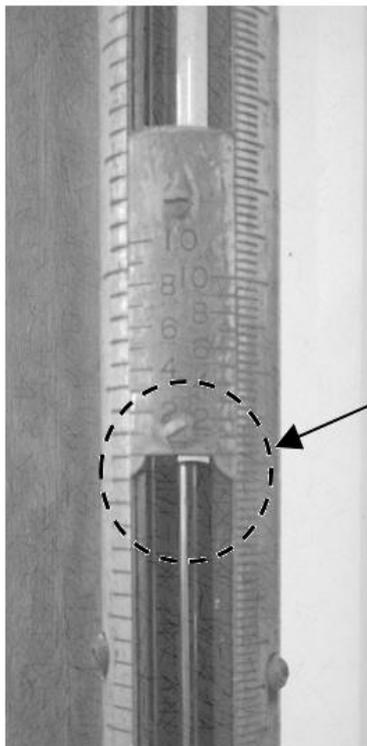
$$P_{\text{gás}} = P_{\text{atm}} + \rho g \Delta h$$

A pressão ambiente será determinada num barômetro e a pressão do gás poderá ser então calculada.

Em quase todos os experimentos deste curso, precisaremos fazer a leitura da pressão ambiente no barômetro que se encontra no Laboratório. Os passos para tal procedimento encontram-se a seguir:



1 – Com o parafuso de regulagem localizado na parte inferior do barômetro, alinhe a parte inferior do triângulo de modo a tocar ligeiramente na parte superior do menisco de mercúrio



2 – Com o parafuso localizado na parte lateral do barômetro, alinhe o zero da escala central direita com o menisco do mercúrio.

3 – Proceda à leitura da pressão de modo análogo à leitura feita num paquímetro.

4 – O resultado será expresso em mmHg.

5 – Lembre-se que:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2}$$

PRÁTICA 01 - DENSIDADE DE GASES

Pressão, temperatura, volume e quantidade de matéria é tudo que se precisa especificar para definir o estado de um sistema gasoso de um único componente. A relação entre essas variáveis pode ser expressa em termos de uma equação conhecida como **equação de estado**. Para um gás ideal, a equação de estado é: $pV = nRT$ onde p é a pressão, V o volume, n o número de moléculas, e T a temperatura do gás. A constante R possui valor de $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ no S.I.. O gás perfeito (ideal) não existe, mas em condições de baixas pressões ou elevadas temperaturas, a maioria dos gases apresenta comportamento de gás perfeito (ideal).

A equação de J.D. van de Waals (vdW) é uma equação de estado para gases compostos de partículas que têm um volume diferente de zero e forças de interação (atrativas e repulsivas). A equação foi desenvolvida por Johanner Diderik van der Waals em 1873, baseado em uma modificação da lei dos gases ideais. A equação tem uma aproximação melhor para comportamento de gases em condições onde as interações que ocorrem entre as partículas não podem ser desprezadas.

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

onde p é a pressão do gás, a é a medida da atração entre as partículas, V_m é o volume molar do gás ($V_m = V/n$), b representa o volume excluído pelas partículas, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta (em Kelvin). O valor de b está ligado ao raio atômico da partícula considerada, pois trata do volume excluído. →

Nesse experimento iremos determinar a densidade do gás CO_2 e discutir sobre o comportamento deste gás nas condições do laboratório (ideal *versus* real).

O gás será gerado através da reação que ocorre ao colocar um sonrisal em água. Observar que a composição de cada comprimido (4 gramas) de sonrisal é a seguinte: carbonato de sódio 400 mg, carbonato ácido de bicarbonato de sódio 1,700 g; ácido acetilsalicílico 0,325 g; ácido cítrico 1.575 mg.

A massa do gás CO_2 gerado será determinada pela estequiometria da reação e da consideração de que a reação está completamente deslocada para os produtos.

Materiais e Reagentes:

| | |
|-----------------------|-------------------|
| Tubo de ensaio grande | Cuba transparente |
| Proveta de 100,0 mL | Copo plástico |
| Mangueira com rolha | Sonrisal |

Procedimento:

1. Observe a montagem da aparelhagem na Figura 1.
2. Encha uma proveta de 100 mL com água até a borda e introduza-a rapidamente com a abertura para baixo dentro da cuba contendo água. Não deixe que entrem bolhas de ar. Para isso você pode tampar a proveta com a mão ou com papel toalha antes de virá-la.
3. Coloque a extremidade livre da mangueira dentro da proveta.
4. Pese 0,5 g de sonrisal. Anote a massa exatamente pesada: _____
5. Coloque água no tubo de vidro até aproximadamente a metade. Pese esse conjunto.
6. Coloque o sonrisal no conjunto tubo+água e feche o mais rápido possível de modo que todo o gás CO_2 gerado seja recolhido na proveta.

7. Iguale o nível de água na proveta com o nível de água na cuba e leia o volume de gás recolhido: $V =$ _____

Cálculos:

1. Através da diferença de massa, calcule a massa do gás formado na reação.
2. Calcule a densidade do gás obtida nesse experimento (ρ_{exp}) dividindo sua massa pelo volume ocupado.
3. Anote a temperatura e pressão ambientes e calcule a densidade que o gás deve apresentar caso ele se comporte como gás ideal (ρ_{ideal}) usando a seguinte equação:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} = \rho \frac{RT}{M} \quad \text{onde } R = 62,3637 \text{ mmHg.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

OBS.: $p_{\text{atm}} = p(\text{CO}_2) + p_v(\text{H}_2\text{O}) + \rho gh$

A pressão de vapor da água $p_v(\text{H}_2\text{O})$ é função da temperatura e pode ser encontrada na tabela abaixo:

| Temperatura / °C | Pressão / mm Hg | Temperatura / °C | Pressão / mm Hg |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| 15 | 12,8 | 23 | 21,0 |
| 16 | 13,6 | 24 | 22,4 |
| 17 | 14,5 | 25 | 23,8 |
| 18 | 15,5 | 26 | 25,2 |
| 19 | 16,5 | 27 | 26,7 |
| 20 | 17,5 | 28 | 28,3 |
| 21 | 18,6 | 29 | 30,0 |
| 22 | 19,8 | 30 | 31,8 |

4. Complete a Tabela a seguir:

| Propriedade | 1º experimento | 2º experimento | 3º experimento |
|------------------|----------------|----------------|----------------|
| m_c | | | |
| m_s | | | |
| $m_c + m_s$ | | | |
| m_f | | | |
| m_g | | | |
| V_g | | | |
| P_{atm} | | | |
| h | | | |
| T | | | |

Onde: m_c = massa do conjunto tubo + água; m_s = massa do sonrisal; m_f = massa tubo+água após reação; m_g = massa do gás; V_g = volume do gás; P_{atm} = pressão atmosférica; h = altura da água na proveta a partir do nível da água do banho; T = temperatura em K.

5. Calcule o erro relativo da medida da ρ_{exp} usando ρ_{ideal} como valor verdadeiro e discuta o porquê desse gás se comportar ou não como gás ideal nas condições do experimento.

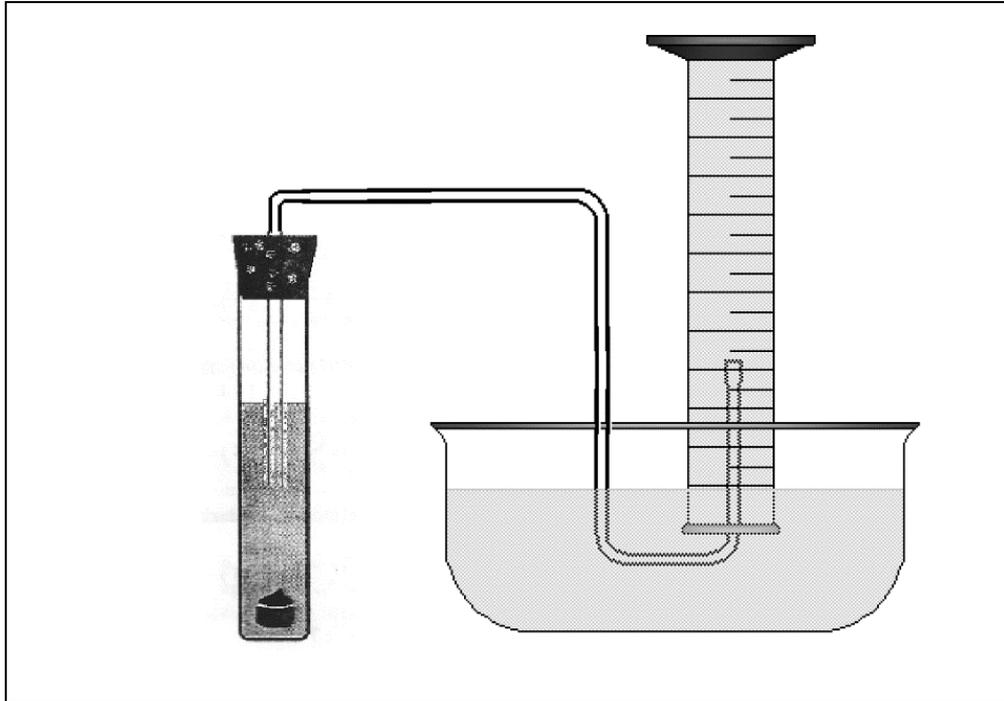


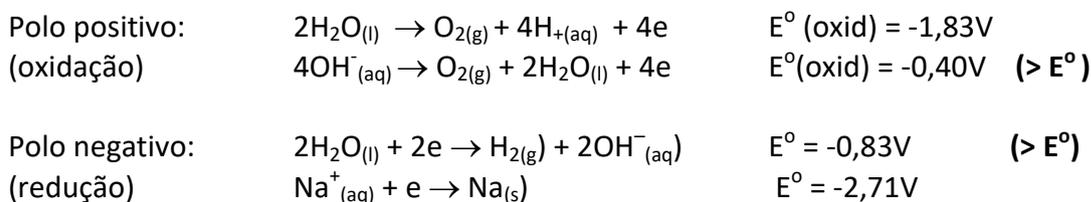
Figura 1 – Esquema do conjunto usado para a determinação da densidade de gases.

Referência:

Crockford, H.D.; Knight, S.B. Fundamentos de Físico-Química, Ed. Livros Técnicos e científicos, 1977 p.8-27.

PRÁTICA 02 - DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DA CONSTANTE DE AVOGADRO

Neste experimento usaremos uma reação de eletrólise de uma solução de NaOH para medir a constante de Avogadro, uma vez que as medidas eletroquímicas são muito precisas. Na eletrólise de uma solução aquosa, há uma competição entre os íons e a água. Nesse caso, deve-se considerar as reações da água, que por redução produz H_2 e por oxidação produz O_2 .



Analisando as equações possíveis, chega-se à conclusão que as reações que ocorrem são:



A relação entre o volume de gás liberado no catodo (H_2) e a quantidade de matéria de gás produzido pode ser expressa por:

$$pV = n_{H_2}RT \quad \text{ou seja:} \quad n_{H_2} = \frac{pV}{RT}$$

Numa eletrólise a **corrente constante**, a carga (em coulombs) que passa pelo circuito é:

$$Q = i t \quad \text{onde } i \text{ é a corrente em amperes e } t \text{ é o tempo em segundos}$$

Logo, o número total de elétrons que passa pelo conjunto é:

$$N_e = \frac{Q}{e}$$

Como são necessários dois elétrons para cada molécula de H_2 obtida, é preciso introduzir o fator 2 no denominador e a constante de Avogadro poderá ser então obtida:

$$N_{Av} = \frac{N_e}{2n_{H_2}} = \frac{RTit}{2pVe}$$

onde: $p = p(H_2)$, $R =$ constante universal dos gases, $e = 1,602177 \times 10^{-19} \text{ C}$

MATERIAL

- dois fios de cobre, descascados nas extremidades,
- duas buretas adaptadas,
- solução de NaOH 10 g/L
- fonte de tensão e amperímetro;
- um recipiente para ser a célula eletrolítica,
- um cronômetro,

- suporte para as buretas e fios para as conexões elétricas

PROCEDIMENTO

1 – Montar o aparato como mostrado na Figura 1. As buretas devem ser preenchidas com NaOH 10 g/L de modo a não apresentarem bolhas de ar. Observe que a parte desencapada do fio de cobre deve estar dentro das buretas.

2 – Fazer a leitura da pressão atmosférica e da temperatura da solução.

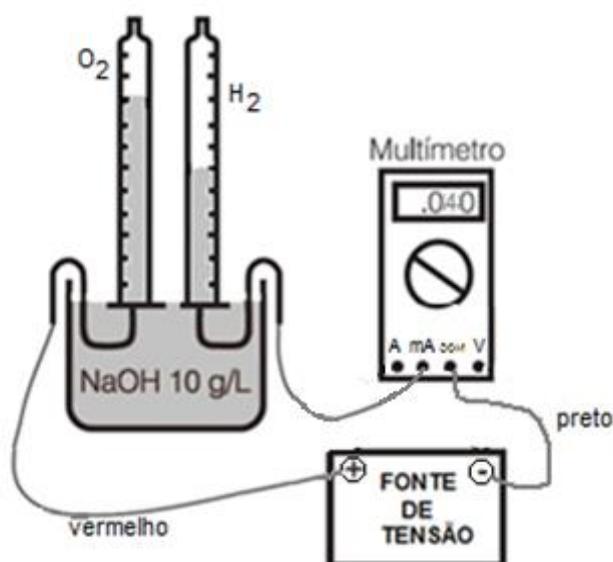


Figura 1 - Esquema do arranjo experimental usado na determinação do número de Avogadro. (FOTO)

3 – Ligue a fonte de modo a fornecer 6,0 V. Durante essa regulagem, deixe que 1,0 mL de gás H₂ seja gerado e comece a contagem do tempo e volume a partir daí.

4 – Faça a leitura do volume de gás hidrogênio produzido a cada 2 minutos, por 30 min e anote os valores na Tabela 1.

5 – Repita o experimento.

6 – Escolha um dos pontos experimentais e determine o valor da constante de Avogadro. Lembre-se de que $p(\text{H}_2) = p_{\text{ambiente}} - p_v(\text{H}_2\text{O}) - \rho g h$

7 – Calcule o Erro relativo.

8 – Faça o gráfico que julgar necessário e, a partir dele, determine o valor da constante de Avogadro.

9 – Calcule o erro relativo.

10 – Compare os dois valores de erro relativo encontrados e discuta.

OBS.: Ao final do experimento, NÃO lave as buretas com detergente. Use apenas água.

Tabela 1 – Dados experimentais sob pressão de _____ mmHg e temperatura de _____ °C

| Tempo (s) | Volume H ₂ (m ³) | Corrente (mA) | Altura coluna (m) | Pressão H ₂ (Pa) |
|-------------|---|---------------|-------------------|-----------------------------|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| 1800 | | | | |

(realizar o procedimento duas vezes)

REFERÊNCIA:

MOI, G.S., LUZES FERREIRA, G.A., DA SILVA, R.R., LARANJA, H.F., Constante de Avogadro, Química Nova na Escola, v.3, pp. 32-33, 1996.

PRÁTICA 03 – EXPANSÃO ADIABÁTICA DE GASES
Determinação do coeficiente de expansão adiabática (γ) de um gás real através de medidas de pressão

Em processos adiabáticos reversíveis os *gases ideais* obedecem à equação de estados especiais, envolvendo o *coeficiente adiabático* γ ($\gamma = C_p / C_v$), o qual assume o valor de 1,67 para gases ideais *monoatômicos* e 1,4 para gases ideais *diatômicos*. O ar, além de não se comportar perfeitamente como um gás ideal, está constituído, principalmente, pelos gases diatômicos *nitrogênio* e *oxigênio*.

Considere a expansão adiabática reversível de um gás ideal,

$$p_1 \cdot V_1^\gamma = p_2 \cdot V_2^\gamma \quad (1)$$

onde os índices 1 e 2 se referem aos estados inicial e final do gás, respectivamente. Poderíamos usar a equação para determinar experimentalmente γ , realizando um procedimento, onde uma certa massa de gás presa num cilindro isolado, passasse de um estado inicial (variáveis p_1 , V_1 , e T_1), a um estado final (p_2 , V_2 , e T_2). Executaríamos isso puxando o pistão móvel que fecha o cilindro até uma certa altura, o mais lentamente possível. Neste processo a pressão diminui e o volume aumenta, sendo realizado trabalho de expansão. Como este trabalho se faz às custas da energia interna do gás (não há troca de calor), a temperatura do gás diminui. Medindo-se os valores das variáveis, e usando-os na equação (1), determinaríamos γ .

Na presente prática, entretanto, usaremos um método de execução mais simples, o qual foi desenvolvido por Clément e Désormes (1812) para determinar o coeficiente adiabático de um gás, quando este é considerado gás ideal. O método consiste em introduzir o gás em um garrafão, provido de medidor de pressão e uma saída controlável. Esse gás é injetado até certa pressão maior que a atmosférica. Aguarda-se alguns instantes até que o gás entre em equilíbrio térmico com a garrafão e, em seguida, abre-se o sistema de forma que o gás escape rapidamente para a pressão atmosférica. Essa expansão deve ser tão rápida que se possa considerá-la adiabática, provocando o conseqüente resfriamento do gás. Ao se considerar um tempo maior, o gás aquece até atingir a temperatura original. Logo, como o registro controlável está fechado, a pressão aumenta até um valor superior à pressão externa. Esta transformação ($1 \rightarrow 3$) pode ser dividida em duas etapas, uma adiabática e uma isovolumétrica, a qual pode ser representada pelo diagrama *p versus V* (Figura 1).

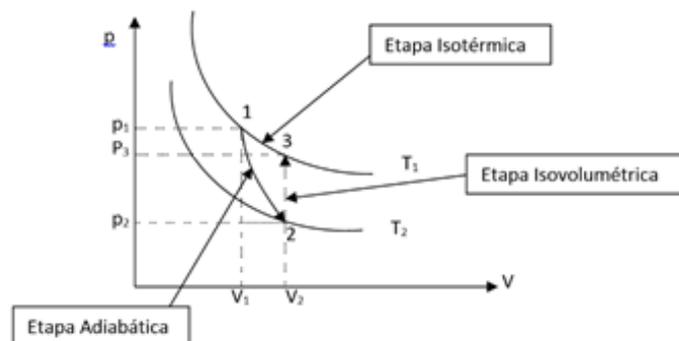


Figura 1 – Diagrama representativo de algumas transformações de um gás ideal.

Na primeira etapa (1 → 2), adiabática, temos que $\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma$

e na segunda etapa (2 → 3), isovolumétrica, $\frac{p_2}{p_3} = \frac{T_2}{T_1}$.

A mesma transformação (1→3) pode ser imaginada ocorrendo de forma isotérmica (isto é, durante a transformação o gás não troca calor com o meio, de forma que sua temperatura permanece constante). Assim, $\frac{p_1}{p_3} = \frac{V_2}{V_1}$

Substituindo a última equação na primeira temos que

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{p_1}{p_3}\right)^\gamma \quad \text{ou} \quad \gamma = \frac{\ln(p_1/p_2)}{\ln(p_1/p_3)}$$

Assim medindo-se p_1 , p_2 e p_3 têm-se condições de determinar o coeficiente de expansão adiabática de um gás.

MATERIAL

Vidraria e equipamento montados conforme a Figura 2, barômetro e pera de borracha

Obs.: O líquido usado é água com gotas de corante (para facilitar a visualização).

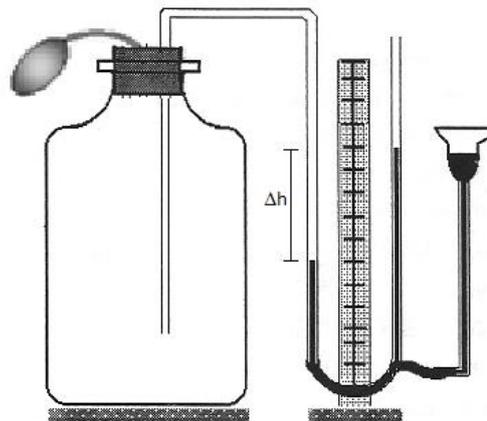


Figura 2 – Esquema do arranjo experimental utilizado na determinação do coeficiente adiabático de gases

PROCEDIMENTO

1 – Utilize-se do barômetro e anote o valor da pressão ambiente. Anote também a temperatura ambiente.

2 – Tampe o garrafão e certifique-se de que não existem vazamentos.

3 – Com uma bomba de ar, introduza o gás (ar) no garrafão até que provoque uma diferença de altura maior que 30 cm entre os ramos do líquido do manômetro.

4 – Feche a torneira e aguarde até que o sistema alcance o equilíbrio (± 1 min).

5 – Faça a leitura da altura (Δh_1) no manômetro. A pressão do gás (estado 1) será dada por: $p_1 = \rho g \Delta h_1 + p_{\text{atm}}$

6 – Faça a expansão adiabática do gás (ar), desarrolhando o reservatório momentaneamente, e arrolhando-o logo em seguida. Esse procedimento deve ser rápido de modo a não haver troca de calor com o ambiente.

7 - A pressão do gás dentro do sistema cairá rapidamente e a quantidade de matéria diminuirá.

8 – Após o fechamento do reservatório, iniciou-se a etapa isovolumétrica. Aguarde que o sistema atinja seu novo estado de equilíbrio (± 2 min). Faça a leitura da altura (Δh_3) no manômetro. A pressão do gás (estado 3) será dada por: $p_3 = \rho g \Delta h_3 + p_{\text{atm}}$

9 – Repita o procedimento por duas vezes ou mais, de modo a conseguir resultados repetitivos.

10- Através da fórmula abaixo calcule γ e discuta o valor obtido. Lembre-se que $\Delta h_2 = 0$; então: $p_2 = P_{\text{atm}}$.

$$\gamma = \frac{\ln(p_1/p_2)}{\ln(p_1/p_3)}$$

Explique, na introdução do relatório, porque γ assume o valor de 1,67 para gases ideais *monoatômicos* e 1,4 para gases ideais *diatômicos*. Apresente também a resolução do seguinte exercício:

Com base no diagrama da Figura 1, e sabendo-se que: $p_2 =$ pressão atmosférica; $T_1 =$ temperatura ambiente e $V_2 = 20,0$ L responda:

a) Qual o valor de V_1 ?

b) Qual a quantidade de matéria aprisionada na posição 3?

c) Qual o valor da temperatura T_2 ?

d) Qual o trabalho realizado na expansão adiabática? (Dado: $C_{v,m} = 5R/2$)

Dados experimentais:

Temperatura ambiente = _____

$p_2 =$ pressão ambiente = _____ mmHg = _____ Pa

1ª medida: $\Delta h_1 =$ _____ cm $\Delta h_3 =$ _____

2ª medida: $\Delta h_1 =$ _____ cm $\Delta h_3 =$ _____

3ª medida: $\Delta h_1 =$ _____ cm $\Delta h_3 =$ _____

Realizar 8 medidas – completar a tabela abaixo.

| Medida | Δh_1 | P_1 | Δh_3 | P_3 | γ |
|--------|--------------|-------|--------------|-------|----------|
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |
| 4 | | | | | |
| 5 | | | | | |
| 6 | | | | | |
| 7 | | | | | |
| 8 | | | | | |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SHOEMAKER, D. P.; GARLAND, C. W. Experiments in physical chemistry. New York: MacGraw-Hill, 1962. p. 61-67.

SOUZA, Nereu J. Mello de – MARTINS FILHO, H. P. – Experimentos em Físico-Química – Ed. Universitária Paranaense – 1993.

PRÁTICA 04 – CALORIMETRIA - DETERMINAÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO

Medidas do calor trocado por substâncias devem ser feitas em recipientes que não permitam trocas de calor com o ambiente. Assim é o *calorímetro*, o qual, basicamente, consiste de um vaso de parede dupla (com vácuo entre as paredes para evitar perda de calor por radiação).

O princípio fundamental da *calorimetria*, é que o calor fornecido por uma substância, geralmente chamada de *corpo quente*, é igual ao calor ganho pela outra, chamada de *corpo frio* (com sinal trocado), já que não há perda de calor.

Em outros termos, pode-se dizer que a soma das quantidades de calor trocadas dentro do sistema isolado é igual a zero e podemos escrever então que:

$$\sum_1^n Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots + Q_n = 0$$

Nesta prática consideraremos como *corpo frio* um sistema calorimétrico composto de um calorímetro com 100 ml de água. Promoveremos trocas de calor entre este sistema e 50 ml de água quente. Podemos, então, equacionar as trocas deste modo:

$$- c_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}} \Delta T_{\text{H}_2\text{O}} = C \Delta T$$

A quantidade $c_{\text{H}_2\text{O}}$ é o calor específico (ver definição para calor específico no próximo experimento) da água ($1 \text{ cal grau}^{-1} \text{ g}^{-1}$), sendo $m_{\text{H}_2\text{O}}$ a massa de água. Os ΔT são obtidos pelas temperaturas iniciais e finais, restando determinar C (capacidade térmica do sistema calorimétrico).

A *capacidade calorífica* de qualquer sistema é a quantidade de calor necessária para variar de um grau a temperatura do sistema. O termo *calor específico* é empregado para substâncias conhecidas e com massa conhecida. Para o primeiro, a unidade mais empregada é $\text{cal}/^\circ\text{C}$, e para o segundo é $\text{cal}/^\circ\text{C.g}$, ou $\text{cal}/^\circ\text{C.mol}$.

O calor específico pode ser medido à *pressão constante* (C_p), e a *volume constante* (C_v), cujas expressões matemáticas são:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{e} \quad C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v,$$

onde, H e U referem-se às funções entalpia e energia interna e T é a temperatura. Sob condições de **pressão constante**, $dH = dQ$, sendo Q o calor trocado do processo.

Neste experimento, nos propomos a determinar o calor específico (à pressão constante) de alguns metais ou ligas metálicas, promovendo uma troca de calor entre uma amostra de um metal e o sistema calorimétrico, com a utilização da seguinte relação:

$$- c_{\text{met}} \cdot m_{\text{met}} \Delta T = C \cdot \Delta T$$

onde c_{met} e m_{met} é o calor específico, e a massa do metal fornecido, respectivamente; C é capacidade calorífica do sistema calorimétrico.

Determinaremos também neste experimento do calor de fusão do gelo, ou seja, o calor absorvido por um mol do sólido quando se funde: neste caso, será adicionado um pedaço de gelo de massa conhecida ao calorímetro. Haverá, então, dois processos de troca de calor: o gelo absorverá calor da água para fundir, e a água proveniente do gelo, que surge no sistema a 0°C, absorverá calor da água que já existia.

$$- [Q_f + c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{gelo}} (T_f - 0^\circ)] = C \Delta T$$

onde Q_f é o calor de fusão correspondente à massa de gelo colocada e T_f a temperatura final do sistema.

MATERIAL

Calorímetro completo, termômetro, pipeta volumétrica de 100 mL, proveta de 50 mL e béquer de 500 mL, pinça, amostra de metal desconhecido e pedaço de gelo previamente pesado em papel celofane.

PROCEDIMENTOS

(usar água destilada, pois a massa específica é conhecida, e realizar o experimento em duplicata)

- Cálculo da capacidade térmica do calorímetro

- 1- Coloque 100 mL de água no calorímetro, aguarde 2 min e anote a temperatura inicial.
- 2- Em um béquer aqueça água até aproximadamente 60 °C.
- 3- Ambiente a proveta com essa água quente.
- 4- Tome 50 ml desta água, meça sua temperatura, e entorne-a dentro do calorímetro imediatamente, fechando-o logo após. Espere mais um minuto agitando a água de vez em quando, e anote a temperatura final do sistema ;
- 5- Calcule C (*capacidade térmica*) do calorímetro.

- Determinação do C_p de uma amostra de metal (*medir o volume do metal para saber a densidade e calcular c metal*)

- 1- Coloque 100 ml de água no calorímetro, anotando a temperatura inicial e coloque a amostra de metal num copo de béquer com água, aquecendo-o até a fervura da água e espere um pouco para que a temperatura seja homogênea dentro da esfera; **anote** a temperatura de ebulição.
- 2- Retire o metal da água fervente, colocando-o com CUIDADO no interior do calorímetro e recoloque imediatamente a tampa no calorímetro.
- 3- Espere um minuto, agitando a água de vez em quando, anotando a temperatura do sistema. Calcule c_{met} pela relação abaixo, onde C é a capacidade calorífica do sistema calorimétrico.

$$- c_{\text{met}} \cdot m_{\text{met}} \Delta T = C \cdot \Delta T$$

- Determinação do calor de fusão do gelo

- 1- Coloque 100 mL de água no calorímetro, aguarde 3 min e anote a temperatura inicial.
- 2- Retire o gelo da geladeira e pese tudo rapidamente, usando um copinho plástico.
- 3- Espere o gelo começar a se fundir, e, tendo retirado previamente a tampa do calorímetro, coloque-o no calorímetro, recolocando a tampa imediatamente.
- 4- Pese o copinho com a água que ficou e calcule a massa do gelo por diferença.
- 5- Espere o gelo derreter, agite a água periodicamente, e anote a temperatura final. Calcule Q_f . Lembrar que Q (calor latente) = $L \cdot m$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P. W. Physical Chemistry. San Francisco: Freeman & Co., 1978. p.103 - 119.

DANIELS, F. ; ALBERTY, R. A. Physical chemistry. New York: J. Wiley, 1961. p.47

SOUZA, Nereu J. Mello de – MARTINS FILHO, H. P. – **Experimentos em Físico-Química** – Ed. Universitária Paranaense – 1993.

PRÁTICA 05 - EQUIVALENTE ELÉTRICO DO CALOR

Nesta prática, usaremos um calorímetro construído a partir de uma garrafa térmica porque neste recipiente, podemos considerar como desprezível a troca de calor entre o interior do mesmo e o ambiente durante o tempo do experimento. Entretanto, as partes internas do calorímetro participam das trocas de calor com os corpos que estão no seu interior. Desta forma, devemos conhecer sua Capacidade térmica (C_{cal}) para sabermos como o calorímetro se comporta e inserir sua contribuição nas equações.

JULIUS R. MEYER foi quem primeiro estabeleceu uma correlação entre calor e trabalho. Contudo, deve-se a JAMES P. JOULE o mérito de encontrar, de forma precisa e quantitativa, a relação numérica entre as duas entidades, através de um engenhoso experimento: uma certa massa foi presa à extremidade de um fio (auxiliado por uma roldana), e a outra extremidade estava conectada a uma pá, imersa em uma fixa quantidade de água num calorímetro. O trabalho gerado pela massa que caía gerava calor que podia ser medido. Joule chegou então à conhecida relação:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

O experimento ora apresentado demonstra a relação acima descrita, fazendo uso de um calorímetro acoplado a um circuito elétrico, ao invés do procedimento mecânico utilizado por Joule. De acordo com o esquema a seguir, a potência fornecida pelo componente gerador, vem a ser igual ao calor dissipado pela resistência R. Então:

$$\sum_1^n Q_i = w_{elétrico}$$

$$mc\Delta T + C\Delta T = V.i.t$$

$$(mc + C) (\Delta T) \text{ em cal} \text{ ----- } V.i.t \text{ em joules}$$

$$1 \text{ cal} \text{ ----- } \text{Eq.el.}$$

$$\text{ou} \quad (\text{equivalente elétrico}) = \frac{V i t}{(m_{H_2O} C_{H_2O} + C_{cal}) \cdot \Delta T}$$

MATERIAL

Calorímetro; termômetro; fonte de corrente contínua, resistência elétrica ($\sim 10 \Omega$), multímetro.

PARTE I – DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE CALORIMÉTRICA DO CALORÍMETRO

PROCEDIMENTO

- 1- Coloque a resistência no calorímetro. Adicione 100,0 mL de água *da torneira*, aguarde 1 min e anote a temperatura inicial (T_1).
- 2- Em um béquer aqueça ± 200 mL de água *da torneira* até aproximadamente 60°C
- 3- Ambiente a proveta com essa água quente, coloque 100,0 mL desta água e meça sua temperatura (T_2).
- 4- Despeje-a dentro do calorímetro imediatamente, fechando-o rapidamente.
- 5 - Espere mais um minuto agitando a água de vez em quando e anote a temperatura final do sistema (T_3).
- 6- Calcule C_{cal} (*constante calorimétrica do calorímetro*). Para isso podemos escrever a seguinte expressão:

$$Q_{\text{recebido (água fria)}} + Q_{\text{recebido (calorímetro)}} + Q_{\text{cedido (água quente)}} = 0$$

Fazendo a aproximação de que 100 mL de água são iguais a 100 g de água e considerando que:

T_1 = Temperatura da água fria e do calorímetro = _____

T_2 = Temperatura da água quente = _____

T_3 = Temperatura final de equilíbrio = _____

Podemos escrever:

$$[m_{\text{água fria}} \cdot c_{\text{água}} (T_3 - T_1)] + [C_{\text{cal}} (T_3 - T_1)] + [m_{\text{água quente}} \cdot c_{\text{água}} \cdot (T_3 - T_2)] = 0$$

Como sabemos que o calor específico da água ($c_{\text{água}}$) é de $1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (^\circ\text{C})^{-1}$ poderemos determinar a constante calorimétrica do calorímetro (C_{cal}).

PARTE II – DETERMINAÇÃO DO EQUIVALENTE ELÉTRICO DO CALOR

- 1- Descarte a água, lave o calorímetro e ambiente-o com água destilada. Adicione 200,0 mL de água *destilada*. Aguarde uns 2 minutos e meça a temperatura (T_i).
- 2 – Observe a figura a seguir e monte o circuito, sob instruções do professor.

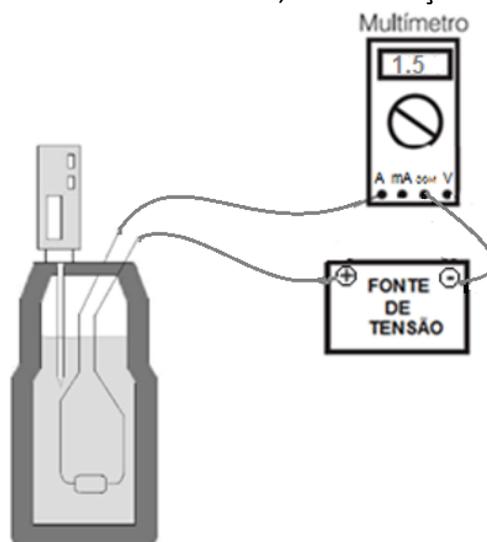


Figura 1 – Esquema do arranjo experimental usado para a determinação do equivalente elétrico do calor.

- 3- Conecte o sistema à rede elétrica e regule a fonte de tensão de modo a passar uma corrente de aproximadamente 1,5 A ($\pm 20\text{V}$).
- 4- Inicie a cronometragem e anote os parâmetros envolvidos: temperatura, corrente e diferença de potencial na tabela abaixo (medir a cada 30 s).

| t / s | T / °C | | i / A | V / V |
|-------|--------|--|-------|-------|
| 0 | | | | |
| 60 | | | | |
| 120 | | | | |
| 180 | | | | |
| 240 | | | | |
| 300 | | | | |
| 360 | | | | |
| 420 | | | | |
| 480 | | | | |
| 540 | | | | |
| 600 | | | | |

5- Proceda os cálculos para o último ponto obtido. Veja exemplo a seguir:

Ex.: Suponha que a temperatura inicial foi de 14,6 °C, e a final de 17,0 °C num calorímetro de $C = 11,25 \text{ cal.g}^{-1}$ que continha 150,0 g de água. O experimento foi realizado durante 6 minutos sob tensão de 2,60 V e corrente de 1,73 A:

$$\text{Eq.El.} = \frac{V.i.t}{(mc + C)\Delta T} = \frac{2,60\text{V} \times 1,73\text{A} \times 360\text{s}}{(150,0 \text{ cal.}^\circ\text{C}^{-1} + 11,25\text{cal.}^\circ\text{C}^{-1})2,4^\circ\text{C}} = 4,18 \text{ J/cal}$$

Lembre-se que no SI a unidade de corrente é o Ampères, onde: 1 A = 1C/s e 1 J = 1 C.V

6 – Visando maior precisão dos dados, use o método gráfico. Para isso, a expressão acima pode ser trabalhada da seguinte forma onde o tempo ficará no eixo x e a temperatura no eixo y:

$$\text{Eq.El.} = \frac{V.i.t}{(mc + C)\Delta T} \quad \Delta T = \frac{V.i.t}{(mc + C)\text{Eq.El.}} \quad T_f = T_i + \left(\frac{V.i}{(mc + C)\text{Eq.El.}} \right) t$$

Note que nesse caso a temperatura deve ser expressa em graus celsius e o calor específico em $\text{cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

7 –Determine o Equivalente elétrico a partir do gráfico e calcule o erro relativo. Compare o valor da temperatura inicial obtido experimentalmente com o valor obtido através do gráfico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LEYBOLD. Gerat Zur Bestimmung des elektrischen Warmeaquivalents: Koeln, 1964. Manual.

SOUZA, Nereu J. Mello de – MARTINS FILHO, H. P. – **Experimentos em Físico-Química** – Ed. Universitária Paranaense – 1993.

PRÁTICA 06 – PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

Determinação da pressão de vapor da água e da entalpia de vaporização

Quando um sistema é fechado com água, no estado líquido, imediatamente inicia-se a evaporação da água até que o vapor entre em equilíbrio com o líquido. Assim que atinge o equilíbrio a uma determinada temperatura, a *velocidade* com que as moléculas de água escapam para a *fase vapor* é igual à *velocidade* com que as mesmas retornam ao *estado líquido*. A região acima do líquido fica *saturada* com vapor e sua pressão é denominada de *pressão de vapor saturado* ou *pressão de vapor*. A aplicação da equação de Clausius-Clapeyron constitui-se a essência do método, cujas formas diferenciais e integradas serão desenvolvidas a seguir.

Quando queremos comparar as propriedades dos líquidos, quanto maior a energia de coesão do líquido, maior será o calor necessário (Q_{vap}) para realizar a sua evaporação e, por consequência, menor será a sua pressão de vapor. Se o calor é fornecido na *condição de pressão constante*, então, estamos referindo ao conceito de entalpia de evaporação ($Q_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}}$).

A condição necessária do equilíbrio é que os potenciais químicos das fases presentes sejam iguais. Quando existem duas fases presentes, a condição onde o líquido puro está em equilíbrio com seu vapor, é descrita pela seguinte equação:

$$\mu(\text{líquido}) = \mu(\text{vapor})$$

Para o equilíbrio entre uma fase condensada (líquido) e a fase de seu vapor, aplica-se a equações:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T(V_{\text{m,gás}} - V_{\text{m,líquido}})}$$

onde o $\Delta_{\text{vap}}H$ é o calor de vaporização por mol do líquido e $V_{\text{m,gás}}$ e $V_{\text{m,líquido}}$ são os volumes ocupados por um mol. Na maioria dos casos, $V_{\text{gás}} - V_{\text{líquido}} \approx V_{\text{gás}}$ e admitindo o comportamento do gás ideal, $V = \frac{nRT}{p}$, a equação acima se transforma para:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

conhecida por equação de Clausius-Clapeyron, que também pode ser escrita na forma:

$$\frac{d \ln(p)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad \text{ou seja:}$$

$$\ln(p/p^{\circ}) = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + cte$$

Nas condições deste experimento, a pressão do local de trabalho (p_{atm}) se iguala à pressão da mistura do gás retida no condensador (soma das pressões parciais de ar mais vapor de água) mais a ação da pressão devido à altura da coluna de água:

$$p_{\text{atm}} = \rho g \Delta h + p_{\text{Ar}} + p_{\text{v}}$$

A quantidade de ar (em mol) pode ser determinada numa temperatura onde a pressão de vapor da água é muito baixa (0°C) e desprezível através do seguinte cálculo:

$$p_{\text{ar}} = p_{\text{atm}} - \rho g \Delta h_{\text{liq}} \quad (\text{a } 0^{\circ}\text{C})$$

$$n_{ar} = p_{ar} V_{ar} / RT \quad \text{onde } V_{ar} = \pi r^2 \Delta h_{gás} \quad (\text{a } 0^\circ\text{C})$$

Como a quantidade de ar (n_{ar}) permanecerá constante durante todo o experimento, será possível calcular p_v nas demais temperaturas do experimento:

$$p_v = p_{atm} - p_{ar} - \rho g \Delta h_{líq} \quad \text{onde} \quad p_{ar} = \frac{nRT}{V_{ar}} = \frac{nRT}{\pi r^2 \Delta h_{gás}}$$

MATERIAL:

Condensador adaptado conforme mostrado na Figura 1, banho termostático, termômetro e barômetro.

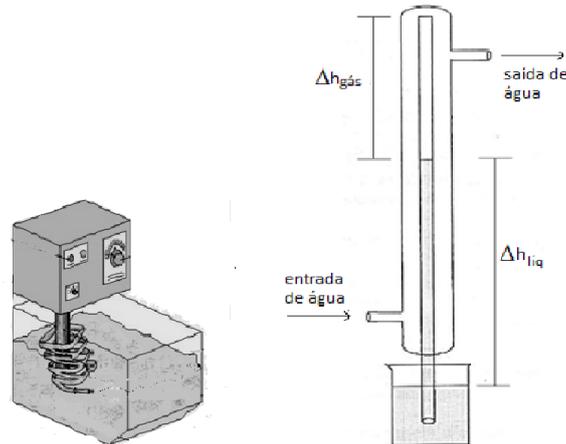


Figura 1 – Esquema do arranjo experimental usado.

EXPERIMENTAL

- 1- Meça o diâmetro interno do tubo do condensador adaptado e anote o valor: _____ mm
- 2- Adicione certa quantidade de água destilada (3/4) no condensador adaptado.
- 3- Adicione água destilada (~100 mL) em um béquer.
- 4- Inverta o condensador com água dentro da água do béquer e meça a altura da coluna de gás. O valor deve ser menor que 18,0 cm.
- 5- Adapte o banho termostático ao condensador através de mangueiras e coloque gelo.
- 6- Anote os valores de $h_{gás}$ e $h_{líquido}$ a 0°C na Tabela I.
- 7- Aqueça até 50°C . Espere o volume constituído de vapor de água e ar atmosférico expandir e, então, anote os valores de $h_{gás}$ e $h_{líquido}$ a cada 5°C (até 80°C) na Tabela I.

Tabela I – Dados experimentais obtidos no condensador adaptado

| $\theta / ^\circ\text{C}$ | 0 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 |
|----------------------------------|---|----|----|----|----|----|----|----|
| $\Delta h_{gás} / \text{cm}$ | | | | | | | | |
| $\Delta h_{líquido} / \text{cm}$ | | | | | | | | |

- 8- Leia e anote a pressão atmosférica do ambiente de trabalho no barômetro local.
- 9- Em cada uma das temperaturas anotadas, aplique a Lei de Dalton e calcule as pressões parciais da água e do ar na mistura de gás dentro do condensador. Lembre-se

que, neste experimento: $V_{\text{gás}} = \pi r^2 \Delta h_{\text{gás}}$. Consulte a tabela II, a seguir, para obter o valor da densidade da água em cada temperatura. Preencha a Tabela III e apresente-a no seu relatório.

Tabela II - Densidade da água em várias temperaturas

| temperatura (°C) | densidade (kg.m ⁻³) | temperatura (°C) | densidade (kg.m ⁻³) |
|------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|
| 0 | 999,80 | 65 | 980,55 |
| 45 | 990,21 | 70 | 977,76 |
| 50 | 988,04 | 75 | 974,84 |
| 55 | 985,69 | 80 | 971,79 |
| 60 | 983,20 | 85 | 968,61 |

Tabela III – Dados obtidos a pressão ambiente de _____ mmHg (_____ Pa) usando um tubo de vidro de raio igual a _____ m.

| $\theta /$ °C | T / K | $\Delta h_{\text{liq}} /$ cm | $\Delta h_{\text{gas}} /$ cm | $V_{\text{gas}} /$ m ³ | $p_{\text{ar}} /$ Pa | $p_{\text{v}} /$ Pa | $T^{-1} /$ K ⁻¹ | $\ln p_{\text{v}} /$ (p_{v} / Pa) |
|------------------|----------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------------|--|
| 0 | | | | | | ----- | ----- | ----- |
| 50 | | | | | | | | |
| 55 | | | | | | | | |
| 60 | | | | | | | | |
| 65 | | | | | | | | |
| 70 | | | | | | | | |
| 75 | | | | | | | | |

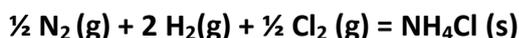
- 10- Faça o gráfico dos valores de $\ln(p_{\text{v}})$ em função de $1/T$. Lembre-se que o ponto referente à temperatura de 0°C não deve constar no gráfico.
- 11- Determine a entalpia de vaporização ($\Delta_{\text{vap}}H$) da água.
- 12- Faça extrapolação no gráfico e determine a pressão de vapor à temperatura de 25°C.
- 13- Compare os valores com dados da literatura e calcule o erro relativo.

BIBLIOGRAFIA

- 1-) ATKINS, P. W. - "PHYSICAL CHEMISTRY" - Oxford University Press, 6ª Ed. v.1, cap-1, 1998.
- 2-) CASTELLAN, G. N. -. "FÍSICO-QUÍMICA", LTC Editora, Rio de Janeiro, Vol. 1, cap-2 e 3, 1996.
- 3-) BALL, D. W - "FÍSICO-QUÍMICA" [tradução], Ed. Pioneira Thonson, SP, vol. 1, 2005.
- 4-) MOORE, W. J - "FÍSICO-QUÍMICA" [tradução], Editora Edgard Blucher Ltda, vol. 1, 1976

PRÁTICA 07 – LEI DE HESS – ENTALPIA DE FORMAÇÃO DO NH₄Cl(s)

A entalpia de formação ($\Delta_f H^\circ$) de uma substância pode ser calculada com auxílio de experimentos quando quantidades conhecidas de reagentes formam uma quantidade conhecida da espécie química pesquisada. A equação a seguir representa a reação de síntese do NH₄Cl (s), a partir de seus elementos nas condições padrão (p = 1,0 bar e T = 25°C = 298,15 K):



A quantidade de calor observada para formar um mol do cloreto de amônio sólido é a sua entalpia de formação ($\Delta_f H^\circ$). Entretanto este é mais um dos casos em que a entalpia da reação não pode ser obtida diretamente em condições de laboratório simples. Porém, é possível obtê-la de maneira indireta, aplicando-se os conceitos da Lei de Hess e o conhecimento de outras reações mais simples e que podem ser realizadas em laboratório.

No presente caso, a entalpia de formação do NH₄Cl(s) será determinada a partir das variações de entalpia das seguintes reações ou processos:

- 1- formação do NH₃(g)
- 2 - formação do HCl(g)
- 3 - dissolução e ionização do HCl (g) em meio aquoso
- 4 - dissolução e ionização do NH₃ (g) em meio aquoso
- 5 - reação de neutralização do NH₄OH(aq) com HCl(aq) para formar o NH₄Cl(aq)
- 6 - dissolução e dissociação do NH₄Cl(s) em água destilada (inverso)

Tais reações estão descritas a seguir bem como as respectivas entalpias. Apenas os ΔH° das reações 5 e 6 serão determinados experimentalmente.

| Reação | $\Delta H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$ |
|--|---------------------------------------|
| 1) $\frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$ | -46,11 |
| 2) $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g})$ | -92,31 |
| 3) $\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ | -74,84 |
| 4) $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ | -30,50 |
| 5) $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | ? |
| 6) $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | ? |
| 7) $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ | ? |

Assim, esta prática pode ser dividida em três partes:

Parte I – Determinação da constante calorimétrica do calorímetro

Parte II – Determinação do calor envolvido na dissolução do $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$

Parte III – Determinação do calor envolvido na reação entre NH_4OH e HCl

MATERIAL

Calorímetro construído a partir de uma garrafa térmica, termômetro, béquer, aquecedor elétrico, provetas de 100 mL, $\text{NH}_4\text{Cl (s)}$, $\text{NH}_4\text{OH(aq)}$ 1,5 mol.L⁻¹, HCl(aq) 1,5 mol.L⁻¹.

PARTE I – DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE CALORIMÉTRICA DO CALORÍMETRO

- 1- Coloque 100,0 mL de água no calorímetro, aguarde 1 min e anote a temperatura inicial
- 2- Em um béquer aqueça água ± 200 mL de água até aproximadamente 70° C
- 3- Ambiente a proveta com essa água quente, coloque 100,0 mL desta água no calorímetro e meça sua temperatura.
- 4- Despeje-a dentro do calorímetro imediatamente, fechando-o rapidamente.
- 5 - Espere mais um minuto agitando a água de vez em quando e anote a temperatura final do sistema. Não jogue essa água fora; ela será usada na parte II do experimento.
- 6- Calcule C_{cal} (*constante calorimétrica* do calorímetro). Para isso podemos escrever a seguinte expressão:

$$Q_{\text{recebido (água fria)}} + Q_{\text{recebido (calorímetro)}} + Q_{\text{cedido (água quente)}} = 0$$

Fazendo a aproximação de que 100 mL de água são iguais a 100 g de água e considerando que:

T_1 = Temperatura da água fria e do calorímetro

T_2 = Temperatura da água quente

T_3 = Temperatura final de equilíbrio

Podemos escrever:

$$[m_{\text{água fria}} \cdot c_{\text{água}} (T_3 - T_1)] + [C_{\text{cal}} (T_3 - T_1)] + [m_{\text{água quente}} \cdot c_{\text{água}} \cdot (T_3 - T_2)] = 0$$

Como sabemos que o calor específico da água ($c_{\text{água}}$) é de 4,184 J.K⁻¹.g⁻¹ poderemos determinar a constante calorimétrica do calorímetro (C_{cal}).

PARTE II – Determinação do calor envolvido na dissolução do $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$.

- 1 - Pese aproximadamente 5,0 g de $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$ e anote o valor da massa pesada.

$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = \underline{\hspace{2cm}}$

- 2 - Anote o valor da temperatura da água morna que está no calorímetro.

$T_4 = \underline{\hspace{2cm}}$

- 3 - Adicione o sal na água morna dentro do calorímetro e agite-o suavemente, até conseguir a sua completa dissolução. Anote o valor da temperatura final desta solução.

Descarte esta solução e lave o calorímetro. $T_5 = \underline{\hspace{2cm}}$

- 4 - Faça os cálculos para determinar a entalpia de dissolução (por mol) do $\text{NH}_4\text{Cl(s)}$:

$$[m_{\text{água}} \cdot c_{\text{água}} (T_5 - T_4)] + [C_{\text{cal}} (T_5 - T_4)] + Q_r = 0 \quad \text{onde } Q_r = \text{calor da reação}$$

$$\Delta H = Q_r/n$$

PARTE III – Determinação do calor envolvido na reação entre NH₄OH e HCl

1 – Anote os valores exatos das concentrações dos reagentes:

C (NH₄OH) = _____ C (HCl) = _____

2 - Adicione ao calorímetro 100,0 mL da solução mais diluída e meça a temperatura do equilíbrio térmico. T₆ = _____

3 – Calcule o volume de ácido (ou base) que deve ser adicionado para que a reação ocorra em proporção estequiométrica. V = _____

4 - Adicione a seguir a solução no volume calculado, tampe rapidamente o calorímetro e meça a temperatura do equilíbrio térmico após ocorrida a reação de neutralização.

T₇ = (_____ ± _____) °C = (_____ ± _____) K ⇒ T₇ – T₆ = (_____ ± _____) K

5 - Faça os cálculos para determinar a entalpia da reação (por mol) entre NH₄OH e HCl.

$$[m_{\text{solução}} \cdot C_{\text{água}} (T_7 - T_6)] + [C_{\text{cal}} (T_7 - T_6)] + Q_r = 0 \quad \text{onde } Q_r = \text{calor da reação}$$

$$\Delta H = Q_r/n$$

A partir dos dados fornecidos na apostila e dos valores calculados use a Lei de Hess e calcule o ($\Delta_f H^\circ$) do NH₄Cl(s). Compare o valor obtido com valores da literatura e calcule o erro relativo.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P. W. – “Physical Chemistry”, Oxford Press, NY, 6th edition, pp 65-70, 1998.

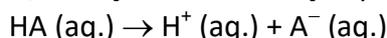
CASTELLAN, C.- “Fundamentos de Físico-química”, (tradução), LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, Rio de Janeiro, RJ, 1996.

LIDE, D. R. (editor) - “Handbook of Physical Chemistry”, 78th edition, CRC Press, NY, 1998. Sec. D 61

SOUZA, Nereu J. Mello de – MARTINS FILHO, H. P. – “Experimentos em Físico-Química” – Ed. Universitária Paranaense – 1993.

PRÁTICA 08 – DETERMINAÇÃO DE pK_a DE UM ÁCIDO FRACO

Para um ácido fraco HA, a reação de dissociação pode ser escrita como



cuja constante de equilíbrio é dada por $K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}}$

Tomando-se o logaritmo (na base 10) em ambos os lados e utilizando as definições usuais de pH e pKa, obtemos

$$pH = pKa + \log \left(\frac{a_{A^-}}{a_{HA}} \right)$$

Esta equação foi deduzida por Henderson & Hasselbach, sendo frequentemente usada na preparação de soluções-tampão. A mesma equação pode ser usada para representar a titulação de um ácido fraco por uma base forte e oferecer um método gráfico para a determinação de pKa : se aproximarmos as atividades das espécies por suas concentrações, pode-se afirmar que no ponto de semi-equivalência (onde a concentração do ácido é igual à do sal formado, ou seja $[HA] = [A^-]$) o pH torna-se igual ao pKa. Evidentemente, haverá tantos pKa quantas dissociações a molécula oferecer. Por exemplo, o ácido fosfórico apresenta três valores de pKa. Na prática, somente dois deles (2,12 e 7,21) podem ser medidos em meio aquoso. Você saberia dizer o porquê deste fato?

Chama-se “zona tampão” ou “de tamponamento” de um ácido à região da curva onde adições significativas de base forte produzem variações relativamente pequenas de pH da solução.

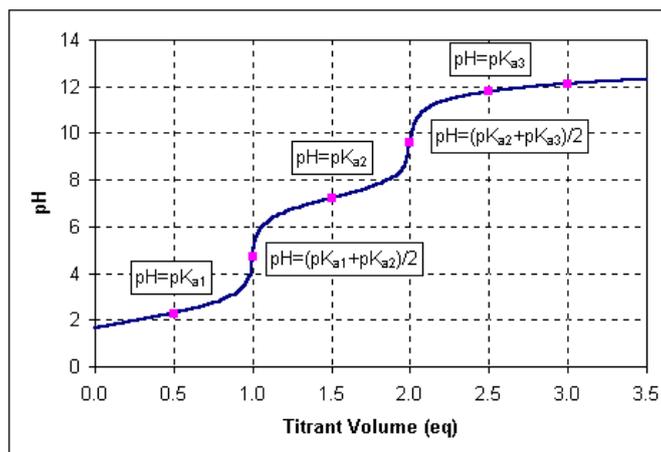
Uma solução-tampão é formada pela mistura de um ácido fraco (ou base fraca) e seu sal em quantidades apropriadas, cujo pH pouco se altera por adições de ácido ou base. Pode ser matematicamente demonstrado (e facilmente reconhecido por inspeção da curva a seguir) que a zona de maior eficiência de um tampão é quando o pH é igual ao pKa do ácido, ou seja, quando as concentrações de ácido e de sal forem iguais.

MATERIAL:

Potenciômetro (pHmetro), solução de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, solução de ácido fosfórico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, solução padrão de pH, barra magnética e agitador, bureta de 50 mL, bequers de 50 mL e 100 mL, pipeta volumétrica de 10 mL.

PROCEDIMENTO:

- 1- Afira o potenciômetro com a solução padrão. Coloque em seguida 25 mL da solução de ácido no bequer contendo a barra magnética e águia suficiente para cobrir a barra. Faça a leitura do pH.
- 2- Adicione pequenos volumes de solução de NaOH (algo entre 0,5 e 1,0 mL por vez), e faça a leitura do pH. Anote os valores pH lidos na tabela abaixo.
- 3- Faça um gráfico análogo ao da figura ao lado e determine por



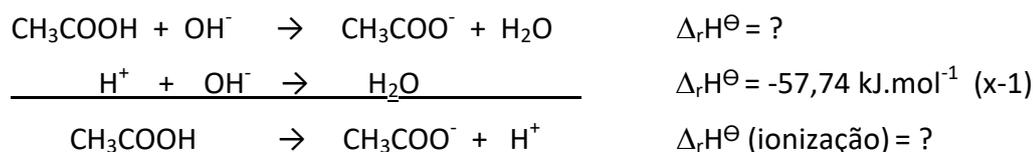
PRÁTICA 09 – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA IONIZAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO

Nesta prática pretendemos obter os valores de $\Delta_r H^\ominus$, $\Delta_r G^\ominus$ e $\Delta_r S^\ominus$ para a ionização do ácido acético. Para isso, adotaremos a seguinte sequência:

- (i) Obtenção do $\Delta_r H^\ominus$ através de medidas de calorimetria;
- (ii) Obtenção do $\Delta_r G^\ominus$ através de medidas do pK_a do ácido acético;
- (iii) Obtenção do $\Delta_r S^\ominus$ através da seguinte relação: $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$

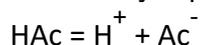
Para obtenção do $\Delta_r H^\ominus$ para a ionização do ácido acético através da calorimetria, mediremos o calor de reação entre uma certa quantidade de ácido acético e uma quantidade de NaOH suficiente para neutralizá-lo. Como o ácido acético em solução está muito pouco ionizado (aproximadamente a milésima parte), podemos representar a reação sem levar em conta o ácido dissociado.

Esta reação não corresponde ao processo de ionização, mas o inclui, já que o ácido não ionizado deve primeiro se ionizar para então reagir com NaOH. Pode-se combinar esta reação com a reação de neutralização *invertida* e, através da lei de Hess, obtermos o calor da reação de ionização e seu respectivo ΔH^\ominus .



Para a medida de $\Delta_r G^\ominus$, utilizaremos a titulação potenciométrica para determinar o pK_a da ionização do ácido acético e, a partir desse dado, calcular o $\Delta_r G^\ominus$. Vejamos primeiramente como determinar o pK_a :

Para o ácido fraco HAc cuja reação de dissociação pode ser expressa como:



Tem-se que:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{Ac}^-}}{a_{\text{HAc}}}$$

E portanto:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{a_{\text{Ac}^-}}{a_{\text{HAc}}}\right)$$

A expressão acima leva o nome de equação de **Henderson-Hasselbalch**, frequentemente utilizada na preparação de soluções tampões, como veremos adiante. Uma **solução tampão** é formada por uma mistura de um ácido fraco (ou base fraca) e seu sal em quantidades apropriadas, cujo pH pouco se altera por adições de ácido ou base. A **zona tampão** ou de tamponamento da titulação entre um ácido fraco e uma

base forte está destacada na Figura 1. Nesta região, pode-se notar que adições significativas de base forte produzem variações relativamente pequenas no pH da solução.

Para soluções diluídas, podemos fazer a aproximação que as atividades das espécies podem ser substituídas por suas concentrações. No ponto de semi-equivalência, a solução encontra-se semi-titulada e a concentração do ácido é igual à do sal formado ($[HAc]=[Ac^-]$) então, o pH torna-se igual ao pK_a ($pH = pK_a$). Para determinar graficamente esse ponto, basta procurar no gráfico o pH correspondente à metade do volume gasto para atingir o ponto de equivalência (Figura 1).

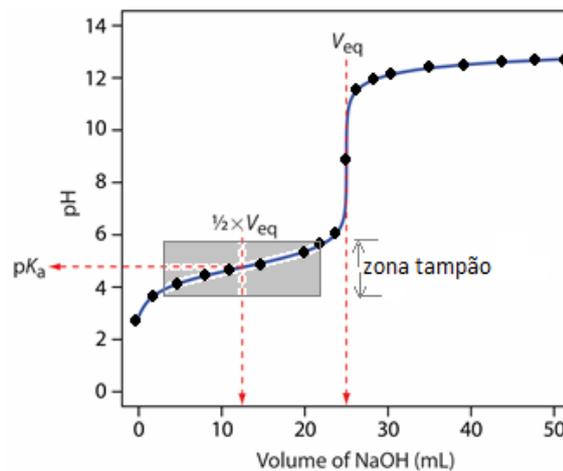


Figura 1 – Titulação potenciométrica de um ácido fraco com destaque para a região tampão e para a estimativa do pK_a .

Pode ser matematicamente demonstrado, como também pode facilmente ser observado pelo aspecto da curva indicada na Figura 1, que a zona de maior eficiência de um tampão, é quando o pH é igual ao pK_a do ácido, ou seja, quando as quantidades de ácido e sal são iguais.

Com o valor do pK_a determinado, podemos calcular ΔG° , pois:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad \text{onde } Q \text{ é o quociente reacional}$$

No equilíbrio $\Delta_r G = 0$ e $Q = K$ então:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_a$$

$$\Delta_r G^\circ = -2,303RT \log K_a$$

$$\Delta_r G^\circ = +2,303RT pK_a$$

Finalmente calculamos $\Delta_r S^\ominus$ para a ionização através dos valores de $\Delta_r H^\ominus$ e $\Delta_r G^\ominus$ e da relação $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$.

MATERIAL

Solução padronizada de CH_3COOH 1 mol.L^{-1} , solução padronizada de NaOH 1 mol.L^{-1} , 2 provetas de 100,0 mL, 1 bureta de 25,00 mL, 1 pipeta graduada de 10,0 mL, 1 calorímetro, 1 béquer de 50 mL, 1 pHmetro, soluções padrão para calibração do pHmetro, barra magnética e agitador, bureta de 50 mL, balão volumétrico de 25,00 mL e balão volumétrico de 50,00 mL.

PROCEDIMENTO

PARTE 1 - Calorimetria

1- A capacidade calorífica do seu sistema calorimétrico deve ser conhecida pois foi determinada anteriormente: $C = \underline{\hspace{2cm}}$

2 - Anote os valores exatos das concentrações dos reagentes:

$C(\text{HAc}) = \underline{\hspace{2cm}}$ $C(\text{NaOH}) = \underline{\hspace{2cm}}$

3 - Adicione ao calorímetro 100,0 mL da solução mais diluída e meça a temperatura de equilíbrio térmico. $T_1 = \underline{\hspace{2cm}}$

2 – Calcule o volume de ácido (ou base) que deve ser adicionado para que a reação ocorra em proporção estequiométrica. $V = \underline{\hspace{2cm}}$

3 - Adicione a seguir a solução no volume calculado, tampe rapidamente o calorímetro e meça a temperatura do equilíbrio térmico após ocorrida a reação de neutralização.

$T_2 = \underline{\hspace{2cm}}$

4 - Faça os cálculos para determinar a entalpia da reação (por mol) entre HAc e NaOH.

$$[m_{\text{solução}} \cdot C_{\text{água}} (T_2 - T_1)] + [C_{\text{cal}} (T_2 - T_1)] + Q_r = 0 \quad \text{onde } Q_r = \text{calor da reação}$$
$$\Delta_r H = Q_r / n$$

5 - Repetir os procedimentos 3 a 4.

6- Com o valor de $\Delta_r H$ por mol de sal formado calcule o valor do $\Delta_r H$ de ionização através da lei de Hess, como descrito anteriormente.

PARTE II – Titulação potenciométrica

1. Calibre o pHmetro.
2. Coloque 2,5 mL de ácido acético no balão volumétrico de 25,00 mL e complete o volume com água.
3. Coloque 10,0 mL de NaOH num balão volumétrico de 50,00 mL e complete o volume com água.
4. Coloque a barra magnética num béquer de 50 mL e transfira a solução preparada do ácido para ele.
5. Preencha a bureta com a solução preparada de NaOH.
6. Monte o arranjo experimental conforme mostrado na Figura 2.

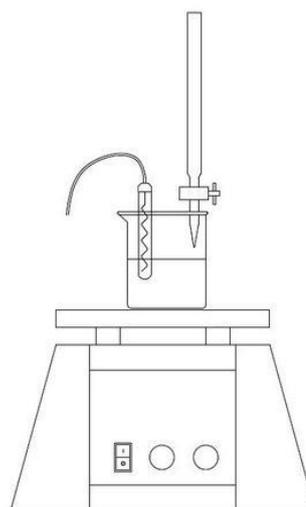


Figura 2 – Arranjo experimental usado na titulação potenciométrica

7. Adicione pequenos volumes da solução de NaOH (de 0,5 a 1,0 mL), e simultaneamente faça a leitura dos pHs, até que os mesmos permaneçam constantes. Anote os dados na tabela a seguir:

| | | | | | | | | | | | |
|------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| V _{NaOH} / mL | | | | | | | | | | | |
| pH | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | |
|------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| V _{NaOH} / mL | | | | | | | | | | | |
| pH | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | |
|------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| V _{NaOH} / mL | | | | | | | | | | | |
| pH | | | | | | | | | | | |

8. Faça um gráfico semelhante ao da Figura 1 e determine graficamente o pK_a do ácido acético.
9. Determine em seguida o $\Delta_r G^0$ e $\Delta_r S^0$ para a ionização do ácido como descrito anteriormente.
10. Responda: como você prepararia um tampão cujo pH fosse de 4,7 a partir de uma mistura de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e 25,0 mL de solução de ácido acético a $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$? Para fazer esse cálculo, use o valor do K_a determinado nessa prática.
11. Discuta sobre a espontaneidade da reação de ionização do ácido acético e calcule o erro relativo das grandezas determinadas nessa prática.
- Obs.: Note que foi feita a suposição que as grandezas termodinâmicas são constantes no intervalo de temperatura usado, assim: $\Delta_r H$, $\Delta_r G$ e $\Delta_r S$ são praticamente iguais a $\Delta_r H^0$, $\Delta_r G^0$ e $\Delta_r S^0$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CASTELLAN, G. N. Físico-química. Vol. 1, LTC Editora, 1984, p. 226
- SOUZA, Nereu J. Mello de – MARTINS FILHO, H. P. – Experimentos em Físico-Química – Ed. Universitária Paranaense – 1993.
- SOUZA, Nereu J. Mello de. Biofísica II. 2 ed. Curitiba: Ed. Beija - Flor, 1984. p. 56.
- SEGEL, I. H. Biochemical calculations. New York: John Wiley & Sons, 1976. p. 12 - 69

PRÁTICA 10 – TERMODINÂMICA DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

Em uma pilha eletroquímica, o contato elétrico entre dois metais com potenciais de oxidação diferentes gera uma diferença de potencial entre os metais imersos em soluções contendo os seus respectivos cátions. Para fazer uma pilha de chumbo-cobre, por exemplo, devemos criar uma semicélula para cada metal e ligar uma à outra eletricamente. A semicélula consiste em uma barra do metal (eletrodo) mergulhada numa solução contendo os cátions ou o sal do metal. As duas semicélulas entram em contato elétrico através de uma ponte salina, que permite o fluxo de íons de uma para a outra. A ponte salina a ser usada é um tubo em U preenchido com ágar-ágar contendo um sal. O diagrama da célula completa tem, portanto, a aparência mostrada na Figura 1.

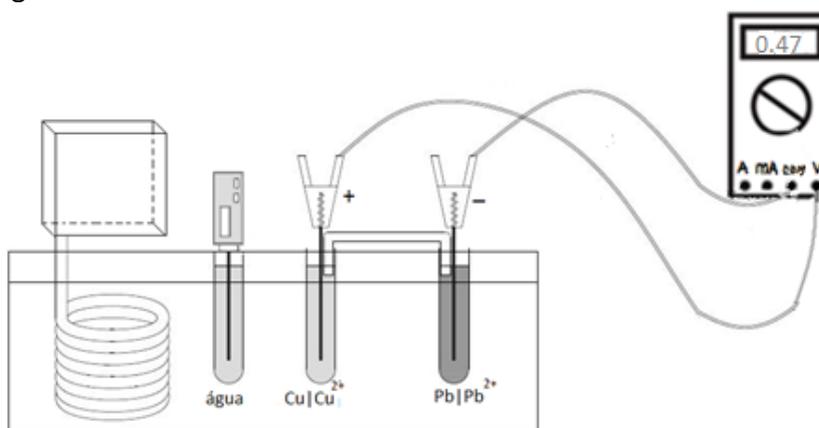


Figura 1 – Esquema da célula eletroquímica: $\text{Pb(s)}|\text{Pb}^{2+}(\text{aq})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq})|\text{Cu(s)}$

Nesta pilha específica, a reação eletroquímica responsável pelo fluxo de elétrons é a seguinte: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Pb(s)} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{Pb}^{2+}(\text{aq})$

Portanto, o eletrodo de chumbo é o eletrodo negativo (ânodo) e o eletrodo de cobre é o positivo (cátodo).

A reação pode ser investigada do ponto de vista termodinâmico, avaliando-se a direção espontânea da reação, o calor envolvido e a variação de entropia que o acompanha. Pode-se mostrar que a energia de Gibbs da reação relaciona-se com a diferença de potencial da pilha do seguinte modo: $\Delta G^0 = -n F E^0$

onde n é o número de mol de elétrons transferidos de um metal para o outro na reação e F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$). O valor de ΔG padrão da reação pode ser determinado então através da medida da ΔE^0 da pilha, que é a diferença de potencial medida com soluções de mesma concentração a 25°C .

As variações de outras propriedades termodinâmicas (H e S) podem ser obtidas pela relação com ΔG . Da termodinâmica fundamental sabemos que: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$

Se derivarmos toda a equação em relação a temperatura, considerando a pressão constante e ΔH independente da temperatura, obtemos:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

Assim podemos determinar ΔS se soubermos como varia o ΔG da reação com a temperatura da pilha. Aproveitando a relação entre ΔG e ΔE da pilha obtemos a equação abaixo:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial(nFE)}{\partial T} \right)_p = nF \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

Obtemos então ΔS determinando a função que existe entre a E da pilha e a temperatura. Na prática medimos a diferença de potencial da pilha colocada em um banho termostatizado em várias temperaturas. Através do gráfico E versus T determina-se o valor de ΔS° . Finalmente o valor do ΔH° pode ser obtido indiretamente, substituindo-se os valores já encontrados de ΔG° e ΔS° na expressão: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$.

Obs.: Note que foi feita a suposição que as grandezas termodinâmicas são constantes no intervalo de temperatura usado, assim: ΔH , ΔG e ΔS são praticamente iguais a ΔH° , ΔG° e ΔS° .

MATERIAL

Banho termostatizado, 2 béqueres de 50 mL, solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$), solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$), barra de chumbo, barra ou fio grosso de cobre, pontes salinas de KNO_3 , um multímetro com precisão de mV, cabos apropriados para medidas de diferença de potencial e palha de aço.

PROCEDIMENTO

- 1- Esfregue os materiais com palha de aço até que suas superfícies fiquem brilhando. Lave os metais para retirar a contaminação por ferro e seque-os.
- 2- Monte a pilha eletroquímica dentro de um banho termostatizado seguindo o esquema da Figura 1. Coloque 35,0 mL de solução em cada um dos tubos de centrifuga.
- 3 - Coloque o termômetro dentro de um terceiro tubo contendo 35,0 mL de água.
- 4- Inicie o aquecimento medindo a diferença de potencial a intervalos de 5°C até obter 10 pontos. Anote os dados na tabela I:

Obs: começar em 5°C e medir de um em um grau, até 60°C .

| | | | | | | | | | | |
|---------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| $\theta / ^\circ\text{C}$ | | | | | | | | | | |
| $\Delta E / \text{V}$ | | | | | | | | | | |

8- Faça um gráfico de ΔE (V) versus Temperatura (K), e através desse gráfico determine: o valor do ΔE° , o ΔG° , ΔS° e o ΔH° para a reação da pilha.

9 – Compare os valores obtidos com valores da literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEAULIEU, L. P. *J. Chem. Education. A general chemistry thermodynamics experiment.* v.55, n.1, p.53, 1978.

CASTELLAN, G. N. *Físico-química.* Vol. 1, LTC Editora, 1984, p. 414

SHOEMAKER, D. P. ; GARLAND, C. W. *Experiments in physical chemistry* New York: Mc Graw-Hill, 1962, p.199.

SOUZA, Nereu J. Mello de – MARTINS FILHO, H. P. – Experimentos em Físico-Química – Ed. Universitária Paranaense – 1993.