

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



Departamento de Química – ICEx
Curso de Licenciatura em Química
Modalidade: Educação a Distância

Físico-Química Experimental I

Wellington F Magalhães
Amary Cesar

Apresentação

Mais uma etapa do curso é iniciada. Iremos realizar investigações experimentais nesta disciplina do comportamento termodinâmico da matéria referente a três tópicos selecionados. A teoria que fundamenta e elucida os resultados que iremos encontrar para esses tópicos são desenvolvidos e estudados na disciplina Físico-Química I. Aqui, entretanto, iremos gradativamente introduzir detalhadamente alguns conceitos dessa teoria e, em especial, medir e analisar algumas das quantidades presentes dessa área da físico-química.

Serão conduzidos experimentos simples para se determinar as capacidades térmicas de calorímetros, capacidades térmicas específicas de sólidos, o coeficiente de Poisson γ (razão entre as capacidades térmicas a pressão e a volume constantes), características de difusão de gases, a massa molecular de um líquido volátil, as entalpias de neutralização de pares de ácidos e bases escolhidos e a entalpia de decomposição da água oxigenada. Em uma prática final, iremos tratar de um aspecto importante de mistura, a determinação do volume molar parcial de um soluto sólido em função da concentração de uma solução não-ideal. Como destaque dessa coleção de experimentos que iremos tratar, exceto pela determinação da massa molecular de um líquido volátil, todas essas práticas requerem montagens muito simples e utilizam substâncias químicas facilmente acessíveis e que não traz qualquer risco de acidente ou contaminação às pessoas envolvidas. Isto significa que essas práticas podem ser facilmente reproduzidas para alunos do ensino médio em demonstrações simples para a obtenção de propriedades físico-químicas simples da matéria, usualmente tratadas no programa teórico.

Para o bom acompanhamento da presente disciplina uma (pequena) familiaridade com algumas propriedades físico-químicas de substâncias puras será exigido, assim como um conhecimento elementar nos conceitos e análises de transformações termodinâmicas e as descrições de sistemas termodinâmicos através de suas variáveis de estado e funções de estado.

Muito dos aspectos práticos dos experimentos que serão realizados em Físico-Química I já foram tratados na disciplina Técnicas Básicas e Segurança

de Laboratório I. Por exemplo, já tivemos a oportunidade de determinar o calor de mistura de soluções etanol e água utilizando um procedimento prático completamente análogo ao que iremos empregar para a determinação dos calores de neutralizações e da entalpia de decomposição da água oxigenada; também já aprendemos a determinar densidades de substâncias puras e misturas utilizando um picnômetro e uma balança analítica, um método que iremos repetir na presente disciplina para o estudo dos volumes molares parciais de um soluto (sal de cozinha) em água. O nosso intento é que, do uso repetido desses procedimentos práticos, condições extras sejam criadas para que discussões estimulantes sejam feitas sobre os detalhes de uma investigação científica e as dificuldades (muitas vezes invisíveis) que a permeiam de modo a sedimentar de forma clara todo um conhecimento prático, e suas interpretações teóricas, que queremos explorar.

Por ser uma disciplina realizada em um laboratório de química, todos os cuidados e recomendações a serem seguidos para evitar ou minimizar riscos em geral deverão ser seguidos. As instruções de segurança para os trabalhos em um laboratório de química já foram tratadas na disciplina *Técnicas Básicas e Segurança de Laboratório*. Recomendamos a todos que revejam o texto da primeira aula do livro desta disciplina e, tão importante, sigam e exercitem as normas, regras e recomendações lá estabelecidas. O sucesso do nosso trabalho dependerá do cumprimento destas normas. Portanto, elas serão regamente exigidas e pontuadas.

Em resumo, para os trabalhos de laboratório:

- a) Preparem-se com antecedência para as aulas. Façam uma leitura prévia e cuidadosa do texto relacionado à atividade a ser realizada;
- b) Mantenham-se atentos durante as atividades. Evitem qualquer tipo de conversa que não seja de interesse para os trabalhos em execução.
- c) Sigam as instruções fornecidas. Em caso de algum problema, consultem o instrutor presente.
- d) Qualquer acidente deve ser imediatamente comunicado ao instrutor. Muito cuidado e, sobretudo, sobriedade se uma providência emergencial for necessária ser tomada.

- e) Programem-se a execução das atividades de modo a deixar a bancada sempre limpa e organizada.
- f) O uso de um avental (preferencialmente longo e de manga comprida) e outros acessórios de segurança é exigido pela atividade;
- g) Sigam cuidadosamente o roteiro da atividade. Façam sempre uma leitura prévia do seu conteúdo;
- h) Coloquem o material no lugar de origem, à medida que for sendo liberado, respeitando os critérios de limpeza;
- i) Conservem os frascos sempre fechados;
- j) Não recoloquem nos frascos de origem, substâncias deles retiradas, que sobraram ou foram recuperadas (sem autorização do tutor);
- k) Não misturem substâncias ao acaso;
- l) Evitem levar as mãos à boca ou aos olhos;
- m) Lavem as mãos com água e sabão, antes de deixar o laboratório.

Dos experimentos realizados,

- 1) Registrem cuidadosamente todas as observações e resultados obtidos. Não anotem ou relatem fatos que não tenham sido realmente observados. Se o resultado for insatisfatório, procure identificar as causas dos erros.
- 2) Anotem os dados para cada etapa da atividade. Façam desenhos e representações esquemáticas sempre que for necessário;
- 3) Os relatórios que serão produzidos ao final de cada aula devem conter:
 - I. Uma Identificação: nome da disciplina, título da atividade, nome(s) do(s) autor(es), grupo e turma (se for o caso) e data;
 - II. Uma introdução explanatória ao tema da prática realizada
 - III. Uma relação dos materiais usados: reagentes ou substâncias químicas utilizadas, equipamentos, vidrarias e outros
 - IV. Procedimento(s) experimental(is) adotado(s). Se for o caso, inclua uma descrição das montagens (desenho ou colagem) utilizadas;
 - V. Resultados obtidos apresentados na forma de um texto redigido em uma linguagem corrente, clara e concisa. Neste texto, espera-

se ver uma descrição dos fatos decorrentes da execução do trabalho, (se for o caso) tabelas e gráficos mostrando sinteticamente os resultados numéricos ou tendências das observações feitas. As tabelas e gráficos, com seus títulos ou legendas adequadas, devem estar devidamente numerados e corretamente referidos no corpo de texto principal. As tabelas e gráficos devem também ter uma legenda ou um título adequado.

- VI. Uma discussão geral, interpretações necessárias e conclusões devidas dos resultados obtidos;
- VII. Uma bibliografia ou referências bibliográficas, se pertinentes.

Aula 1

Determinação da capacidade térmica específica de sólidos metálicos

Metas

Determinação das capacidades térmicas específicas de amostras sólidas metálicas e comparação com os valores dessas propriedades físico-químicas previstos pela física clássica.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Ter noções de como determinar a capacidade térmica de calorímetros simples
- ✓ Fazer experimentos simples para a determinação da capacidade térmica específica de sólidos metálicos
- ✓ Conhecer os modelos mais simples de sólidos e a previsão da termodinâmica e mecânica clássica para os valores de suas capacidades térmicas molares

Introdução

Da experiência do cotidiano, aprendemos que para se aquecer de uma mesma variação de temperatura uma massa de uma substância, por exemplo a água, gastaremos apenas a metade do combustível gasto se aquecermos somente a metade da massa desta mesma substância. Se triplicarmos esta massa, triplicamos a massa de combustível gasto para efetuar a mesma variação de temperatura. Provisoriamente, vamos chamar de *calor* o poder de aquecimento de um combustível (ou um processo físico qualquer). Dessa forma, concluímos, o *calor* gasto no aquecimento de uma substância é

proporcional à massa da substância aquecida quando a variação de temperatura é mantida constante.

Por outro lado, para as temperaturas inicial T_i e final T_f , experimentalmente verificamos que, para se aquecer uma mesma massa de uma mesma substância no intervalo de temperaturas $\Delta T = (T_f - T_i)$, aproximadamente o dobro de combustível é gasto se o aquecimento for feito para um intervalo de temperaturas $2\Delta T$. Por exemplo, para se aquecer 1 kg de água de 25°C até 85°C, portanto, uma variação de temperatura 60°C, gastaremos o dobro de combustível que se gastaria para aquecê-la de 25°C até 55°C, um intervalo de 30°C na temperatura. Percebemos, assim, que a quantidade de *calor* envolvido em um processo de aquecimento é também proporcional à variação de temperatura que ela causa em uma substância.

A partir dos resultados desses dois experimentos, podemos estabelecer que a quantidade de *calor* necessária para variar a temperatura de uma dada substância é simultaneamente proporcional à massa e à variação de temperatura sofrida pela substância. Podemos escrever, então, que o *calor* gasto em um processo de aquecimento de uma substância deve ser proporcional ao produto de sua massa pela variação de temperatura medida. Como a massa do sistema aquecido é proporcional à quantidade de matéria (medida em número de mols), então o *calor* deve, também, ser proporcional ao produto da quantidade de matéria pela variação de temperatura sofrida por uma substância submetida à um processo de aquecimento.

Uma terceira observação empírica é inescapável nos processos de aquecimento de substâncias diferentes. Intuitivamente percebemos, e confirmações podem ser feitas através de medidas rigorosas, que são gastos quantidades diferentes de um mesmo combustível para se aquecer, de uma mesma variação de temperatura, uma mesma massa de diferentes substâncias. Por exemplo, gastamos diferentes quantidades de um mesmo combustível para aquecer 1 kg (aproximadamente 1 L) de água de 25°C até o início de sua ebulição a 100°C em um fogão a gás, do que para aquecer uma panela de alumínio de paredes grossas pesando também 1 kg. Uma vez mais, sob a hipótese de que a quantidade de *calor* liberado pela queima de uma certa massa fixa de um combustível é uma característica intrínseca desse

combustível, podemos concluir que, ao se gastar mais combustível para aquecer 1 kg de água do que para aquecer a mesma massa de alumínio da mesma variação de temperatura (aqui 75°C), implica que a mesma quantidade de *calor* não tem a mesma eficiência para provocar as mesmas variações de temperatura em diferentes substâncias. À essas maiores ou menores eficiências para serem aquecidas, introduzimos a propriedade física (ou físico-química) de uma substância chamada de *capacidade térmica*.

Naturalmente, as conclusões extraídas acima são igualmente válidas para os processos de resfriamento de substâncias.

Utilizando q_p para simbolizar o *calor* trocado em um processo de aquecimento ou resfriamento e c_p a capacidade térmica específica de uma substância, podemos escrever:

$$q_p = mc_p(T_f - T_i) \quad [1]$$

ou, analogamente,

$$q_p = nc_{p,m}(T_f - T_i) \quad [2]$$

Acima, c_p é a capacidades térmica específica de uma substância, expressa em unidades de energia por temperatura por grama ou quilograma da substância) e $c_{p,m}$ uma capacidade térmica específica molar (expressão em unidades de energia por temperatura por mol da substância). Essas grandezas são propriedades físicas intrínsecas de cada sistema. O índice p , apêndice aos símbolos q_p , c_p e $c_{p,m}$, indica que essas quantidades são obtidas em experimentos realizados a pressão mantida constante.

Os valores de c_p e de $c_{p,m}$ são relacionados entre si, de tal modo que, conhecido o valor de uma das capacidades térmicas, podemos calcular o valor da outra. Para obtermos essa relação matemática, basta tomar a razão entre as expressões que definem essas quantidades, equações 1 e 2 e, usando M para a massa molar da substância investigada, obter:

$$c_{p,m} = Mc_p \quad [3]$$

Das equações 1 e 2 podemos definir as capacidades térmicas específicas e molares a pressão constante de uma substância pelas seguintes equações:

$$c_p = \frac{q_p}{m\Delta T} \quad [4]$$

$$c_{p,m} = \frac{q_p}{n\Delta T} \quad [5]$$

Para se determinar as capacidades térmicas específicas de substância, de acordo com as equações 4 e 5, é necessário pois conhecer o calor recebido (ou entregue) por essa substância para ter sua temperatura variada de ΔT . A razão dessas quantidades pela massa ou quantidade de matéria da substância analisada é a sua capacidade térmica específica. O calor recebido por uma substância a ter sua capacidade térmica específica medida, pode ser fornecido por diversos métodos práticos: através da queima de um combustível, ou por meio da passagem de uma corrente elétrica através de uma resistência, ou por um trabalho mecânico de fricção realizado na substância, *etc.*.

Podemos alternativamente definir (e medir) a capacidade térmica específica de substâncias por meio de um experimento realizado sem que trabalho seja envolvido no processo. Neste caso, o calor recebido ou entregue por uma substância em um processo de aquecimento ou resfriamento é igual à variação ΔH da entalpia da substância, i.e., $q_p = \Delta H$. Assim, introduzindo esta relação nas equações as 4 e 5, e fazendo com que ΔT seja tão pequeno quanto queiramos, neste processo limite teremos:

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad [6]$$

$$c_{p,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad [7]$$

Nas equações 6 e 7, vemos que a capacidade térmica específica é proporcional à variação da entalpia do sistema com a variação da temperatura, em uma transformação (termodinâmica) realizada à pressão constante.

Em algumas situações práticas, é conveniente determinar as capacidades térmicas específicas de substâncias realizando experimentos onde o volume, e não a pressão, é mantido constante. Neste caso, as capacidades térmicas específicas que obtidas são denominadas de c_v ou $c_{v,m}$. Os pares de capacidades térmicas específicas c_p e c_v ou $c_{p,m}$ e $c_{v,m}$ não possuem os mesmos valores numéricos, em geral; essas quantidades são

diferentes entre si. Desta forma, ao se determinar ou trabalhar com capacidades específicas de substâncias é importante estabelecer se c_p ou c_v ($c_{p,m}$ ou $c_{v,m}$) é que está sendo determinada ou utilizada.

Para experimentos realizados à volume constante, o calor que entra na definição de uma capacidade térmica específica corresponde à uma variação ΔU de energia interna da substância. Assim, em lugar das equações 6 e 7, temos as definições para c_v e $c_{v,m}$:

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [8]$$

$$c_{v,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [9]$$

Nesta prática iremos determinar as capacidades térmicas específicas de alguns sólidos metálicos. O conhecimento das capacidades térmicas de sólidos é fundamental nos fenômenos envolvendo transferência de calor que são de grande importância em processos da indústria mecânica, na engenharia civil, arquitetura, indústria eletrônica e microeletrônica, *etc.*

Do ponto de vista da ciência básica, as capacidades térmicas específicas de sólidos foram importantes para o desenvolvimento das teorias microscópicas da matéria já a partir de 1819, quando Dulong e Petit enunciam a descoberta empírica que “para a maioria dos elementos (químicos) nos seus estados sólidos, as suas capacidades térmicas específicas molar (determinadas à volume constante) é constante e aproximadamente $6 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ”. Da lei de Dulong e Petit, através de medidas relativamente precisas das capacidades térmicas específicas de um número de metais puros, podia-se determinar as massas molares dos elementos metálicos investigados. Mais tarde, contrário ao que se estabelece pela Lei de Dulong e Petit, gradativamente foi sendo observado que as capacidades térmicas específicas de sólidos não são exatamente propriedades físicas constantes de sólidos; elas variam de forma especial e característica com a temperatura. Para temperaturas mais elevadas (acima da temperatura ambiente para a maioria dos sólidos) a Lei de Dulong e Petit continua válida. A interpretação física e explicação definitiva da dependência das capacidades térmicas específicas de sólidos com a temperatura dadas por Einstein em 1907 é um dos marcos para

o reconhecimento e aceitação de uma nova e espetacular teoria física para a descrição microscópica da matéria, a Mecânica Quântica.

Parte Experimental

1. Organizando o trabalho

São desejáveis que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo quatro alunos. Cada grupo receberá um calorímetro equipado com um termômetro e um conjunto de pequenas chapas de metal, alumínio, aço inoxidável, latão, zinco, *etc.*, por exemplo.

A primeira parte do experimento consiste na determinação da capacidade térmica do calorímetro. Conhecido esta característica térmica do calorímetro, iremos utilizá-lo para a determinação experimental da capacidade térmica específica de alguns metais selecionados. Finalmente, uma discussão simples será realizada para a concepção de um modelo simples de um sólido metálico que, empregando resultados da mecânica clássica para o movimento de um harmônico e o teorema da equipartição da energia conhecida da teoria cinética dos gases, irá demonstrar a validade da Lei de Dulong e Petit. Uma comparação do valor previsto por Dulong e Petit para as capacidades térmicas específicas de sólidos com os valores obtidos nos experimentos realizados nesta aula concluirão esta discussão.

2. Material necessário por grupo

- ✓ Duas garrafas térmicas de 250 ml de volume com tampa. Uma dessas garrafas será o calorímetro, onde as medidas de temperatura serão realizadas, e a outra um frasco auxiliar.
- ✓ Um termômetro digital ou analógico com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$
- ✓ Conjunto de lâminas ou pequenas chapas metálicas: alumínio, aço inoxidável e latão
- ✓ Água destilada

- ✓ Um Becker
- ✓ Uma proveta de 100 ml
- ✓ Etiquetas autocolantes.

3. Material necessário no laboratório

- ✓ Balança semi-analítica, capacidade de 500 g
- ✓ Ebulidores
- ✓ Bequer de 500 mL ou recipiente equivalente

4. Procedimento prático

A seqüência de procedimentos práticos do roteiro abaixo permite a realização de um experimento para determinar a capacidade térmica específica de um metal qualquer. O experimento é realizado utilizando uma garrafa térmica de vidro de aproximadamente 250 mL que funciona como um bom calorímetro para os nossos propósitos. A capacidade térmica média do calorímetro C é conhecida ou determinada previamente. Um calorímetro é um dispositivo (um recipiente) construído de paredes *adiabáticas* que isola termicamente o seu interior com relação à troca de calor com o meio exterior, as vizinhanças.

A) Determinando a capacidade térmica média a pressão constante de um calorímetro

- 1- Coloque 200 mL de água destilada a uma temperatura ambiente (algo em torno de 22°C - 25°C em um calorímetro adiabático constituído de uma garrafa térmica de vidro de 250 mL aproximadamente.
- 2- Tampe o calorímetro munido de um termômetro e anote a temperatura indicada no termômetro. Mantenha o calorímetro fechado dessa forma e anote a temperatura a (aproximadamente) cada 30 s até que seis

- indicações iguais sejam anotadas. Esta é a temperatura T_i^f inicial da água fria e das paredes internas do calorímetro.
- 3- Simultaneamente, aqueça e meça, com auxílio de uma proveta, 50 mL de água destilada mantida à temperatura de entre 40°C - 55°C. Coloque esses 50 mL de água quente em um frasco auxiliar; tampe-o e, munido de um termômetro, anote a sua temperatura. Mantenha esse frasco auxiliar fechado e anote a temperatura a (aproximadamente) cada 30 s até que seis indicações iguais sejam anotadas. Esta será a temperatura T_i^q inicial da água quente.
 - 4- Transfira rapidamente a água quente do frasco auxiliar para o calorímetro contendo a água fria. Tampe imediatamente o calorímetro. Esta é uma etapa crucial para a introdução de erros experimental. Realize-a com eficiência.
 - 5- Anote a temperatura da mistura da água fria com água quente a cada 30 s, até que seis indicações iguais sejam anotadas. Esta será a temperatura final T_f do experimento.
 - 6- Repita todo o esse procedimento mais duas vezes.

Tratamento de dados experimentais

Pela relação de conservação de energia, o calor transferido da água quente e das paredes do calorímetro para a água fria, no experimento A é, via equação 1:

$$+Q_{f \leftarrow q} = -Q_{q \rightarrow f}$$

ou

$$m_f^{água} c_p(água) \cdot (T_f - T_i^f) + C(T_f - T_i^f) = -m_q^{água} c_p(água) \cdot (T_f - T_i^q)$$

Os dois termos do lado esquerdo da equação acima correspondem, respectivamente, ao calor $Q_{f \leftarrow q}$ transferido **para** (daí o sinal positivo, leia “recebido”) a água fria e as paredes internas do calorímetro, cuja capacidade térmica é C. Já o termo do lado direito é,

correspondentemente, o calor $Q_{q \rightarrow f}$ transferido **da** (daí o sinal negativo, leia “entregue”) pela água quente no processo de seu resfriamento.

A equação acima permite-nos imediatamente escrever:

$$C = - \frac{m_f^{água} c_p(água) \cdot (T_f - T_i^f) + m_q^{água} c_p(água) \cdot (T_f - T_i^q)}{(T_f - T_i^f)}$$

Conhecendo os conjuntos de temperatura T_f , T_i^q e T_i^f , assim como a capacidade térmica específica da água $c_p(água)$, a capacidade térmica do calorímetro C pode ser imediatamente calculada.

B) Determinando a capacidade térmica a pressão constante de um metal em uma dada temperatura

- 1- Coloque 50 mL de água destilada com uma temperatura entre 40°C–55°C em um frasco auxiliar, uma garrafa térmica de vidro de 250 mL, aproximadamente.
- 2- Tampe esse frasco auxiliar e, munido de um termômetro anote a temperatura da água. Mantenha o calorímetro fechado dessa forma e anote a temperatura a (aproximadamente) cada 30 s até que seis indicações iguais sejam anotadas. Esta é a temperatura T_i^q inicial da água quente.
- 3- Simultaneamente, coloque cuidadosamente um conjunto de lâminas (ou pequenas chapas) de um metal, cuja massa total é aproximadamente 100 g, no interior de um calorímetro adiabático constituído de uma garrafa térmica de vidro de 250 mL aproximadamente. Adicione uma quantidade de aproximadamente 150 mL de água destilada à uma temperatura entre 22°C–25°C neste frasco térmico. Tampe este frasco e anote a temperatura indicada no termômetro. Mantenha o sistema (o calorímetro) fechado e anote a temperatura a cada 30 s até que seis indicações iguais sejam anotadas. Chamemos essa temperatura de T_i^M .

- 4- Transfira rapidamente a água quente do frasco auxiliar para o calorímetro contendo a água fria e as lâminas de um metal. Tampe imediatamente o calorímetro. Esta é uma etapa crucial para a introdução de erros experimental. Realize-a com eficiência.
- 5- Anote a temperatura do sistema formado pela água fria, água quente e as lâminas de metal a cada 30 s, até que seis indicações iguais sejam anotadas. Esta será a temperatura final T_f do experimento.
- 6- Repita todo o esse procedimento mais duas vezes.
- 7- Repita todo o conjunto de operações para outro tipo de metal.

Tratamento de dados experimentais

Pela relação de conservação de energia, o calor transferido da água quente e das paredes do calorímetro para o metal, via equação 1, podemos escrever:

$$+Q_{f \leftarrow q} = -Q_{q \rightarrow f}$$

ou

$$\begin{aligned} [m_f^{água} c_p(água) + C] \cdot (T_f - T_i^M) + m^{metal} c_p(metal) \cdot (T_f - T_i^M) = \\ = -m_q^{água} c_p(água) \cdot (T_f - T_i^q) \end{aligned}$$

Como anteriormente identificados, os termos do lado esquerdo da equação acima correspondem ao calor $Q_{f \leftarrow q}$ transferido **para** (daí o sinal positivo, leia “recebido”) a água fria, as paredes internas do calorímetro e as lâminas de metal. O termo do lado direito é, correspondentemente, o calor $Q_{q \rightarrow f}$ transferido **da** (daí o sinal negativo, leia “entregue”) pela água quente no processo de seu resfriamento. Com a equação acima, podemos imediatamente escrever:

$$c_p(metal) = -\frac{1}{m^{metal}} \frac{\{ [m_f^{água} c_p(água) + C] \cdot (T_f - T_i^M) + m_q^{água} c_p(água) \cdot (T_f - T_i^q) \}}{(T_f - T_i^M)}$$

= -

Com essa expressão, e com o conhecimento dos valores de todas as quantidades presentes no lado direito da igualdade, podemos determinar o valor numérico da capacidade térmica específica $c_p(\text{metal})$ do metal trabalhado no experimento. Para transformar esta quantidade em uma capacidade térmica específica molar, $c_{p,m}(\text{metal})$, basta que, conforme a equação 3, a multipliquemos pela massa molar M do metal.

5. Análise e apresentação dos resultados

Elabore um relatório dissertando sobre a matéria da prática, a condução real dos experimentos efetuados, os dados obtidos e coletados e os resultados finais. Interprete os resultados finais comparando-os com o valor previsto pela Lei de Dulong-Petit.

Utilizando o teorema da equipartição de energia e um modelo simples, porém razoável de um sólido, deduza o valor teórico esperado para a capacidade térmica específica molar de um sólido. Compare este resultados com os obtidos experimentalmente no laboratório.

Elabore e prepare uma conclusão final para o trabalho realizado e seus resultados finais.

Consolidando o conhecimento

- 1) Conceitue o que você entende por calor
- 2) Por que as capacidades térmicas específicas c_v e c_p , a volume e a pressão constante são diferentes?
- 3) O que é um calorímetro adiabático?
- 4) Considere uma liga metálica $A_{0,3}B_{0,7}$ com a composição homogeneia de 30% de um metal A e 70% de outro metal B. Se as capacidades térmicas específicas molares dos metais A e B são $c_{p,m}^A$ e $c_{p,m}^B$, então a capacidade térmica específica molar $c_{p,m}^{Liga}$ da liga pode ser calculada pela média ponderada das capacidades térmicas específicas molares dos seus metais constituintes? *i.e.*:

$$c_{p,m}^{Liga} = 0,3 \times c_{p,m}^A + 0,7 \times c_{p,m}^B.$$

O que pode ser dito a respeito da capacidade térmica específica da liga?

Bibliografia

- Atkins, P. e Paula, J, *Físico-Química*, vol.1, 7ª. Edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2003.
- Magalhães, W, F., Fernandes, N. G., Cesar, A, *Físico-Químico: Termodinâmica do Equilíbrio*, Coleção de Livros do Curso de Licenciatura em Química, modalidade a Distância. UFMG, 2009. Aulas, 7, 9 e 11.

Aula 2

Determinação da entalpia de reações de neutralização

Meta

Determinação da entalpia de neutralização de soluções aquosas de ácido clorídrico, um ácido forte, pelo hidróxido de sódio, uma base forte.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Determinar entalpias de reações químicas por métodos calorimétricos.
- ✓ Ter noção da ordem de grandeza dos calores de neutralização.
- ✓ Compreender os fatores que determinam as estabilidades de íons em soluções aquosas e suas influências no valor dos calores de neutralização.

1. Introdução

Reações químicas são exemplos de transformações termodinâmicas nas quais os reagentes, nos seus respectivos estados físicos e em uma dada temperatura e pressão, são transformados em produtos, nos seus respectivos estados físicos e em uma dada temperatura e pressão. Durante as reações químicas podem ocorrer, concomitantemente ao processo reativo, variações de temperatura, pressão, volume e até a mudança do estado físico do sistema. Caracterizamos a **mudança de estado termodinâmica química** ou simplesmente **mudança de estado químico** como aquela que altera a composição química do sistema, modificando a natureza química das substâncias que o constitui sem alterar a temperatura e a pressão do sistema reativo.

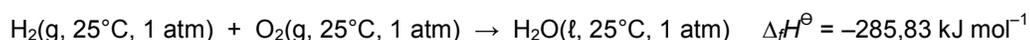
A variação da energia que acompanha uma reação química, medida em experimentos onde a temperatura e pressão são mantidas constantes (experimentos isotérmicos e isobáricos) é denominada de (variação da) entalpia de reação. Nesses

experimentos, os produtos da reação são formados nas mesmas temperatura e pressão em que se encontravam os reagentes antes da reação ocorrer. Nesse caso a entalpia da reação corresponde também ao **calor a pressão constante de reação** ou simplesmente **calor de reação**.

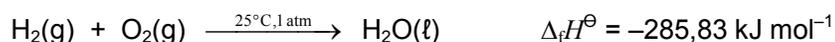
Podemos definir, então, a **entalpia de reação**, uma simplificação para a expressão mais correta **variação da entalpia de reação**, da seguinte forma:

A entalpia de reação é a variação da entalpia para uma reação química ocorrer à pressão e temperatura constantes.

A título de exemplo, se considerarmos a reação em que a água é produzida a partir de seus elementos na temperatura de 25°C e 1 atm constantes. Escrevemos:



As equações que representam uma reação química, acompanhadas de suas entalpias de reação, são chamadas de **equações termoquímicas**. Para uma equação termoquímica, a notação empregada pode ser feita da forma mais completa, como na primeira das reações acima, a reação de formação da água, ou pode ser feita de formas mais simplificadas, como:



ou



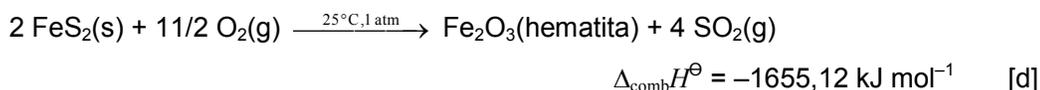
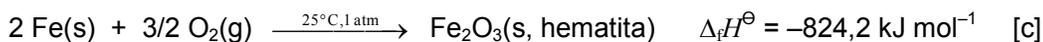
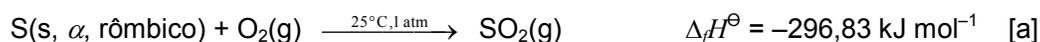
para a reação de formação do dióxido de carbono a partir da forma alotrópica grafita do carbono.

Todo e qualquer tipo de reação envolve a absorção ou a liberação de calor a temperatura e pressão constantes e, portanto, envolve uma variação de entalpia. A variação de entalpia de formação é simbolizada de uma forma genérica com um índice “f” e a variação da entalpia das reações é simbolizada de uma forma genérica com um índice “r” minúsculo e subscrito entre a letra grega Δ (delta, para indicar variação) e a letra H (maiúscula e em itálico) para o símbolo da entalpia. Um zero cortado (\ominus , símbolo do metrô Londrino) apostado sobrescrito e à direita da letra H da entalpia indica que a condição padrão estão sendo referida. A condição padrão para quantidades termodinâmicas como energia interna, entalpia, entropia, energia livre de Gibbs, etc. corresponde à pressão de 1 bar (1 bar = 0,9869 atm) e uma temperatura qualquer explicitamente especificada utilizada.

As reações químicas que envolvem as menores quantidades de calor a pressão constante, portanto as menores variações de entalpias, são aquelas de

transisomerização, ou seja, a transformação de um isômero de uma substância orgânica em outra. Por exemplo, a transformação de 1 mol de cis-buteno-2 em 1 mol de trans-buteno-2 libera apenas 4,18 kJ/mol de calor a 298,15 K e 1 atm.

Por outro lado as reações de combustão são fortemente exotérmicas, têm entalpias altamente negativas ($\Delta H < 0$), e, por isso, têm grande aplicação tecnológica e industrial. Porém, nem todas as reações de combustão são exotérmicas: há casos em que elas são endotérmicas ($\Delta H > 0$), como no segundo exemplo apresentado abaixo. Em geral os combustíveis são substâncias orgânicas contendo átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. Nesses casos as reações de combustão desses combustíveis levam à produção de gás carbônico, CO_2 , e água, H_2O . Para representar a entalpia de combustão o subscrito “comb” é usualmente adicionado após a letra grega Δ . Alguns exemplos de reações de combustão nas quais nem o gás carbônico nem a água são formados são:

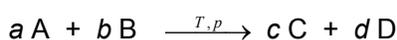


Acima, a reação de combustão [c] é aquela que ocorre no processo de enferrujamento, um processo, no entanto, bem mais complexo do que mostra essa reação. A combustão da equação [d] é usada para queimar a pirita, o dissulfeto de ferro, que produz a hematita que pode ser usada na siderurgia e o dióxido de enxofre que é matéria prima para a produção de ácido sulfúrico.

Também são, em geral, exotérmicas as reações de neutralização. Uma reação de neutralização é uma reação entre um ácido e uma base. Os valores numéricos resultantes para as entalpias de neutralização dependem das forças relativas entre os pares de ácido e bases colocados em um vaso reacional. Para soluções aquosas, é esperado que o calor de neutralização entre um **ácido forte** e uma **base forte** seja maior que entre um **ácido (ou uma base) forte** e uma **base (ou um ácido) fraca, que por sua vez, deve ser maior** que o calor de neutralização entre um **ácido fraco** e uma **base fraca**. A razão para esta tendência é que parte da energia liberada no processo de neutralização é utilizada para ionizar os ácidos ou bases fracas presentes na solução.

A entalpia de qualquer reação química pode ser calculada como a diferença entre a entalpia do estado final e do estado inicial da reação. O estado final da reação é por sua vez os produtos da reação na temperatura e pressão constantes na qual ela ocorre, enquanto o estado inicial são os reagentes da reação nas mesmas condições de temperatura e pressão dos produtos. Tendo em vista que a entalpia é uma propriedade de estado extensiva, isto é, dependente da quantidade de matéria presente, e como os produtos e os reagentes são constituídos de várias substâncias. Desta forma, a entalpia dos produtos é a soma das entalpias molares de cada substância dos produtos multiplicada pelo seu coeficiente estequiométrico e a entalpia dos reagentes é a soma das entalpias molares de cada substância dos reagentes multiplicada pelos seus coeficientes estequiométricos.

Consideremos a reação genérica:



$$\Delta_r H = (d H_{m,D} + c H_{m,C}) - (a H_{m,A} + b H_{m,B})$$

Nesta equação, as letras minúsculas em itálico representam os coeficientes estequiométricos e as letras maiúsculas as substâncias genéricas, sendo A e B reagentes e C e D produtos. As entalpias molares das substâncias são representadas por $H_{m,A}$, $H_{m,B}$, $H_{m,C}$ e $H_{m,D}$. A condição de temperatura e pressão constantes é indicada sobre a seta na equação química.

Evidentemente a equação de reação genérica acima é apenas um exemplo, pois o número de substâncias pode ser qualquer outro diferente de dois reagentes ou produtos. Para permitir generalizar a equação da entalpia de reação que aparece na equação termoquímica acima para qualquer número de reagentes e produtos, vamos definir o chamado **número estequiométrico** da espécie "I" cujo símbolo é " ν_i ", como sendo o coeficiente estequiométrico de cada produto com sinal positivo ou o coeficiente estequiométrico de cada reagente com sinal negativo. Note que há diferença entre coeficiente estequiométrico e número estequiométrico: o primeiro é sempre positivo enquanto o segundo é positivo ou negativo conforme esteja associado a uma substância produto ou reagente, respectivamente. Com essa definição podemos escrever a entalpia de qualquer reação de forma mais compacta através da equação:

$$\Delta_r H = \sum_{i=1}^N \nu_i H_{m,i}$$

onde N é o número total de reagentes e produtos. Essa equação é geral e válida para calcular a entalpia de uma reação em qualquer temperatura e pressão.

Conforme mostrado anteriormente, a variação de entalpia de qualquer mudança de estado, inclusive das reações químicas, é equivalente ao calor trocado entre o sistema e suas vizinhanças em um processo isobárico. Sendo assim para medirmos a entalpia de uma reação temos de medir o calor que ela libera ou absorve à pressão constante. Tendo em vista a definição de entalpia de reação esse calor a pressão constante deve também ser medida de forma que reagentes e produtos estejam na mesma temperatura. Dessa forma a medição da entalpia de reação é a medição do calor da reação à temperatura e pressão constantes.

A medição do calor envolvido em uma mudança de estado é chamada de uma **medição calorimétrica** e o instrumento usado nessa medição é chamado de **calorímetro**. Calorímetros são utilizados para medir os calores das reações, de mudanças de estados físicos e de capacidades térmicas.

Nesta aula iremos determinar experimentalmente as entalpias de neutralização resultantes da reação do HCl (um ácido forte) com NaOH (uma base forte) e do HCl com o NH_4OH , uma base fraca. Essas medidas serão feitas utilizando um calorímetro adiabático simples.

Parte Experimental

1. Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo quatro (4) alunos. Cada grupo receberá um calorímetro equipado com um termômetro, um frasco térmico auxiliar, provetas e soluções de ácido clorídrico, hidróxido de sódio e hidróxido de amônio.

O experimento consiste na medida da elevação de temperatura de uma massa de uma solução aquosa de um sal (formada da neutralização de um ácido por uma base) contida em um calorímetro adiabático. Fazendo uso das expressões operacionais que permitem o cálculo do calor desenvolvido neste processo, a variação da entalpia da reação de neutralização poderá ser calculada. Finalmente, uma discussão simples será realizada para se entender o processo microscópico de uma reação de neutralização e os efeitos que afetam o valor da entalpia medida experimentalmente.

2. Material necessário por grupo

- ✓ Uma garrafa térmica de 250 mL de volume com tampa e termômetro digital com precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ (calorímetro).
- ✓ Uma garrafa térmica auxiliar de 250 mL de volume.
- ✓ Um termômetro analógico com precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$
- ✓ Duas provetas de 150 mL.
- ✓ Um Becker de 100 mL.
- ✓ Soluções $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico, hidróxido de sódio e hidróxido de amônio.

3. Material necessário no laboratório

- ✓ 2 Termômetros analógicos.
- ✓ 2 Beckers de 250 mL ou equivalente.

4. Procedimento experimental

A seqüência de procedimentos práticos abaixo permite a realização de um experimento para determinar entalpias de reações simples que não envolvam grande eliminação de gases ou grande variação de temperatura. O experimento é realizado utilizando uma garrafa térmica de vidro de aproximadamente 250 mL que funciona como um bom calorímetro para os nossos propósitos. A capacidade térmica média do calorímetro C é conhecida ou determinada previamente. Um calorímetro é um dispositivo (um recipiente) construído de paredes *adiabáticas* que isola termicamente o seu interior com relação à troca de calor com o meio exterior, as vizinhanças.

A) Determinando o calor de neutralização de uma reação de um ácido forte (HCl) por uma base forte (NaOH).

- 1- Meça 100 mL da solução $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio e transfira-a para um frasco térmico auxiliar seco e limpo.
- 2- Tampe o frasco térmico auxiliar e, munido de um termômetro com precisão de
- 3- $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, meça e anote a temperatura da solução. Mantenha a garrafa fechada e anote novas leituras de temperaturas a aproximadamente cada 30 s, até que seis indicações iguais sejam observadas. Esta é a temperatura T_{ib} inicial da base.

- 4- Retire o termômetro do frasco auxiliar, lave-o e seque-o adequadamente.
- 5- Transfira aproximadamente 10 mL de uma solução $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico para o calorímetro e molhe totalmente a sua parede interna. Recolha integralmente a solução adicionada em um béquer auxiliar. Esse procedimento é chamado de fazer o ambiente
- 6- Meça 100 mL da solução $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico e transfira-a para o calorímetro.
- 7- Tampe o calorímetro e, munido de um termômetro com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$, meça e anote a temperatura da solução. Mantenha o calorímetro fechado e anote novas leituras de temperaturas a aproximadamente cada 30 s, até que seis indicações iguais sejam observadas. Esta é a temperatura T_{ia} inicial do ácido.
- 8- Após a última leitura de temperatura da solução do ácido ter sido feita, transfira os 100 mL da solução de hidróxido de sódio do frasco auxiliar para o calorímetro. Tampe novamente o calorímetro e insira o termômetro na fenda própria. Efetue essa tarefa com cautela e o mais rápido possível para evitar grandes variações de temperaturas no calorímetro e troca de calor para as vizinhanças enquanto a garrafa térmica está aberta e não é um sistema adiabático.
- 9- Meça e anote a temperatura da mistura. Mantendo o calorímetro fechado, faça novas leituras de temperatura a aproximadamente cada 30 s, até que seis indicações iguais sejam observadas. Esta é a temperatura final T_f do processo reacional.
Eventualmente a temperatura da mistura atingirá um valor máximo e, então, irá sofrer uma diminuição gradativa no seu valor. Caso isto ocorra, faça novas leituras de temperatura durante aproximadamente 3 minutos. A seguir, através de uma interpolação gráfica, determine a temperatura T_f do processo considerando a temperatura final da mistura no tempo zero quando a base foi misturada ao ácido.
- 10- Descarte o conteúdo do calorímetro em uma pia.

B) Determinando o calor de neutralização de uma reação de um ácido forte (HCl) por uma base fraca (NH_4OH).

- 1- Lave e seque adequadamente o frasco térmico auxiliar, o calorímetro e o termômetro utilizados na primeira parte do experimento.

- 2- Repita todos os procedimentos seguidos para a determinação do calor de neutralização do ácido acético pelo hidróxido de sódio do item (A) deste experimento, trocando a solução de hidróxido de sódio por uma solução $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de amônio.

5. Tratamento de dados experimentais

Pela relação de conservação de energia, a energia liberada na forma de calor de reação de neutralização $q_{\text{reação}}$ no interior de um calorímetro adiabático é igual ao calor q_{sal} transferido para aquecer a solução aquosa do sal formado e o calor $q_{\text{sol,sal}}$ utilizado para aquecer as paredes interiores do calorímetro:

$$q_{\text{reação}} = q_{\text{sol,sal}} + q_{\text{cal}} \quad [1]$$

Note que estamos admitindo que a reação de neutralização é suficientemente rápida para que, já na primeira leitura da temperatura após a adição da base ao ácido, a reação química tenha se completada totalmente. Desta forma o calor de reação é utilizado para aquecer uma solução do sal formado e não quantidades residuais das soluções do ácido e da base ainda presentes, enquanto a reação de neutralização se desenvolve.

Para prosseguir, utilizando a expressão operacional do cálculo de calor, escrevemos:

$$q_{\text{reação}} = m_{\text{sol,sal}} c_{\text{sol,sal}} [T_f - (T_{ia} + T_{ib})/2] + C(T_f - T_{ia}). \quad [2]$$

Acima, $m_{\text{sol,sal}}$ é a massa da solução de sal formada, $c_{\text{sol,sal}}$ a sua capacidade térmica específica e C a capacidade térmica do calorímetro. A solução dos sais formados, contendo os íons $\text{Na}^+(\text{aq})$ e $\text{Cl}^-(\text{aq})$ e $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ e $\text{Cl}^-(\text{aq})$, respectivamente, terão, ambas, as concentrações de $0,125 \text{ mol L}^{-1}$. Para a solução do cloreto de sódio, à 25°C , a sua densidade é $\rho_{\text{sol,NaCl}}=1,005 \text{ g mL}^{-1}$ e capacidade térmica específica $c_{\text{sol,NaCl}}=4,1 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1}$. Para soluções 1 mol L^{-1} de hidróxido de amônio temos $\rho_{\text{sol,NH}_4\text{Cl}}=1,02 \text{ g mL}^{-1}$ e $c_{\text{sol,NH}_4\text{Cl}}=3,97 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1}$. Para essas soluções, esses valores não diferem muito da densidade e da capacidade térmica específica da água pura. Desta forma, como uma boa aproximação, podemos utilizar a massa das soluções formadas como sendo 200 g e a capacidade térmica específica da água $c_{\text{H}_2\text{O}}=4,184 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1}$.

O calor obtido é para a neutralização de quantidades equimolares, $0,25 \text{ mol}$ de ácido acético e hidróxido de sódio. Para um mol de reagentes, devemos multiplicar por quatro o resultado obtido para a reação na equação 2. Finalmente, tendo em vista que a reação se processa à uma pressão constante, o calor da reação medido irá

corresponde à uma variação $\Delta_r H$ (em unidades de energia por mol) de entalpia de reação, isto é:

$$\Delta_r H = -4 \times q_{\text{reação}} \quad [3]$$

O sinal negativo incluído na expressão acima atende à convenção termodinâmica que processos exotérmicos ocorrem com uma troca de calor **negativo** do sistema para as vizinhanças.

6. Determinação teórica de entalpias de neutralização

Os calores de neutralização $\Delta_r H^\circ$ podem ser calculados pela diferença entre entalpias de formação dos produtos e reagentes (observando a estequiometria correta) da reação química desejada:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{prod}} \Delta_f H^\circ - \sum_{\text{reag}} \Delta_f H^\circ$$

Utilizando a fórmula acima e os valores de calores de formação apresentados na Tabela I, determine as entalpias de neutralização teóricas para as reações do HCl com NaOH e HCl com NH_4OH , à 25°C.

Tabela I: Calores de formação ($\Delta_f H^\circ$) para soluções 1,0 mol L⁻¹ à temperatura de 25°C e pressão de 1 atm.

| Substância | $\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ | Substância | $\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|--------------------------------|---|---|---|
| H ₂ O | -285,8 | NaClO ₄ | -369,4 |
| HCl | -167,4 | NaNO ₃ | -446,4 |
| HClO ₄ | -129,3 | KNO ₃ | -459,8 |
| HNO ₃ | -207,5 | NH ₄ NO ₃ | -339,7 |
| H ₂ SO ₄ | -909,2 | Na ₂ SO ₄ | -1387,0 |
| H ₃ PO ₄ | -1277,4 | K ₂ SO ₄ | -1408,8 |
| NaOH | -469,4 | (NH ₄) ₂ SO ₄ | -1174,4 |
| KOH | -479,9 | Na ₃ PO ₄ | -1987,4 |
| NH ₄ OH | -362,3 | K ₃ PO ₄ | -2032,9 |
| NaCl | -407,1 | (NH ₄) ₃ PO ₄ | -1674,9 |
| KCl | -418,8 | | |
| NH ₄ Cl | -299,6 | | |

7. Análise e apresentação dos resultados

Elabore um relatório dissertando sobre a matéria da prática, a condução real dos experimentos efetuados, os dados obtidos e coletados e os resultados finais. Interprete os resultados finais com base nas espécies químicas presentes em solução

aquosa. Compare os valores experimentais obtidos para as entalpias de neutralização com os valores aceitos e relatados na literatura para essas quantidades termoquímicas.

Compare os valores teóricos obtidos com os valores experimentais determinados para essas quantidades termoquímicas. Discuta a origem dos erros encontrados.

Elabore e prepare uma conclusão para o trabalho realizado e seus resultados finais.

8. Consolidando o conhecimento

- 5) Escreva as equações químicas representando a dissolução do ácido clorídrico e o hidróxido de sódio em água.
- 6) Na solução aquosa de ácido clorídrico encontramos os íons (prótons) $H^+(aq)$ ou os íons hidrônio, $H_3O^+(aq)$?
- 7) Escreva a equação química que representa a dissolução da amônia em água. Calcule a concentração de íons amônio $NH_4^+(aq)$ presentes nesta solução. Sugestão: procure na literatura o valor da constante de ionização K_b do hidróxido de amônio. Qual espécie está presente em maior quantidade em uma solução aquosa de hidróxido de amônio: NH_4^+ , OH^- , NH_4OH ou NH_3 ?
- 8) Calcule o calor de neutralização de 100 mL de uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico com 100 mL de uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de potássio. Compare este resultado com o obtido se o hidróxido de potássio for substituído pelo hidróxido de sódio. Compare os resultados e explique a razão dos números encontrados.
- 9) Calcule o calor de neutralização de 100 mL de uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico com 150 mL de uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio. Sugestão: cuidado!
- 10) Na seção 6 foi feita referência à uma **entalpia de formação** de substâncias. O que vem a ser uma entalpia de formação de substâncias (puras)?

9. Bibliografia

- Atkins, P. e de Paula, J, *Físico-Química*, vol.1, 7ª. Edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2003.
- Magalhães, W, F., Fernandes, N. G., Cesar, A, *Físico-Químico: Termodinâmica do Equilíbrio*, Coleção de Livros do Curso de Licenciatura em Química, modalidade a Distância. UFMG, 2009. Aulas, 8, 10 e 11.

Aula 3

Aspectos termoquímicos e cinéticos da reação decomposição do peróxido de hidrogênio catalisado por Fe(III): um estudo calorimétrico.

Meta

Determinação da entalpia da decomposição do peróxido de hidrogênio diluído em água e investigação de aspectos cinéticos da reação por métodos calorimétricos.

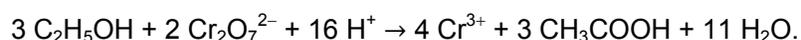
Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Determinar entalpias de reações químicas por métodos calorimétricos.
- ✓ Conhecer as terminologias mais usuais empregadas para diferenciar reações químicas.
- ✓ Compreender os fatores termodinâmicos e cinéticos que governam um processo de decomposição unimolecular.
- ✓ Estimar a constante de velocidade de uma reação química por métodos calorimétricos.

1. Introdução

Reações químicas ocorrem sob diferentes formas quando os reagentes e produtos podem ser coletados em grupos contendo uma ou mais propriedade física ou química comuns. Por exemplo, podemos ter as reações homogêneas, aquelas que ocorrem em uma mesma fase, e as reações heterogêneas, onde pelo menos duas espécies dos reagentes se encontram em fases diferentes. No primeiro caso, podemos citar a reação de neutralização do ácido clorídrico pelo hidróxido de sódio, ou a reação de oxidação do etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, pelo dicromato de potássio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, em meio ácido, para produzir água e o ácido acético:

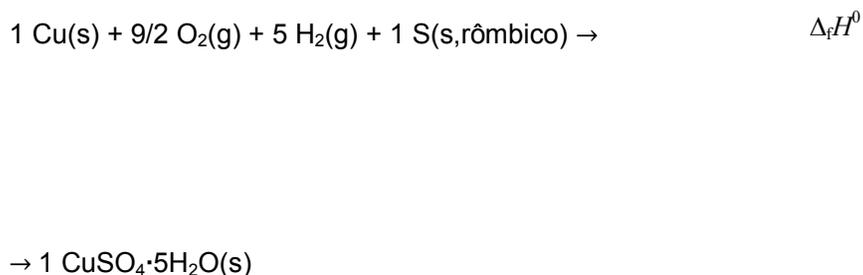


Reações químicas podem também ser classificadas como reações de atomização, se moléculas são decompostas nos seus átomos constituintes, reações de ganho de elétron (reações de redução), reações de ionização, reações de combustão, reações de formação, entre outras. As reações de formação são aquelas onde um mol de uma determinada substância pura é obtida a partir dos seus elementos constituintes, no seu estado físicos e forma alotrópica mais estáveis, na temperatura e pressão especificadas para o experimento. Exemplos dessas reações são apresentados na Tabela I. Todas essas reações ocorrem com uma quantidade de calor, liberada ou absorvida, que são as suas respectivas entalpias de reação $\Delta_r H^\circ$ (mais corretamente, variações de entalpias de reação), sempre que as medidas de determinação de calor são feitas em experimentos mantidos à pressão constante.

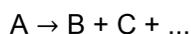
Tabela I: Exemplos de diferentes tipos de reações

| Reação | Exemplo | Calor de reação |
|------------------|---|--------------------------------|
| Atomização | $1 \text{ Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 (\text{s}) \rightarrow 1 \text{ Fe} (\text{g}) + 10 \text{ C} (\text{g}) + 10 \text{ H} (\text{g})$ | $\Delta_{\text{atom}} H^\circ$ |
| Ganho de elétron | $1 \text{ CH}_3\text{B}(\text{OH})_2 (\text{aq}) + 1 \text{ e}^- \rightarrow 1 \text{ CH}_3\text{B}(\text{OH})_2^- (\text{aq})$ | $\Delta_{\text{red}} H^\circ$ |
| Ionização | $1 \text{ I}_2:\text{C}_6\text{H}_6 (\text{l}) \rightarrow 1 \text{ I}_2:\text{C}_6\text{H}_6^+ + 1 \text{ e}^-$ | $\Delta_{\text{ion}} H^\circ$ |
| Combustão | $1 \text{ C}_9\text{H}_8\text{N} (\text{s}) + 12 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow 9 \text{ CO}_2 (\text{g}) + 1 \text{ NO}_2 (\text{g}) + 4 \text{ H}_2\text{O} (\text{l})$ | $\Delta_{\text{comb}} H^\circ$ |

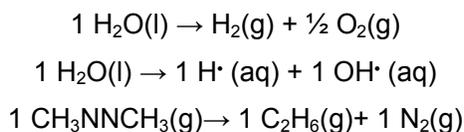
Formação



Nesta aula estaremos interessados em uma reação de decomposição de um reagente. Esta reação pode ser esquematicamente representada por

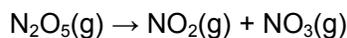


onde A é um reagente e B, C, ..., são os produtos formados pela dissociação de A. Exemplos de reações de decomposição são:



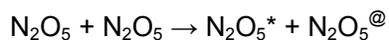
No primeiro e segundo casos temos a decomposição da água em dois canais diferentes: um levando às suas substâncias simples constituintes, H₂(g) e O₂(g), enquanto que o segundo é uma dissociação com quebra homolítica de uma ligação O-H e a formação de dois radicais livres, H[·] e OH[·]. O terceiro exemplo é uma reação de decomposição do azometano em etano e nitrogênio.

Embora macroscopicamente possa aparentar, uma reação de decomposição não ocorre, muitas vezes, seguindo uma única etapa. Várias etapas elementares podem ocorrer até que o produto final seja conseguido. Por exemplo, a reação de decomposição na fase gasosa do pentóxido de dinitrogênio N₂O₅ no dióxido de nitrogênio e trióxido de nitrogênio,



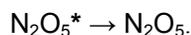
ocorre em 3 etapas:

Etapa 1: a ativação de uma molécula de N₂O₅ por colisão com outra molécula de N₂O₅:



A espécie $N_2O_5^*$ é chamada de uma espécie ativada, por ter uma energia (interna) maior que a energia média do sistema de moléculas mantidas à uma temperatura T controlada. Deste choque, a energia ganha para formar a espécie ativada $N_2O_5^*$ é obtida pela perda de energia de outra molécula do pentóxido de dinitrogênio para gerar a espécie “fria” $N_2O_5^@$.

Etapa 2: A espécie ativada $N_2O_5^*$ pode perder energia (por algum mecanismo possível), retornando à forma não ativada:



Havendo essa desativação, a reação de dissociação não prossegue.

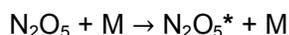
Etapa 3: A espécie ativada então desproporciona (dissocia em uma espécie oxidada e em outra reduzida) nos produtos desejados:



Os caminhos que uma reação química atravessa até que os reagentes sejam levados aos produtos é chamado de **mecanismo da reação**. Este não é exatamente um tópico tratado pela termoquímica. A termoquímica cuida apenas dos efeitos energéticos que acompanham uma reação química. Os mecanismos seguidos por uma reação química é matéria da **cinética química**. É neste ramo das ciências químicas que os mecanismos de reações são elaborados, estudados e elucidados.

A **cinética química** cuida dos aspectos gerais da evolução no **tempo** de um processo químico. Estuda a velocidade (ou taxa de variação) com que reagentes são consumidos, ou produtos de uma reação química são formados, com o decorrer do tempo. Do estudo dessas velocidades de reação e através de formulação de mecanismos plausíveis para que uma reação ocorra, é que todo um conjunto, algumas vezes complexos, de reações elementares é agrupado para que uma reação global observada macroscopicamente seja inteiramente entendida e descrita.

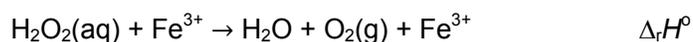
Entre vários aspectos que entram para uma descrição completa do mecanismo de uma reação química está o papel de uma (ou mais) substância aparentemente estranha e inerte ao meio reacional, mas que lhe acelera a velocidade da reação. Uma substância que cumpre este papel é denominada de catalisador. Por exemplo, na reação de decomposição do N_2O_5 apresentada acima, um metal sólido M pode servir como o veículo para proporcionar a energia necessária para a produção mais freqüente da espécie ativada $N_2O_5^*$. Desta maneira, uma etapa catalisada de ativação



é incluída no mecanismo da reação, o que proporciona uma maior velocidade para a reação, se comparada com o processo não catalisado.

A cinética de uma reação química pode ser seguida por diversos métodos e procedimentos experimentais. Por exemplo, a evolução no tempo de uma reação química pode ser acompanhada pela medida da variação de pressão do sistema, se gases são produzidos ou consumidos na reação; pela alteração da cor do meio reacional; por métodos espectroscópicos envolvendo a detecção e análise de radiação na região do infravermelho, visível, ultra-violeta, raios-X, *etc.*, métodos espectroscópicos envolvendo a variação das características magnéticas de uma amostra (por exemplo por técnicas empregando a ressonância magnética nuclear), a formação de precipitados ou sua dissociação, ou mesmo através do calor liberado ou absorvido no processo reativo. Este último método é um método calorimétrico.

Nesta aula iremos determinar experimentalmente as entalpias de decomposição do peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , presente em solução aquosa 3% m/v, medidas à duas temperaturas diferentes. Esta solução aquosa de peróxido de hidrogênio 3% m/v é o produto vendido comercialmente sob o nome de água oxigenada 10 volumes. A reação de decomposição do peróxido de hidrogênio é relativamente lenta em situações ordinárias, em especial em frascos isentos de impurezas e imperfeições, na ausência de luz e em um ambiente mantido à temperaturas amenas. Para aumentar a velocidade desta reação para tempos práticos de medidas da ordem de algumas dezenas de minutos, um catalisador, o cloreto de ferro(III), será adicionado:



Pelo estudo da evolução do calor de reação com o tempo, um estudo cinético baseado em dados obtidos por métodos calorimétricos pode ser conduzido e a determinação dos parâmetros cinéticos avaliados. Finalmente, para experimentos realizados para diferentes temperaturas os parâmetros cinéticos de Arrhenius, energia de ativação e fator pré-exponencial, da reação de decomposição do peróxido de hidrogênio poderão ser avaliados.

Parte Experimental

2. Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo quatro (4) alunos. Cada grupo receberá um calorímetro, vidraria auxiliar e uma solução estoque de H_2O_2 3% m/m.

O experimento consiste na medida da elevação de temperatura da solução de peróxido de hidrogênio quando uma quantidade fixa de catalisador FeCl_3 é adicionada. A reação de decomposição do H_2O_2 se processará no interior de um calorímetro adiabático. Fazendo uso das expressões operacionais que permitem o cálculo do calor que seria desenvolvido caso esse processo fosse realizado diatermicamente, a variação da entalpia da reação poderá ser calculada. Através de uma modelagem simples, a cinética da reação pode ser investigada pelo acompanhamento da elevação diferencial de temperatura medida do meio reacional. Uma discussão simples será então realizada para se entender o mecanismo microscópico pelo qual a reação de decomposição do H_2O_2 se desenvolve, o papel do catalisador e alguns aspectos introdutórios da cinética da reação.

3. Material necessário por grupo

➤ Reagentes

- ✓ Solução 3% m/v de peróxido de hidrogênio (água oxigenada comercial 10 volumes)
- ✓ Solução aquosa 6% m/v de FeCl_3

➤ Equipamentos e vidraria

- ✓ Uma garrafa térmica de 250 mL de volume com tampa e termômetro digital com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ (calorímetro)
- ✓ Um cronômetro com precisão de décimos do segundo
- ✓ Uma proveta 250 mL
- ✓ Uma proveta 25 mL
- ✓ Dois Erlenmeyers de 250 mL

- ✓ Um béquer ou Becker de 500 mL
- ✓ Uma pipeta volumétrica de 5 mL
- ✓ Uma pêra de borracha ou pipetador de êmbolo
- ✓ Um termômetro com graduação de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$
- ✓ Um tubo de ensaio (capacidade de 15 mL)
- ✓ Suporte com haste metálica e garras
- ✓ Uma pinça de madeira
- ✓ Banho de gelo

4. Material necessário no laboratório

- ✓ Solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de permanganato de potássio
- ✓ Solução diluída 1:5 de ácido sulfúrico
- ✓ solução 6% m/v de FeCl_3
- ✓ Duas buretas de 25 mL
- ✓ Dois suportes para bureta com garra
- ✓ Uma pêra de borracha ou pipetador de êmbolo

5. Procedimento experimental

A seqüência de procedimentos práticos abaixo permite a realização de um experimento para determinar entalpias de reações simples que não envolvam grande eliminação de gases ou grande variação de temperatura. O experimento é realizado utilizando uma garrafa térmica de vidro de aproximadamente 250 mL que funciona como um bom calorímetro adiabático para os nossos propósitos. A capacidade térmica média do calorímetro C usado durante os experimentos deve ser conhecida ou determinada previamente. Um calorímetro adiabático é um dispositivo (um recipiente) construído de paredes *adiabáticas* que isola termicamente o seu interior com relação à troca de calor com o meio exterior, as vizinhanças.

Neste experimento, A variação da temperatura durante a reação será monitorada no tempo com auxílio de um cronômetro. Leituras das temperaturas do sistema reacional serão feitas a cada minuto transcorrido após o início da reação, até que um tempo total de 20 minutos seja completado. Ao final deste tempo, uma amostra da solução tratada será titulada com uma solução KMnO_4 em meio ácido para

a determinação da quantidade de H_2O_2 não consumida na reação. O processo de decomposição da água oxigenada será investigado para duas temperaturas iniciais diferentes dos reagentes: uma a temperatura ambiente (aproximadamente entre 24°C - 30°C) e outra aproximadamente a 10°C . Um gráfico da temperatura do sistema reacional em função do tempo pode ser utilizado na interpretação da cinética da reação de decomposição da solução de H_2O_2 . Deste estudo, uma visão da evolução da reação catalisada do H_2O_2 pode ser seguida e a constante de velocidade da reação ativada ser estimada por meios calorimétricos.

C) Preparativos iniciais

1- Preparando os reagentes para o experimento à temperatura de aproximadamente 10°C .

- I. Meça 15 mL de solução 6% m/v de uma solução aquosa de FeCl_3 em uma proveta e transfira este volume para um tubo de ensaio. Meça 150 mL da solução 3% m/v de peróxido de hidrogênio e transfira-a para um Erlenmeyer de 250 mL.
- II. Prepare um banho de gelo em um Becker de 500 mL. Prenda o Erlenmeyer com a solução de H_2O_2 à uma garra e fixe este conjunto à haste de um suporte metálico. Fixe o tubo de ensaio com a solução de FeCl_3 à uma pinça de madeira. Faça a imersão parcial do conjunto, Erlenmeyer e tubo de ensaio, um do lado do outro, no banho de gelo previamente preparado. Com auxílio de um termômetro, controle a temperatura do banho térmico para se manter em aproximadamente 10°C .

2- Organizando o ambiente para a titulação do peróxido de hidrogênio em meio ácido por uma solução de permanganato de potássio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

- I. Complete uma bureta de 25 mL, presa adequadamente em um suporte, com uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Certifique que não há bolhas no interior do líquido e na ponteira da bureta também cheia dessa solução.
- II. Adicione 5 mL de solução 5:1 de H_2SO_4 em um Erlenmeyer de 250 mL. Reserve este conjunto.

D) Determinando o calor de dissociação do peróxido de hidrogênio $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ inicialmente à temperatura ambiente.

- 1- Meça 15 mL de solução 6% m/v de uma solução aquosa de FeCl_3 em uma proveta.
- 2- Meça 150 mL da solução 3% m/v de peróxido de hidrogênio e transfira-a para um calorímetro limpo e seco.
- 3- Tampe o calorímetro, munido de um termômetro com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ em sua tampa. Meça e anote a temperatura da solução. Mantenha o calorímetro fechado e, com uma frequência aproximada de 30 s, anote novas leituras feitas para a temperatura, até que seis indicações iguais sejam observadas. Esta é a temperatura T_i inicial do peróxido de hidrogênio.
- 4- Após a última leitura de temperatura da solução peróxido de hidrogênio ter sido feita, transfira 15 mL da solução de FeCl_3 para o calorímetro. Tampe novamente o calorímetro. Efetue essa tarefa com cautela e o mais rápido possível para evitar grandes variações de temperaturas no calorímetro e troca de calor para as vizinhanças enquanto a garrafa térmica está aberta e não é um sistema adiabático.
- 5- Agite gentilmente o calorímetro; repita este procedimento a (aproximadamente) cada 2 minutos de experimento.
- 6- Meça e anote a temperatura da mistura. Mantendo o calorímetro fechado, faça novas leituras de temperatura a aproximadamente cada minuto, até que um tempo transcorrido de 20 minutos seja alcançado. A última leitura será a temperatura final T_f do processo reacional.
- 7- Abra o calorímetro e, com auxílio de um pipeta, colete rapidamente 5 mL da solução remanescente. Transfira imediatamente este volume para o Erlenmeyer de 250 mL previamente preparado (vide seção A2) com 5 mL de solução 5:1 de ácido sulfúrico.

Determinação de H_2O_2 remanescente após 20 minutos de reação:

- a. Adicione aproximadamente 40 mL de água no Erlenmeyer contendo H_2O_2 e ácido sulfúrico.

- b. Titule esta solução com a solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de KMnO_4 .
 - c. Determine a quantidade de peróxido de hidrogênio remanescente após 20 minutos da reação de decomposição da água oxigenada. As etapas 7 e 8 devem ser feitas o mais rapidamente possível.
- 8- Descarte o conteúdo do calorímetro em uma pia. Lave e seque o calorímetro e o termômetro.

E) Determinando o calor de dissociação do peróxido de hidrogênio $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ inicialmente à temperatura de aproximadamente 10°C .

- 1- Transfira a solução 3% m/v de H_2O_2 do Erlenmeyer mantido no banho de gelo para um calorímetro limpo e seco.
- 2- Tampe o calorímetro e, munido de um termômetro com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ em sua tampa. Meça e anote a temperatura da solução. Mantenha o calorímetro fechado e, com uma frequência aproximada de 30 s, anote novas leituras feitas para a temperatura, até que seis indicações iguais sejam observadas. Esta é a temperatura T_i inicial do peróxido de hidrogênio.
- 3- Após a última leitura de temperatura da solução do peróxido de hidrogênio ter sido feita, colete os 15 mL da solução de FeCl_3 mantida no banho de gelo e transfira este volume para interior do calorímetro. Efetue a tarefa de abrir e fechar o calorímetro com cautela e o mais rápido possível para evitar grandes variações de temperaturas no interior do calorímetro.
- 4- Repita integralmente os passos 5 a 9 indicados na seção B acima para este novo experimento.

6. Tratamento de dados experimentais

5.1. Determinação da entalpia de decomposição

Pela relação de conservação de energia, a energia observada pela reação de decomposição do H_2O_2 q_{decomp} no interior de um calorímetro adiabático é igual ao calor q_{sol} transferido para aquecer a solução aquosa presente e o calor utilizado para aquecer as paredes interiores do calorímetro q_{cal} :

$$q_{\text{decomp}} = q_{\text{sol}} + q_{\text{cal}} \quad [1]$$

A reação que estamos estudando é lenta o suficiente para que a temperatura do sistema seja observada aumentando suave e gradativamente no tempo até atingir um valor máximo quando, possivelmente, toda a quantidade de peróxido de hidrogênio tenha sido esgotada.

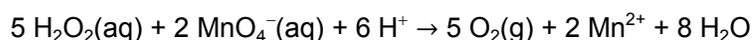
Utilizando a expressão operacional do cálculo de calor, escrevemos:

$$q_{\text{decomp}} = m_{\text{sol}} c_{\text{sol}}(T_f - T_i) + C(T_f - T_i) \quad [2]$$

Acima, m_{sol} é a massa da solução de H_2O_2 e FeCl_3 , de sal formada, c_{sol} a sua capacidade térmica específica e C a capacidade térmica do calorímetro.

Durante todo o tempo de reação vamos admitir que a solução de peróxido de hidrogênio e cloreto de ferro (III) seja relativamente diluída, e assim, para efeitos do cálculo de calor, iremos considerar a capacidade térmica específica da solução como sendo a capacidade térmica específica da água pura. Também, para efeitos do cálculo de massas, faremos com que a densidade da solução seja igual a densidade da água pura. Desta forma, como uma boa aproximação, podemos utilizar a massa das soluções formadas como sendo 250 g e a capacidade térmica específica da água $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,184 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Inicialmente, a solução estoque de peróxido de hidrogênio 3% m/v contém 3 g de H_2O_2 em 100 mL de solução. Com a massa molar de 34 g mol^{-1} , foi utilizado, desta forma, $n_0 = 0,132 \text{ mol}$ de H_2O_2 inicialmente para se ter sua decomposição investigada. A quantidade não decomposta de H_2O_2 em 20 minutos da reação pode ser determinada com o volume V_{KMnO_4} da solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de KMnO_4 gasto nas titulações. A reação de oxiredução em meio ácido que ocorre nesta titulação é representada por:



Uma relação estequiométrica de 5 mol de H_2O_2 por 2 mol de MnO_4^- é observado. Desta forma, a quantidade de matéria de H_2O_2 presente em 5 mL (a alíquota coletada da solução de água oxigenada após 20 min de reação) é:

$$n_{\text{rest}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,01 \text{ mol L}^{-1} \times V(\text{MnO}_4^-) \times \frac{5}{2}$$

Na equação acima, o volume de MnO_4^- titulante deve ser expresso em mL. Com esses resultados, calculamos,

$$n_{\text{decomp}} = n_0 - n_{\text{rest}}$$

para a quantidade de matéria de H_2O_2 decomposta em 20 minutos de reação.

O calor obtido pelo uso da eq. 2 é para a decomposição de n_{decomp} mols de H_2O_2 no tempo transcorrido. Assim, por mol de reagente, devemos multiplicar por $(1/n_{\text{decomp}})$ o resultado obtido pela equação 2, para o calor de decomposição do peróxido de hidrogênio. Também, tendo em vista que a reação se processa à uma pressão constante, o calor da reação medido corresponde à uma variação $\Delta_r H^\circ$ (em unidades de energia por mol) de entalpia de reação, e é obtido como:

$$\Delta_r H^\circ = -\frac{1}{n_{\text{decomp}}} \times q_{\text{decomp}} \quad [3]$$

O sinal negativo incluído na expressão acima atende à convenção termodinâmica que processos exotérmicos ocorrem com uma troca de calor **negativo** do sistema para as vizinhanças.

5.2. Investigação calorimétrica da cinética da reação de decomposição do $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

5.2.1. Avaliação qualitativa da cinética da reação de decomposição do H_2O_2 .

Uma hipótese razoável estabelece que o calor $q(t)$ a ser desenvolvido pela reação em um determinado tempo t transcorrido após o início da reação, deve ser proporcional ao número de moléculas $n(t)$ do reagente presente no meio reacional e que ainda podem ser decompostas:

$$q(t) = m \times c \times [T(\infty) - T(t)] + C(\text{cal}) \times [T(\infty) - T(t)] \propto n(t) \quad [4.a]$$

Acima, $T(\infty)$ é a temperatura (extrapolada) medida no calorímetro se toda a amostra do reagente inicialmente considerada tiver sido decomposta na reação estudada, $T(t)$ é temperatura medida após um tempo t transcorrido da reação e $C(\text{cal})$ é a capacidade térmica do calorímetro. No tempo T_i , temos inicialmente n_0 moléculas do reagente; assim um calor q_{tot}

$$q_{\text{tot}} = m \times c \times [T(\infty) - T_i] + C(\text{cal}) \times [T(\infty) - T_i] \propto n_0(t) \quad [4.b]$$

será desenvolvido pela reação.

Combinando as equações 4.a e 4.b acima, a razão

$$\frac{q(t)}{q_{tot}} = \frac{[m \times c + C(cal)] \times [T(\infty) - T(t)]}{[m \times c + C(cal)] \times [T(\infty) - T_i]} = \frac{n(t)}{n_0}$$

deve ser observada. Rearrurada, essa última equação nos fornece:

$$n(t) = n_0 \times \left(\frac{T(\infty) - T(t)}{T(\infty) - T_i} \right) \quad [5]$$

Por exemplo, utilizando a eq. 5, no início da reação, para $t=t_i$ e $T(t_i) = T_i$, temos $n(t_i) = n_0$ dos reagentes e, no final da reação, para $t=t_\infty$ e $T(t_\infty) = T(\infty)$, teremos $n(t_\infty) = 0$, como deveríamos obter.

Com as medidas calorimétricas das temperaturas nos diferentes tempos de avanço da reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, um gráfico de $n(t)$ nos dará informações sobre a cinética desta reação.

5.2.2. Avaliação quantitativa dos parâmetros cinéticos da reação de decomposição do H_2O_2 .

A taxa de variação do calor de reação de decomposição com o tempo,

$$\frac{\delta q(t)}{dt}$$

nos permite avaliar a velocidade $v_r(t)$ da reação estudada. Esta taxa de variação do calor pode, pelos argumentos apresentados acima, ser proporcional à taxa de variação da quantidade de matéria do reagente com o tempo. Assim, escrevemos:

$$v_r(t) = -\frac{dn(t)}{dt} \propto \frac{\delta q(t)}{dt}$$

Portanto, um gráfico de $v_r(t)$ em função do tempo nos permite acompanhar e nos revela os diferentes regimes de cinética que a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio em solução aquosa pode seguir.

Com as medidas de temperaturas feitas e o cálculo das quantidades $n(t)$ de H_2O_2 ainda presentes na solução após um tempo t transcorrido de reação, com auxílio da equação 5, podemos determinar a velocidade da reação de decomposição do H_2O_2 , tempo a tempo, utilizando a aproximação simples:

$$v_r(t) \cong \left(\frac{n(t_{i+1}) - n(t_i)}{t_{i+1} - t_i} \right); \quad i = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, f \quad [6]$$

para as medidas das temperatura de reação nos tempos sucessivos $t_0, t_1, t_2, \dots, t_f$.

Com a velocidade da reação calculada pela equação 6, e uma expressão adequada para a lei de velocidade esperada para a reação investigada, uma constante de velocidade k_{vel} pode ser obtida.

Diferentes tipos de leis de velocidades podem ser pensados para uma reação química. Por mais simples que uma reação seja, um conjunto complexo de etapas seguidas, pode fazer com que a sua cinética seja trivial. Em geral, a cinética de uma reação química não é conhecida antecipadamente por inspeção dos seus reagentes e produtos, mas sim determinada experimentalmente. Muitas vezes modelos teóricos são cruciais para que a cinética complexa de uma reação química possa ser estabelecida.

Por razões de simplicidade e algum exercício mental, procuramos, a princípio, estabelecer a mais simples das cinéticas permitida para uma reação química em análise. Falhando os modelos e suposições mais simples, gradativamente, soluções mais complexas são aventadas e testadas, até que um resultado final (satisfatório) seja conseguido.

Para reações unimoleculares não catalisadas, ocorrendo em fase gasosa, uma cinética denominada **cinética de primeira ordem** é sempre razoável. Para uma **cinética de primeira ordem**, a velocidade da reação depende exclusivamente da quantidade de reagente presente no vaso reacional, *i.e.*

$$v_{r,uni}(t) = -\frac{dn(t)}{dt} = k_{vel} \times n(t) \quad [7]$$

Integrando esta equação, obtemos,

$$n(t) = n_0 e^{-k_{vel}t} \quad [8]$$

para a variação no tempo da quantidade de matéria dos reagentes se a reação for de primeira ordem. No tempo inicial, $t_{inicial} = 0$, temos n_0 mol do reagente presente no sistema.

Para reações unimoleculares, catalisadas ou não, ocorrendo em solução provavelmente uma cinética mais elaborada seja seguida. Este é pode ser o caso da reação que estamos estudando nesta aula.

Uma análise qualitativa da cinética da reação de decomposição do H_2O_2 em solução aquosa foi feita de acordo com as instruções da subseção anterior. É possível, através dos resultados obtidos, identificar um intervalo no tempo onde a reação é de primeira ordem. Isto pode ser visto por um decaimento exponencial (ver resultado esperado pela equação 8 de uma cinética de primeira ordem) da quantidade de matéria dos reagentes com o tempo no gráfico de $n(t)$ versus tempo obtido pela eq. 5

da seção 5.2.1 e os resultados calorimétricos determinados experimentalmente. Para este intervalo de tempo, um gráfico do logaritmo de $n(t)$ em função do tempo,

$$\ln[n(t)] = -k_{vel}t + \ln(n_0)$$

deve fornecer uma linha reta cujo coeficiente angular é justamente a constante de velocidade k_{vel} . O Coeficiente linear desta curva corresponde ao logaritmo da quantidade de matéria inicial dos reagentes.

5.2.3. Determinação da energia de ativação da reação de decomposição do H_2O_2 .

A constante de velocidade k_{vel} de uma reação química depende de vários fatores físicos e químicos, que não a concentração dos reagentes e produtos. Em geral a constante de velocidade depende da temperatura, pressão, presença ou não de catalisador, presença ou não de luz incidindo no sistema reacional, *etc.* Em particular, os efeitos da temperatura e presença de catalisadores são marcantes para os valores que uma constante de velocidade de uma reação química apresenta. Nos nossos experimentos o efeito do catalisador existe, mas foi mantido constante. O efeito da temperatura na reação de decomposição do H_2O_2 pode ser estudado pela determinação das constantes de velocidade $k_{vel}(T)$ para diferentes temperaturas investigadas.

Para pequenos intervalos de temperaturas, a constante de velocidade de uma reação simples varia mostrando uma dependência exponencial com a temperatura. É a chamada lei de Arrhenius. Matematicamente, a lei de Arrhenius é expressa pela constante de velocidade de uma reação química como:

$$k_{vel}(T) = Ae^{-\frac{E^\#}{RT}} \quad [9]$$

Na lei de Arrhenius, $E^\#$ é a energia de ativação da reação química (em unidades de energia por mol), R a constante dos gases ideais e A , o chamado fator pré-exponencial, é uma constante independente da temperatura. Com (no mínimo) dois valores da constante de velocidade $k_{vel}(T_1)$ e $k_{vel}(T_2)$ para duas temperaturas diferentes entre si, é possível determinar a energia de ativação de uma reação química pela razão:

$$E^\# = -\frac{R}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \ln\left(\frac{k_{vel}(T_1)}{k_{vel}(T_2)}\right) \quad [10]$$

A energia de ativação de uma reação química corresponde, em termos clássicos, ao conteúdo mínimo de energia que os reagentes devem possuir para que a reação química inicie-se.

Conhecida a energia de ativação, o fator pré-exponencial pode facilmente ser obtido pelo uso da Eq. 9 com uma única temperatura e sua respectiva constante de velocidade.

6. Análise e apresentação dos resultados

Após a realização dos experimentos, a coleta e análise dos dados, um relatório técnico deve ser apresentado. Neste relatório, escrito em uma linguagem fluida, deve ser apresentado, interpretado e discutido os aspectos físicos e químicos (se pertinentes) para:

- 1) Quantidade de matéria n_0 de H_2O_2 utilizada inicialmente e a quantidade restante após 20 minutos da reação de decomposição catalisada da água oxigenada. Esses resultados devem ser apresentados para as duas temperaturas investigadas.
- 2) Entalpia da reação de decomposição do H_2O_2 (Eq. 3), para as duas temperaturas estudadas.
 - a. Interpretação dos valores das entalpias de decomposição obtidas para as duas temperaturas diferentes.
 - b. Determinação das entalpias teóricas de decomposição do peróxido de hidrogênio a partir dos calores de formação e capacidades térmicas específicas molares dos reagentes e produtos da reação fornecidos na tabela II abaixo. As entalpias teóricas de decomposição desta reação devem ser fornecidas para as duas temperaturas investigadas experimentalmente.

Tabela II. Entalpia de formação, $\Delta_f H^\circ$, e capacidades térmicas molares, $C_{p,m}$, de substâncias puras, à 25 °C e pressão de 1 bar, nos estados físicos indicados.

| Substância | $\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ | $C_{p,m} / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$ |
|----------------------------------|---|---|
| $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ | -187,78 | 89,1 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | -285,83 | 75,291 |
| $\text{O}_2(\text{g})$ | 0,00 | 29,355 |

Dados retirados de Atkins, P.W, Físico-Química, Volume LTC

Editora, 1999.

- c. Comparação (e discussão necessária) entre as entalpias de decomposição do peróxido de hidrogênio determinadas experimentalmente e as calculas a partir das entalpias de formação dos reagentes e produtos da reação química de interesse.
- 3) Tabela apresentando a quantidade $n(t)$ estimada calorimetricamente (Eq. 5) de H_2O_2 que não reagiu no tempo t . Esses resultados devem ser apresentados para as duas temperaturas investigadas.
- Os gráficos obtidos a partir da variação de $n(t)$ da equação 5 em função do tempo, para as duas temperaturas investigadas,
 - Análise preliminar da cinética da reação química de decomposição do H_2O_2 como visto a partir dos gráficos do sub-item (a) acima deste item (3).
- 4) Tabela apresentando as variações das velocidades de reação $v_r(t)$ de decomposição do H_2O_2 com tempo (equação 6) para as duas temperaturas analisadas.
- Gráfico de $v_r(t)$ em função do tempo, para as duas temperaturas analisadas.
 - Interpretação dos resultados apresentados nos gráficos de $v_r(t)$ em função do tempo. Verificação da cinética da reação durante os 20 minutos de tempo investigados calorimetricamente para a reação de decomposição do H_2O_2 . todo o tempo estudado acima.
- 5) Determinação da energia de ativação da reação E^\ddagger , Eq.10. Determinação do fator pré-exponencial.
- 6) Comparação dos valores experimentais obtidos (nas duas temperaturas investigadas) para as entalpias $\Delta_r H^\circ$ de decomposição da H_2O_2 em solução aquosa, k_{vel} , energia de ativação E^\ddagger e o fator pré-exponencial de Arrhenius com resultados relatados na literatura. Fornecer as referências bibliográficas encontradas fiel e corretamente.

- 7) Considerações e conclusões gerais sobre os resultados encontrados e o procedimento prático empregado para a determinação das quantidades termoquímicas e cinéticas para a reação de decomposição do H_2O_2 em solução aquosa.

7. Bibliografia

- Atkins, P. W. e de Paula, J, *Físico-Química*, vol.1, 7ª. Edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2003.
- Atkins, P. W., *Físico-Química*, vol.3, 6ª. Edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 1999.

Magalhães, W, F., Fernandes, N. G., Cesar, A, *Físico-Químico: Termodinâmica do Equilíbrio*, Coleção de Livros do Curso de Licenciatura em Química, modalidade a Distância. UFMG, 2009. Aulas, 8, 10 e 11

Aula 4

Propriedades moleculares de gases: Coeficiente de Poisson $\gamma = C_p/C_v$ e velocidade de difusão de gases.

Meta

Determinação da razão (coeficiente de Poisson γ) entre as capacidades térmicas molares a pressão e a volume constantes de gases, pelo método de Clement-Dosormes e a determinação da razão de massas molares de gases diferentes pelos seus tempos relativos de difusão ao longo de um tubo, à uma temperatura constante.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Conhecer a diferença entre capacidades térmicas molares e específicas de gases determinadas à pressão e volume constantes.
- ✓ Conhecer e conduzir experimentos simples para a determinação do coeficiente de Poisson para gases.
- ✓ Familiarizar-se com transformações isotérmicas e adiabáticas de um gás.
- ✓ Explorar os resultados das transformações isotérmicas e adiabática ocorrendo em um sistema formado por um gás ideal.
- ✓ Familiarizar-se com os conceitos básicos da teoria cinética de gases.
- ✓ Explorar a dependência da massa molar com a sua velocidade média de uma amostra contendo um número grande de moléculas (átomos) de um gás.

- ✓ Determinar a massa molar de um gás através de um experimento de difusão molecular.

1. Introdução

O estudo de gases em tem sido grandemente facilitado ao longo dos tempos, pela descoberta das equações empíricas de estado termodinâmico que regem acuradamente o comportamento desse estado da matéria. Quando impostos à variações de volume V , pressão p , temperatura T e quantidade de matéria n , esses sistemas físicos respondem à essas perturbações de forma conhecida e descrita por equações simples relacionando essas quatro variáveis de estados. Por exemplo, para os chamados *gases ideais* a equação de Clapeyron, $pV = nRT$, descreve completamente todos os estado de equilíbrio termodinâmico no qual este sistema pode ser encontrado. Na equação de Clapeyron, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ é a chamada constante universal dos gases ideais,

Gases reais, como o ar ou qualquer outro gás que temos contato direto na natureza, não satisfazem exatamente a equação de Clapeyron; outras equações de estado foram desenvolvidas ou descobertas para uma descrição correta desses sistemas. Entretanto, em condições de baixa pressão, grandes volumes, altas temperaturas ou uma combinação dessas condições, qualquer gás real irá satisfizer, dentro de um erro perfeitamente tolerável, a equação dos gases idéias. Assim, dizemos que o comportamento ideal é um estado limite para qualquer gás real a baixas pressões e altas temperaturas.

O grande conhecimento do comportamento de gases não se seguiu apenas pelas descobertas de leis empíricas que regem esse estado da matéria. Desenvolvimentos conceituais espetaculares foram também observados ao longo dos tempos, com proposição, formulação e aprimoramento de modelos do estado gasoso da matéria que, em última análise, oferece um amplo panorama do comportamento macroscópico e microscópico desses sistemas físicos. Em particular, a **Teoria Cinética dos Gases** contém toda a essência para que uma descrição acurada e completa dos gases possa ser feita, apreciada e utilizada para propósitos práticos e tecnológicos.

Resumidamente, a Teoria Cinética dos Gases assume que gases são constituídos de pequenas partículas, quer sejam átomos ou moléculas, e que essas partículas se encontram em um contínuo movimento aleatório (ou caótico). Cada partícula desse sistema apresenta um movimento extraordinariamente simples com

uma velocidade constante, até que ela se choque contra outras partículas presentes no sistema, ou colida com as paredes do recipiente que contém o gás. Desses dois tipos de colisões, durante os choques contra as paredes do recipiente, as moléculas mudam a direção e o sentido de seu movimento, mas as suas energias são conservadas. Esses choques são chamados de **choques perfeitamente elásticos**, pois a soma da energia cinética das moléculas que se chocam entre si é mantida constante antes e após o choque. Uma troca ou rearranjo de energia e/ou momento linear internos à esse sistema de partículas é possível. Durante os múltiplos choques de que essas partículas sofrem, os valores (módulo) de suas velocidades são continuamente alterados, de tal maneira que uma descrição mais conveniente para as suas velocidades é feita na forma de uma velocidade média v_m observada durante um intervalo de tempo transcorrido, em lugar de suas velocidades instantâneas $v(t)$, conceitualmente medidos em algum instante t prescrito.

As velocidades medias das partículas de massa molar M que formam um gás mantido à uma temperatura absoluta T pode ser calculada através de argumentos estatísticos robustos combinados com os fundamentos da mecânica de Newton, através de uma função de distribuição de velocidades, $P(v)$ denominada função de Maxwell-Boltzmann:

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \quad [1]$$

Utilizando esta função distribuição, a velocidade média v_m de um sistema de um número muito grande de partículas (algo em torno de 10^{23} partículas) pode ser calculada como:

$$v_m = \int_0^{\infty} vP(v)dv = \int_0^{\infty} v \left(4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \right) dv \quad [2]$$

cujo valor final é:

$$\left| v_m = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \right| \quad [3]$$

Deste resultado, a Teoria Cinética dos gases prevê que a velocidade média das partículas de um gás é proporcional à raiz quadrada da temperatura em que o gás é mantido, e ao recíproco (inverso) da raiz quadrada de sua massa molar:

$$\left\{ \begin{array}{l} v_m \propto T^{1/2} \\ v_m \propto \frac{1}{M^{1/2}} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} [4a] \\ [4b] \end{array}$$

Quando dois ou mais gases são colocadas em um mesmo recipiente, suas partículas se movimentam de forma a fazer com que haja, após um tempo transcorrido, uma mistura completa entre estes gases. Este fenômeno é denominado de **difusão** (de gases). Dá-se o nome de **efusão** quando somente um gás se movimenta, por exemplo, através de um orifício ou uma fenda. Pelo resultado da equação [4b], as velocidades médias de difusão ou efusão de gases depende do recíproco da raiz de suas massas molares. Esta propriedade de gases foi estudada e enunciada por Thomas Graham em 1833 e é conhecida como a **lei de Graham de efusão (ou difusão) de gases**.

Pelo processo de difusão ou efusão, após um intervalo de tempo Δt , as partículas de um gás se deslocam, em média a partir da posição em que foram inicialmente colocadas, de uma distância média d_m . Esta distância pode ser calculada através da velocidade média das partículas do gás estabelecida pela equação [3] como:

$$d_m = v_m \Delta t$$

ou

$$d_m = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \Delta t \quad [6]$$

Temos, portanto, que, como previsto pela Teoria Cinética dos gases, que a distância percorrida pelas partículas de um gás a partir de uma fonte é tanto menor (maior) quanto maior (menor) for a sua massa molar:

$$d_m = \frac{1}{M^{1/2}} \Delta t \quad [7]$$

Vários aspectos práticos podem se beneficiar do resultado simples obtido pela equação [7]. Entre eles estão a possibilidade de separação de espécies isotópicas presentes em uma mistura de gases, separação de gases de massas molares diferentes por processos de difusão ou efusão de uma mistura de gases ou mesmo a possibilidade de se determinar massas molares de substâncias simples a partir do valor de uma massa molar conhecida de uma substância de controle. De fato, se uma mistura de dois gases de massas molares M_1 e M_2 forem submetidos à um processo de efusão ou difusão, depois de um mesmo tempo Δt transcorrido, o gás de massa molar M_1 terá se deslocado por uma distância média $d_{m(1)}$, enquanto que o gás de

massa molar M_2 terá se deslocado de uma distância média $d_m(2)$ tal que a razão $d_m(2)$; $d_m(1)$, pela lei de Graham é dada por:

$$\frac{d_m(2)}{d_m(1)} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \quad [8]$$

Desta forma, se as distâncias médias de difusão $d_m(1)$ e $d_m(2)$ de dois gases forem medidas para um mesmo intervalo de tempo Δt e se a massa molar, digamos M_1 , de um dos gases for conhecida, então a massa molar M_2 do gás de prova pode ser determinada por:

$$M_2 = M_1 \left(\frac{d_m(1)}{d_m(2)} \right)^2 \quad [9]$$

Nesta prática, para em uma das tarefas, iremos utilizar o processo de difusão do ácido clorídrico (HCl) e da amônia (NH₃) no ar para verificar a validade da equação [8].

Um outro resultado importantíssimo derivado da Teoria Cinética de Gases é que a **energia média total** U (chamada de energia interna) de uma amostra de gás mantida à uma temperatura T pode ser calculada como uma soma simples de várias contribuições individuais, onde cada uma dessas contribuições individuais contribui o valor $\frac{1}{2}RT$ por mol de partículas presentes. Este é o chamado princípio da equi-partição de energia.

Os diversos modos que um conjunto de partículas pode contribuir para a energia média total de um gás (ou um sistema físico em geral) são denominados de **graus de liberdade**. Vejamos alguns exemplos:

- a) um conjunto de n mol átomos movendo-se livre de qualquer força interna ou externa ao longo de uma linha possui **1 (um)** único grau de liberdade que é o seu movimento translacional na direção prescrita. Este grau de liberdade contribui, em média, com $\frac{1}{2}RT$ por mol de átomos presentes para a energia interna (a energia total do sistema). Assim, para n mol destes átomos, escrevemos

$$\bar{U} = n \left(\frac{1}{2} RT \right) = \frac{n}{2} RT$$

para a energia interna média \bar{U} deste conjunto de partículas.

- b) um conjunto de n mol átomos movendo-se, livre de qualquer força interna ou externa, inteiramente sobre uma superfície. Neste caso, os átomos que podem se mover ao longo de duas direções independentes (digamos direção “ x ”, o comprimento, e direção “ y ”, a largura, da superfície) e, assim, possui **2 (dois)** graus de liberdade translacionais (translação ao longo do eixo “ x ” e translação ao longo do eixo “ y ”). Para este caso, a energia média total é dada por

$$\bar{U} = 2n \left(\frac{1}{2} RT \right) = nRT$$

- c) um conjunto de n mol átomos movendo-se, livre de qualquer força interna ou externa, no espaço tridimensional. Neste caso, os átomos que podem se mover ao longo de três direções independentes (digamos direção “ x ”, o comprimento, direção “ y ”, a largura e direção “ z ”, a altura de um volume no espaço) e, assim, possui **3 (três)** graus de liberdade translacionais e sua energia média total é dada por

$$\bar{U} = 3n \left(\frac{1}{2} RT \right) = \frac{3n}{2} RT$$

- d) um conjunto de moléculas diatômicas movendo-se livres de qualquer força interna ou externa no espaço tridimensional **mas** tendo um movimento harmônico simples entre seus átomos constituintes e dois movimentos de rotação em torno dos eixos moleculares. Neste caso, as moléculas diatômicas podem se mover ao longo de três direções independentes (digamos direção “ x ”, o comprimento, direção “ y ”, a largura e direção “ z ”, a altura de um volume no espaço) e, assim, estes **3 (três)** graus de liberdade translacionais contribuem com $3nRT/2$ para a energia total média do sistema. Porém, quatro novos graus de liberdade ocorrem agora. Dois deles são: um movimento de translação relativa entre os dois átomos que forma uma molécula diatômica e sua energia potencial que causa o movimento harmônico indicado. Esses dois novos graus de liberdade contribuem (princípio da equipartição da energia) com a energia média de $\frac{1}{2}RT$ cada para a energia media total do sistema. Os outros dois graus de liberdade, cada um contribuindo, em média com $\frac{1}{2}RT$ para a energia interna do sistema U , correspondem aos dois movimentos de rotação livre que a

molécula possui em torno de dois eixos moleculares. Desta forma, para o caso de uma molécula diatômica, a sua energia média total é dada por:

$$\bar{U} = 3 \times \left(\frac{1}{2} nRT \right) + \frac{1}{2} nRT + \frac{1}{2} nRT + 2 \times \left(\frac{1}{2} nRT \right)$$

Translação das moléculas *Translação relativa dos átomos em cada moléculas* *Energia Potencial harmônica* *Rotação molecular*

ou,

$$\bar{U} = \frac{7}{2} nRT$$

Outros casos mais complexos, como moléculas poliatômicas, sólidos cristalinos, líquidos, *etc.*.. podem ser tratados analogamente.

Se para os três primeiros casos os resultados previstos são exatos quando comparados aos resultados experimentais, a previsão feita para o caso (d), e outros casos mais complexos, mostra discrepâncias consideráveis quando comparada com os resultados experimentais. A razão desse aparente fracasso tem uma explicação espetacular tão logo os conceitos e resultados da mecânica quântica sejam entendidos e aplicados a esse tipo de problema. Esses tratamentos mais avançados fogem, porém, do escopo desta aula.

Dos resultados acima, aprendemos que a energia interna U de um gás é função da temperatura absoluta a que ele está mantido. Escrevemos $U \equiv U(T)$ (leia-se: a energia interna é uma função da temperatura) para estabelecermos esta relação. Este resultado é mais geral do que para o caso de gases que estivemos tratando explicitamente. A energia interna U de sistemas físicos em geral depende da sua temperatura absoluta e também do volume e da quantidade de matéria presente. Assim, escrevemos, $U \equiv U(T, V, n)$.

A capacidade térmica molar a volume constante $C_{V,m}$ é uma propriedade físico-química de uma substância pura ou misturas e pode ser definida como a taxa de variação da energia interna de um sistema com a variação de temperatura por mol de substância presente, em um experimento onde o volume do sistema é mantido constante. Isto é,

$$C_{V,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad [10]$$

Na notação acima, o símbolo ∂ "del" indica uma derivada parcial da energia interna U com relação à temperatura T para a condição (indicada como um subscrito à direita) do volume ser mantido como uma constante.

Pelos resultados obtidos pela Teoria Cinética de Gases, a capacidade térmica molar específica a volume constante de gases é uma constante dado por

$$C_{V,m} = fR \quad [11]$$

onde f é o número de graus de liberdade do sistema.

Em muitos casos de interesse, é mais conveniente realizar um experimento à pressão constante. Neste caso, a capacidade térmica específica molar de interesse não mais é a da equação [10], mas a capacidade térmica molar $C_{p,m}$ a pressão constante. Como a energia interna $U(T,V)$ de um sistema termodinâmico foi considerada depender das variáveis temperatura e volume (para uma quantidade de matéria mantida fixa), uma nova forma de energia “interna” de um sistema termodinâmico será definida para ter uma dependência com a temperatura e pressão (mantida a quantidade de matéria fixa). Esta nova forma de energia de um sistema termodinâmico é sua entalpia, representada pela letra H , $H=H(n,T,p)$, e definida por:

$$H = U + pV. \quad [12]$$

A entalpia é uma forma de energia “interna” de um sistema termodinâmico que difere da energia interna U pelo fator dado pelo produto da pressão e o volume do sistema. Fisicamente, a diferença entre a entalpia H e a energia interna U de um sistema corresponde à uma energia na forma de trabalho necessário para deformar o volume (do sistema) que sofre uma transformação termodinâmica à pressão constante.

Utilizando a definição da equação [12], podemos escrever sua derivada com relação à temperatura,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T}\right) \quad [13]$$

Note que ainda não decidimos, ao formar a equação [13], se faremos o volume ou a pressão serem constantes durante o processo que se quer analisar.

Para prosseguir, admitiremos que temos gases ideais como objetos de estudo. Para os gases ideais temos $pV = nRT$ válido. Derivando o produto pV pela temperatura, obtemos:

$$\frac{d(pV)}{dT} = nR$$

Levando esta última equação na equação [13] obtemos:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) + nR \quad [14]$$

Finalmente, considerando apenas o caso de gases tratados pela Teoria Cinética dos Gases esboçada acima, sabemos que a energia interna U só depende da temperatura. Assim, na equação [14], podemos, sem cometer erros, podemos considerar a derivada da energia interna U do lado direito da igualdade como realizada para a condição uma transformação a volume constante, enquanto que a derivada da entalpia com relação à temperatura no lado esquerdo da igualdade será tomada para a condição de a pressão ter sido mantida constante. Assim,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + nR \quad [15]$$

que, fazendo uso da equação [10], nos permite definir a capacidade térmica molar a pressão constante $C_{p,m}$ como uma derivada parcial da função entalpia

$$C_{p,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad [16]$$

e, também, determinar – para o caso de um gás ideal – a sua relação com a capacidade térmica específica molar a volume constante:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + nR$$

$$nC_{p,m} = nC_{V,m} + nR$$

ou

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

A segunda tarefa a ser realizada nesta aula é a determinação experimental da razão entre as capacidades térmicas molares a pressão e volume constantes para o ar atmosférico. A razão formada para essas capacidades térmicas específicas molares é o chamado coeficiente de Poisson γ ,

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \quad [18]$$

Se considerarmos, como uma boa aproximação, o ar atmosférico como formado apenas por nitrogênio, uma substância gasosa cuja fórmula molecular é N_2 , portanto uma molécula diatômica, então, do resultado do exemplo (d), teremos $C_{V,m}(N_2)=(7/2)R$ e, da equação [17], $C_{p,m}(N_2)=(9/2)R$. Desta forma, obtemos $\gamma(N_2) = (9/7) = 1,286$. Experimentalmente, $C_{p,m}$ do gás nitrogênio vale $3,503R$ à temperatura ambiente de 25°C . Isto implica que medidas experimentais de $\gamma(N_2)$ devem fornecer um valor aproximado de $\gamma_{\text{exp}}(N_2)\approx 1,40$, um valor relativamente maior que o previsto teoricamente pela Teoria Cinética dos Gases. Os principais componentes do ar atmosférico são dados na Tabela 4.I.

Tabela 4.I: Composição percentual média do ar seco ao nível do mar e temperatura de 25°C .

| Componente | Porcentagem | |
|----------------------------|----------------------|----------------------|
| | Volumétrica | Mássica ou ponderal |
| Nitrogênio, N_2 | 78,08 | 75,53 |
| Oxigênio, O_2 | 20,95 | 23,14 |
| Argônio, Ar | 0,93 | 1,28 |
| Dióxido de carbono, CO_2 | 0,031 | 0,047 |
| Hidrogênio, H_2 | $5,0 \times 10^{-3}$ | $2,0 \times 10^{-4}$ |
| Neônio, Ne | $1,8 \times 10^{-3}$ | $1,3 \times 10^{-3}$ |
| Hélio, He | $5,2 \times 10^{-4}$ | $7,2 \times 10^{-4}$ |

Nesta aula o coeficiente de Poisson para o ar, utilizando o método de método de Clement-Desormes para a determinação de $\gamma(\text{ar})$. Este método consiste em realizar mudanças de estados no gás a ser estudado, constituído de duas etapas consecutivas, a saber:

Etapa I: Partindo do estado inicial **1** (n, p_1, V_1, T_1) o sistema sofre uma **expansão adiabática reversível** para o estado intermediário **2** (n, p_2, V_2, T_2).

Etapa II: Em seguida o sistema sofre um aquecimento isovolumétrico até o estado final **3** (n, p_3, V_3, T_3) de tal modo que o sistema retorna à sua temperatura inicial medida no estado **1**, isto é, $T_3 = T_1$, mas mantém o volume do estado **2**, $V_3 = V_2$. Assim, o estado final é caracterizado pelas variáveis termodinâmicas: estado **3** (n, p_3, V_2, T_1).

Uma mudança de estado ou transformação termodinâmica é definida como qualquer tipo de modificação que um sistema termodinâmico possa sofrer tal que pelo menos uma de suas variáveis de estado (termodinâmica) seja alterada de um valor inicial para outro valor final. Variáveis termodinâmicas que descrevem uma transformação (termodinâmica) podem ser um volume V , uma pressão p , uma quantidade de matéria n , uma temperatura T ou mesmo uma energia interna U , entre várias outras possibilidades.

Algumas transformações termodinâmicas mais usuais que um sistema pode sofrer são aquelas onde não há variação da quantidade de matéria (massa é conservada durante a transformação) e da temperatura. Neste caso, esta transformação é denominada uma transformação isotérmica em um sistema fechado. Dois outros exemplos são as transformações isobáricas e isócoricas ou isovolumétricas que um sistema fechado pode sofrer. Estes dois exemplos, correspondem, à transformações termodinâmicas que ocorrem com a pressão e a quantidade de matéria sendo mantidas constantes, no primeiro caso, e uma transformação onde o volume e a quantidade de matéria são mantidos constantes, no segundo caso.

Uma transformação termodinâmica infinitesimal, ocorre, em geral, com uma variação infinitesimal dU da energia interna do sistema termodinâmica acompanhada de efeitos de calor δq e trabalho δw , observados nas suas vizinhanças. O símbolo “ δ ” é utilizado para indicar que há uma variação infinitesimal de calor e trabalho no processo termodinâmico a ser estudado. Esta variação deve ser entendida como uma variação que depende do modo (uma sequência de etapas que define um caminho) como o calor está sendo trocado entre sistema e vizinhanças e não tão somente como uma relação de variação entre dois valores, final e inicial, de calor ou trabalho observado em uma transformação termodinâmica. Este último conceito não se aplica para as quantidades calor e trabalho.

Pelo primeiro princípio da termodinâmica, essas três quantidades estão relacionadas pela igualdade (lei da conservação de energia total do universo):

$$dU = \delta q + \delta w \quad [19]$$

Em situações em que apenas trabalhos correspondentes à processos de expansão ou compressão de fluidos submetidos à uma pressão externa de oposição p_{ext} estão envolvidos, o trabalho infinitesimal pode ser calculado pela expressão,

$$\delta w_{exp/comp} = -p_{ext}dV \quad [20]$$

onde dV é a variação infinitesimal de volume do fluido causada pela ação da pressão externa aplicada. Adicionalmente, se a pressão externa de oposição aplicada ao fluido for, ao longo de todo o caminho da transformação, igual à pressão de equilíbrio termodinâmico do fluido investigado, *i.e.*, $p_{\text{ext}} = p_{\text{fluido}} \equiv p$ (equilíbrio mecânico), a transformação termodinâmica analisada é, então, uma transformação de **caminho reversível** (ou apenas uma transformação **reversível**).

Para o caso de uma transformação termodinâmica **reversível** envolvendo apenas **trabalho de compressão/expansão** de um fluido, a expressão infinitesimal do primeiro princípio da termodinâmica torna-se:

$$dU = dq - pdV \quad [21a]$$

A equação [19] pode ser reescrita em termos da variável entalpia, H , em lugar da energia interna U . Utilizando a definição de entalpia da equação [12], escrevemos,

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

que, substituído na equação [21a], resulta em:

$$dH = \delta q + Vdp \quad [21b]$$

Note que, para transformações isotérmicas, $dV = 0$, podemos identificar, pela equação [21a], que o calor infinitesimal δq_V observado nas vizinhanças de um sistema termodinâmico é igual à variação da energia interna do sistema,

$$\delta q_V = dU$$

Equivalentemente, para transformações isobáricas, $dp = 0$, identificamos, pela equação [21b], que o calor infinitesimal δq_p observado nas vizinhanças de um sistema termodinâmico é igual à variação da entalpia do sistema,

$$\delta q_p = dH$$

Os subscritos “ V ” ou “ p ” apostos ao símbolo δq do calor, indica que a transformação é realizada no regime de volume ou pressão constante.

Para prosseguir, utilizando as definições próprias para as capacidades térmicas específicas a volume, equação [10], e pressão constante, equação [16], as relações das equações [21] podem ser reescritas de uma forma mais adequada aos nossos propósitos como:

$$\begin{cases} nC_{V,m} = \delta q_V - pdV \\ nC_{p,m} = \delta q_p + Vdp \end{cases} \quad [22]$$

Uma transformação (termodinâmica) adiabática é aquela que ocorre sem que haja qualquer troca de calor $\delta q = 0$ entre sistema e suas vizinhanças. Aplicando o par de equações 22 à uma transformação adiabática, termos,

$$\begin{cases} nC_{V,m} = -pdV \\ nC_{p,m} = +Vdp \end{cases} \quad (\text{transformação adiabática})$$

Dividindo, termo a termo, essas duas equações, obtemos:

$$\frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \gamma = -\frac{V}{p} \left(\frac{dp}{dV} \right)$$

ou

$$-\gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p} \quad [23]$$

Neste momento, para integrar esta última equação, consideraremos que o coeficiente de Poisson γ é uma constante, uma quantidade que não depende do volume, pressão ou temperatura. Essa aproximação necessita ser verificada para situações gerais em que a equação [23] precisa ser integrada. Queremos aplicar essa equação para o caso de um processo de expansão adiabática de um gás ideal. Neste caso, γ é uma quantidade que depende apenas da temperatura e que varia muito lentamente para uma faixa ampla de valores de temperatura entre 20°C-1000°C. Desta forma, considerando γ uma constante, a integral (indefinida) dos dois lados da equação [23], nos fornece:

$$pV^\gamma = cte \quad [24]$$

Acima, *cte* é a constante de integração, a ser determinada para cada caso particular de aplicação da equação [24].

Estamos prontos, agora, para analisar a primeira etapa do método de Clement-Desormes para a determinação do coeficiente de Poisson γ de gases.

Recapitulando:

Etapa I: Partindo do estado inicial **1** (n, p_1, V_1, T_1) o sistema sofre uma **expansão adiabática reversível** para o estado intermediário **2** (n, p_2, V_2, T_2).

Nesta etapa, uma expansão adiabática reversível, pelo uso da equação [24], podemos escrever uma relação útil entre algumas variáveis de estado do estado inicial **1** e estado intermediário **2**, nominalmente:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \quad [25]$$

Prosseguindo, a segunda etapa do método de Clement-Desormes requer um aquecimento isovolumétrico:

Etapa II: Em seguida o sistema sofre um aquecimento isovolumétrico até o estado final **3** (n, p_3, V_3, T_3) de tal modo que o sistema retorna à sua temperatura inicial medida no estado **1**, isto é, $T_3 = T_1$, mas mantém o volume do estado **2**, $V_3 = V_2$. Assim, o estado final é caracterizado pelas variáveis termodinâmicas: estado **3** (n, p_3, V_2, T_1).

Se considerarmos o gás que será investigado (o ar atmosférico) como um gás ideal (que satisfaz a equação de estado $pV = nRT$), tendo em vista que as temperaturas do estado inicial **1** e final **3** são iguais, e, adicionalmente, observando que para a etapa II temos um aquecimento isocórico com $V_3 = V_2$, que podemos escrever

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_3 V_3}{T_1} = \frac{p_3 V_2}{T_1}$$

ou,

$$p_1 V_1 = p_3 V_3 \quad [26]$$

Combinadas, as equações [25] e [26], nos leva à:

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = \left(\frac{p_1}{p_3}\right)^\gamma$$

Tomando o logaritmo dos dois lados da igualdade acima, chegamos ao resultado final desejado:

$$\gamma = \frac{\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)}{\ln\left(\frac{p_1}{p_3}\right)} \quad [27]$$

Pela equação [27], as medidas das pressões inicial p_1 , intermediária p_2 e final p_3 , observadas para as duas etapas do processo de transformação termodinâmica do método de Clement-Desormes são suficientes para que o coeficiente de Poisson do gás que sofre a transformação seja determinado.

Parte Experimental

7. Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo quatro (4) alunos. Cada grupo receberá um tudo de vidro para a realização do experimento de difusão dos gases HCl e NH₃OH, um garrafão, vidraria auxiliar e uma mangueira de nível para o experimento da determinação do coeficiente de Poisson do ar. Soluções concentradas de ácido clorídrico e amônia estarão a disposição no laboratório.

8. Material necessário por grupo

➤ Equipamentos e vidraria

- ✓ Um tubo de vidro simples de aproximadamente 30 cm de comprimento.
- ✓ Suporte com haste de metal com uma garra.
- ✓ Um cronômetro.
- ✓ Algodão.
- ✓ Duas pipetas de Pasteur.
- ✓ Dois beakers pequenos.
- ✓ Um garrafão estabilizador de pressão de aproximadamente 4 L com rolha com furos duplos e tubos de vidro (diâmetro aproximadamente 7 mm) para conexões.
- ✓ Um tubo de látex de aproximadamente 7 mm diâmetro e 10 cm de comprimento.
- ✓ Uma bomba de pressão.
- ✓ Um tubo de plástico transparente com diâmetro aproximadamente de 7 mm e comprimento de aproximadamente 3 metros.
- ✓ Uma régua ou uma trena de 1 m de comprimento.
- ✓ Um marcador para tubo de plástico (uma caneta hidrocor ou uma caneta de rotulagem de CDs).

9. Material necessário no laboratório

- ✓ Solução concentrada de ácido clorídrico e outra de hidróxido de amônio. Apenas poucas gotas serão necessárias dessas substâncias.
- ✓ Água.

10. Procedimento experimental

A) Determinação do tempo de difusão dos gases HCl e NH₃.

- 1- Utilizando uma garra, fixe o tubo de vidro de aproximadamente 3 cm em um suporte metálico na posição horizontal.
- 2- Coloque uma pequena chumação de algodão nas duas extremidades do tubo de vidro.
- 3- Simultaneamente, com auxílio de um pipeta de Pasteur, goteje algumas gotas (3-4 gotas) de ácido clorídrico concentrado em uma das extremidades do tubo de vidro e, na outra extremidade, algumas gotas (3-4 gotas) de uma solução concentrada de hidróxido de amônio. No momento que as gotas foram adicionadas, acione o cronometro.
- 4- Aguarde alguns minutos e observe, o início da formação de um anel na forma de uma névoa tênue, em uma posição ligeiramente deslocada do centro do tubo de vidro. Anote o tempo gasto para a formação deste anel.
- 5- Continue observando o anel branco formado até o seu desaparecimento.

B) Determinação do coeficiente de Poisson do ar atmosférico

- 5- Prepare a montagem experimental fazendo a conexão do tubo de plástico (mangueira de nível) à uma das conexões de vidro (reta) inserida na rolha que tampa o garrafão. Fixe esta mangueira à um suporte metálico (ou qualquer outro ponto de fixação adequado) de forma a criar um tubo em U com a extremidade livre posicionada aproximadamente 1,30 cm acima da posição onde o garrafão estabilizador de pressão se encontra.
- 6- Coloque água no tubo de plástico (mangueira de nível) de forma a ter uma coluna de aproximadamente 1 m de altura. Este tubo plástico com água servirá de manômetro para se medir as variações de pressão a serem feitas no ar atmosférico contido no garrafão estabilizador e não deve ter sua posição alterada durante o experimento.
- 7- Com auxílio de um marcador (uma caneta hidrocor ou similar) marque a posição inicial da altura da água no manômetro (tubo de plástico) na perna do U aberta para a atmosfera.

- 8- Cautelosamente, com auxílio de uma bomba de pressão, aumente a pressão do ar atmosférico presente no garrafão estabilizador até que um desnível de água no manômetro (tubo de plástico) seja da ordem de 1 m, essa é a pressão inicial p_1 .
- 9- Estrangule fortemente o tubo de látex auxiliar que faz a conexão da bomba de pressão com o garrafão estabilizador de tal forma a manter a pressão do ar atmosférico fixa.
- 10- Cuidadosamente mantendo fixa a pressão do ar atmosférico, com auxílio de um marcador marque a nova posição do nível de água no tubo de plástico. Basta uma marca no lado da extremidade livre do tubo de plástico.
- 11- Desfaça súbita e rapidamente o estrangulamento no tubo de látex auxiliar. A coluna de água do manômetro irá se deslocar, movimentando-se rapidamente até atingir um mínimo e uma pequena oscilação será instalada. No primeiro retorno ao mínimo da coluna de água na extremidade livre do manômetro, estrangule novamente, o tubo de látex auxiliar.
- 12- Mantendo o estrangulamento no tubo de látex auxiliar, observe a elevação gradativa e suave da coluna de água no manômetro. Aguarde até que esta elevação cesse. Marque esta última altura da coluna de água no manômetro, essa é a pressão final p_3 .
- 13- Repita as etapas 4 até 8 deste procedimento experimental, para diferentes valores da pressão inicial aplicada ao ar atmosférico. Faça 3 novos experimentos.

11. Tratamento, análise e apresentação dos resultados experimentais

5.1. Determinação do tempo de difusão dos gases HCl e NH₃.

Com as distâncias d_{dif} percorridas pelos gases HCl e NH₃ no tubo de vidro no tempo de difusão t_{dif} determinado experimentalmente, calcule a velocidade média $v_{médio}$ para esses dois gases, utilizando a relação $v_{médio} = d_{dif}/t_{dif}$.

Utilize a equação [8] e determine a razão entre as massas molares do HCl e NH₃. Compare o resultado observado experimentalmente com a razão das massas molares dessas substâncias obtidas de uma Tabela Periódica.

Utilizando o experimento realizado, poderíamos distinguir a presença dos isotopômeros H³⁵Cl e H³⁷Cl no gás ácido clorídrico utilizado?

5.2. Determinação do tempo de difusão dos gases HCl e NH₃.

A pressão p_1 inicial submetida ao ar atmosférico pode ser calculada através do desnível inicial medido para a coluna de água no manômetro utilizado. Como pressão é força por área, temos,

$$p_1 = p_0 + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{A} g$$

onde $m_{\text{H}_2\text{O}}$ é a massa de água do desnível (de água) observado no manômetro, g a aceleração da gravidade terrestre e A a área da seção transversal do tubo de plástico utilizado para a construção do manômetro. p_0 é a pressão atmosférica medida no momento do experimento.

A massa $m_{\text{H}_2\text{O}}$ de água do desnível (de água) pode ser calculada conhecido o seu volume $V(\text{H}_2\text{O})$ (o volume de água do desnível de água mantido no manômetro) e sua densidade $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \times V(\text{H}_2\text{O})$$

Porém, sendo cilíndrico o tubo de plástico, o volume de água pode ser escrito como

$$V(\text{H}_2\text{O}) = h_{\text{H}_2\text{O}} \times A$$

com $h_{\text{H}_2\text{O}}$, a altura medida para o desnível da coluna de água no manômetro. Combinando as três últimas equações, obtemos, para a pressão do ar atmosférico, medido no manômetro de água:

$$p_1 = p_0 + \rho_{\text{H}_2\text{O}} \times g \times h_1$$

A quantidade h_1 na equação acima corresponde à altura do desnível da coluna de água medida na etapa inicial (aumento da pressão do ar atmosférico) do experimento. Analogamente, podemos escrever as expressões para o cálculo das pressões p_2 (intermediária – quando o estrangulamento do tubo de látex auxiliar é desfeito) e p_3 a pressão final observada quando o gás retorna à temperatura inicial. Utilizando estas expressões para o cálculo das pressões p_1 , p_2 e p_3 na equação [27], o coeficiente de Poisson do ar atmosférico pode ser determinado por:

$$\gamma = \frac{\ln\left(\frac{h_0 + h_1}{h_0 + h_2}\right)}{\ln\left(\frac{h_0 + h_1}{h_0 + h_3}\right)}$$

Por conveniência, na expressão acima, fizemos $p_0 = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \times g \times h_0$. Ordinariamente, neste tipo de experimento, é observado que os desníveis h_1 e h_2 são muito menores que h_0 .

Neste caso, a equação acima que permite a determinação do coeficiente de Poisson pode ser simplificada na forma:

$$\gamma = \frac{h_1}{(h_1 - h_3)}$$

- Utilizando os dados experimentais medidos para os desníveis da coluna de água no manômetro utilizado, determine o coeficiente de Poisson para o ar atmosférico.
- Compare os valores obtidos experimentalmente nesta aula com os valores obtidos por experimentos mais precisos. Determine e discuta as fontes de erros prováveis.
- Compare os valores obtidos experimentalmente nesta aula com os valores previstos pela Teoria Cinética dos Gases. Determine e discuta as fontes de erros prováveis.

8. Bibliografia

- Atkins, P. W. e de Paula, J, *Físico-Química*, vol.1, 7ª. Edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2003.
- Magalhães, W, F., Fernandes, N. G., Cesar, A, *Físico-Químico: Termodinâmica do Equilíbrio*, Coleção de Livros do Curso de Licenciatura em Química, modalidade a Distância. UFMG, 2009. Aulas 8, 9, 10 e 11.
- Zemansky, M. W., *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill Kogakush, Ltd., 1968.

Aula 5

Determinação da Massa Molar de um Líquido Volátil pelo método de Viktor Meyer

Meta

Determinação da massa molar de um líquido volátil, o tetracloreto de Carbono (CCl_4), pelo método de Viktor Mayer

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Compreender o significado de uma massa molar de uma substância pura.
- ✓ Conhecer maneiras simples de se determinar a massa de um gás ou de um líquido volátil pela equação dos gases ideais.
- ✓ Determinar o volume de um gás pelo volume equivalente deslocado de um líquido saturado.
- ✓ Compreender o comportamento de gases reais e seu modelo aproximado de um gás ideal.

1. Introdução

A massa m de uma substância pura (atômica ou molecular) é proporcional à quantidade de matéria n . Mais exatamente, com a introdução de uma massa molar M para essa substância pura, escrevemos:

$$m = n \times M. \quad [1]$$

Desta relação, podemos ver, para que o conceito de quantidade de matéria n possa ser utilizado amplamente, é necessário que a massa molar M da substância pura seja conhecida. Alternativamente, determinada, de alguma forma experimental, a quantidade de matéria presente em uma massa m de uma amostra de uma substância pura, pode-se, imediatamente, determinar a sua massa molar.

Para substâncias puras coletadas na forma de um vapor ou de um gás (nas condições de temperatura e pressão que se quer realizar um experimento), podemos recorrer à uma **equação de estado** adequada que descreve o comportamento deste gás (ou vapor) e, assim, termos uma expressão matemática útil que nos possibilita a

determinação experimental da quantidade de matéria presente em uma amostra deste gás (ou vapor). Do conhecimento desta quantidade de matéria, a massa molar do gás (ou vapor) em estudo pode ser facilmente calculada. Uma **equação de estado termodinâmica** ou simplesmente uma **equação de estado** é uma expressão matemática que descreve o comportamento de um estado físico da matéria (um gás ou um líquido ou um sólido) por uma relação simples envolvendo as quatro propriedades de estado básicas da matéria, volume V , temperatura T , pressão p e quantidade de matéria n .

Para gases, diversas equações de estados são conhecidas. Por exemplo, podemos citar as equações a equação de van der Waals ou outras equações de estado mais acuradas mostradas na Tabela 1. Comum à essas equações são parâmetros (constantes) empíricas, a e b , que são características específicas de um gás analisado. A constante a está relacionada às forças inter-moleculares ou inter-atômicas existentes entre as partículas do gás enquanto que a constante b corresponde ao volume incompressível de um mol de partículas do gás. Valores para as constantes a e b para a equação de van der Waals para alguns gases selecionadas podem ser vistas na Tabela 2.

Tabela 1: Algumas equações de estado para gases com constantes empíricas a , b e as constantes do virial B , C , D , O volume molar do gás é definido pela razão do seu volume pela quantidade de matéria n presente:

| | |
|--------------------------|---|
| Equação de Van der Waals | $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$ |
| Equação de Dieterici | $p = \frac{RT e^{-\frac{1}{RTV_m}}}{V_m - b}$ |
| Equação de Berthelot | $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$ |
| Equação de Redlich-Kwong | $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2}(V_m - b)V_m}$ |
| Equação do Virial | $p = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \right)$ |

Para condições de temperaturas ambientes ou relativamente mais altas, baixas pressões ou um grande volume ocupado por um gás, todas as equações de estado de

um **gás real** pode ser simplificada para uma forma mais simples, a equação de Clapeyron:

$$pV = nRT \quad [2]$$

Esta é uma equação limite que descreve relativamente bem o comportamento de qualquer gás nas condições especificadas. O comportamento do gás que segue uma equação de estado de Clapeyron é dito ser um comportamento ideal e, assim, a equação de Clapeyron é também chamada de equação (geral) dos gases ideais. Note que a descrição de um gás ideal algumas características necessárias de um gás real são perdidas: especificamente, os parâmetros a e b não são mais necessários, observe a equação dos gases ideais, Eq. 2. Isto significa que no modelo de um sistema formado por um gás ideal não há forças inter-atômicas ou inter-moleculares atuando entre suas partículas constituintes e que essas partículas são consideradas como pontos materiais, isto é, não tem volume e, portanto, qualquer forma definida. Um gás ideal nunca se liquefaz ou solidifica e seu volume incompressível é zero!

Tabela 2: Constantes de van der Waals para alguns gases.

| Gás | $a / \text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ | $b / 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ | $M / \text{g/mol}$ |
|-------------------------------|--|---|--------------------|
| He | 0,0341 | 2,38 | 4,003 |
| Ar | 1,337 | 3,20 | 39,95 |
| H ₂ | 0,2420 | 2,65 | 2,016 |
| N ₂ | 1,352 | 3,87 | 28,013 |
| O ₂ | 1,364 | 3,19 | 31,999 |
| NH ₃ | 4,169 | 3,71 | 17,03 |
| CO ₂ | 3,610 | 4,29 | 44,010 |
| CH ₄ | 2,273 | 4,31 | 16,04 |
| C ₂ H ₆ | 5,507 | 6,51 | 30,07 |

As equações de estado exemplificadas na Tabela 1 descrevem o comportamento de um gás arbitrário para condições de temperatura, pressão e volumes o mais geral possível. Essas equações são chamadas de equações de estado de **gases reais**. O uso de uma ou outra destas equações de estado depende da qualidade e acurácia com que se deseja descrever o comportamento físico-químico do gás real.

O modelo de um gás idéia trabalha, em geral, relativamente bem para a descrição de um gás (real) à temperatura ambiente (algo em torno de 25°C) pressão de 1 atm e volumes da ordem de litro ou mililitros. Desta forma, no que se segue para o experimento desta aula, vamos considerar um comportamento ideal para o tetracloreto de carbono, o gás a ser investigado.

Utilizando a equação de Clapeyron, Eq. 2, e a relação entre a massa e a quantidade de matéria e massa molar de um gás, Eq. 1, podemos escrever

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad [3]$$

Rearranjando os termos dessa equação, a massa molar do gás pode ser expressa por:

$$M = \frac{m RT}{V p} = \frac{\rho}{p} RT \quad \text{ou} \quad \rho = \frac{M p}{R T} \quad [4]$$

Acima, ρ (leia-se rhô) é a densidade do gás. A partir da eq 4, várias expressões equivalentes podem ser imediatamente escritas. Entre elas temos:

$$\frac{\rho}{p} = \frac{M}{RT} \quad [5.a]$$

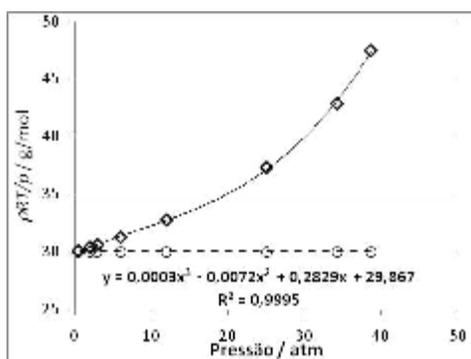
$$\rho = \frac{M}{RT} p \quad [5.b]$$

$$\rho = \frac{M}{Rp} \times \frac{1}{T} \quad [5.c]$$

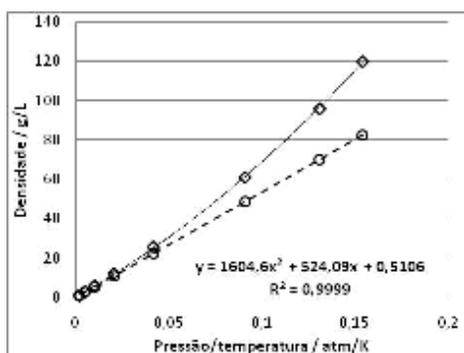
$$\rho RT = Mp \quad [5.d]$$

A partir dessas expressões, gráficos diferentes podem ser feitos. Por exemplo, para uma dada temperatura constante, o gráfico da razão entre a densidade e a pressão *versus* a pressão de um gás, Eq. 5.a, deve ser uma constante igual à $M/(RT)$. Alternativamente, os gráficos da densidade em função da pressão (para uma temperatura constante), Eq. 5.b, ou da densidade em função do recíproco da temperatura (para uma pressão constante), Eq. 5.c, devem ser produzir retas com inclinação $M/(RT)$ ou M/Rp , respectivamente. Analogamente, o gráfico do produto ρRT é esperado ser uma linha reta com inclinação igual a M , a massa molar do gás.

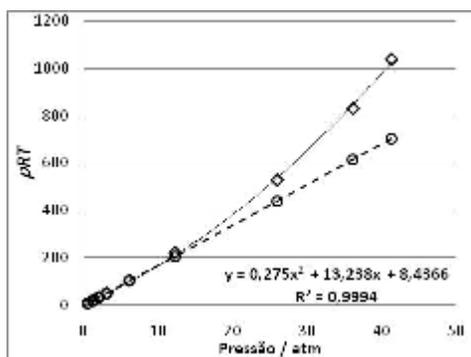
Experimentalmente, quando se mede a densidade de um gás e gráficos como os descritos acima são construídos, eles mostram o comportamento previsto pelas diversas formas alternativas das Eq. 5a-5.d apenas para pressões relativamente muito baixas, da ordem ou menores que aproximadamente menores 10 atm. A Figura 1 ilustra esses comportamentos. À medida que pressões mais elevadas são utilizadas, o comportamento de um gás difere marcadamente daquele previsto pela equação de Clapeyron, e desvios substanciais das retas apresentadas nas diversas situações mostradas na Figura 1 são observados. Estes detalhes característicos de um gás real que são melhores representados por uma (ou mais) equações de estado mostradas na Tabela 1.



(a)



(b)



(c)

Figura 1: Gráficos para a determinação da massa molar do etano, C_2H_6 , do dióxido de carbono, CO_2 , e da amônia, NH_3 , a 298,15 K. A pressão mais baixa do experimento é 0,5 atm. Os gráficos foram obtidos supondo comportamento de gases de van de Waals para cada um dos gases apresentados. As retas tracejadas com círculos vazios representam o comportamento previsto pela eq. 5.30 para o gás ideal.

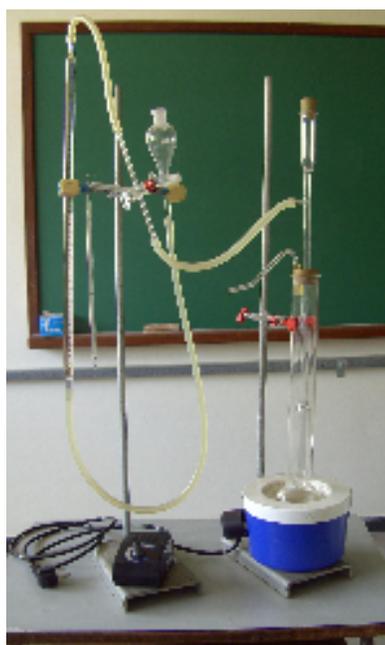
(a) Variação da função $\rho RT/p$ para o C_2H_6 a 298,15 K em função da pressão. Notar que o valor 29,867 g/mol do intercepto do polinômio ajustado é próximo da massa molar 30 g/mol do etano.

(b) Variação da densidade do CO_2 a 298,15 K em função da razão da sua pressão pela sua temperatura. A tangente da curva é dada por $2 \times 1604,6p/T + 524,09$. Para p/T tendendo a zero, a tangente vale $524,09 \text{ g K L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Multiplicando por $R=0,820574 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ obtemos 43,005 g/mol. Próximo da massa molar do 44 g/mol do CO_2 .

(c) Variação da função ρRT para o NH_3 a 298,15 K em função da pressão. A tangente da curva é dada por $2 \times 0,275p/T + 13,238$. Para p tendendo a zero, a tangente vale $13,238 \text{ g mol}^{-1}$. Próximo da massa molar do 17 g/mol da amônia, mas o erro é maior que nos casos do etano e do CO_2 .

A determinação da massa molar de um líquido volátil pode ser feita utilizando qualquer um dos resultados expressos nas equações 5.a-5d. e uma montagem simples, conhecida como o método de Viktor Meyer. Um líquido volátil é aquele que, acondicionado um recipiente aberto, à temperatura e pressão ambiente, tem uma grande tendência em sofrer uma transição de fase, tornando-se um vapor. Exemplo de líquidos voláteis mais comuns são o álcool e acetona.

O método de Viktor-Meyer (1848-1897, químico alemão) para determinação da massa molar baseia-se justamente na utilização da eq. 4, para determinar a massa molar de um líquido volátil. Resumidamente, uma pequena quantidade do líquido é colocada em uma pequena ampola de vidro, previamente pesada. Em seguida a ampola é quebrada e jogada no interior de um balão vazio pré-aquecido e ligado a uma proveta de gás, ver Figura 2.



(a)



(b)

Figura 2: (a) Montagem da aparelhagem para a determinação da massa molar pelo método de Viktor-Meyer. (b) Duas ampolas de vidro quebradas e parte de seus gargalos usadas no método de Viktor-Meyer.

Nesta aula vamos determinar a massa molar do tetracloreto de carbono, um líquido incolor de ponto de ebulição igual à $76,72^{\circ}\text{C}$ à pressão de 1 atm. Para isto, utilizaremos uma massa conhecida desta substância selada em uma ampola. O volume de vapor de CCl_4 produzido será medido à uma determinada temperatura e

pressão através do volume deslocado de ar atmosférico na aparelhagem de Viktor-Meyer.

Parte Experimental

1. Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo quatro (4) alunos. Cada grupo terá uma montagem de Viktor-Meyer para realizar o seu experimento e uma ampola contendo uma massa conhecida de CCl_4 . Cuidado deve ser exercitado para evitar acidentes ou perda de líquido na quebra da ampola com o tetracloreto de carbono.

2. Material necessário por grupo

- ✓ Montagem de Viktor-Meyer, conforme ilustrado na Figura 1.
- ✓ Manta aquecedora.
- ✓ Um termômetro com precisão de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.
- ✓ Uma ampola contendo CCl_4 .

3. Procedimento experimental

Com o aparelho de Viktor-Meyer montado,

1. Ligue a manta aquecedora e mantenha a água na camisa externa do tubo principal fervendo durante alguns minutos. Durante esta operação o tubo de vaporização deve ser mantido livre para a atmosfera, através do posicionamento correto da torneira de 3 vias.
2. Após ter sido devidamente aquecido e seco, com uma manobra simples, isole o tubo de vaporização do meio exterior, posicionando a torneira de 3 vias para conectar o tubo de vaporização com a bureta contendo água. O sistema bureta mais água mais o bulbo de nivelamento (um funil de separação) funcionará como um barômetro para a leitura da pressão interna do gás.
3. Iguale a pressão no interior do aparelho de Viktor-Meyer com a pressão ambiente mantendo o mesmo nível a água no bulbo do manômetro. Fixe este bulbo ajustando sua posição por meio de uma garra presa em um suporte

metálico. Este é o valor zero para a medida do volume de ar a ser deslocado pelo vapor de CCl_4 .

4. Quebre a parte capilar da ampola recebida contendo o tetracloreto de carbono, tendo o cuidado de não perder líquido do seu interior. Imediatamente, destampe o tubo de vaporização e jogue no seu interior a ampola e a parte do tubo capilar quebrado. À medida que o líquido se vaporiza, há um deslocamento de ar para o manômetro e o nível da água na bureta é modificado.

Esta etapa deve ser realizada o mais rápido possível. Assim não procedendo, erros podem ser ocasionados pela condensação do vapor do gás investigado nas partes mais frias do aparelho; isto implicará na leitura de um volume de ar menor do que o esperado.

5. Mova o bulbo de nivelamento do manômetro de modo a manter iguais os níveis da água na bureta e no bulbo. Continue com este movimento até quando não se observar mais qualquer alteração no volume de água da bureta deslocado pelo ar atmosférico.
6. Manejando adequadamente a torneira de 3 vias, desacople a saída de ar do cilindro de vaporização para o manômetro. Leia e anote o volume de ar deslocado.
7. Anote a temperatura do experimento pela leitura em um termômetro mantido junto ao manômetro. Leia a pressão atmosférica em um barômetro existente no laboratório.

4. Tratamento, análise e apresentação dos resultados experimentais

Para a determinação da massa molar do tetracloreto de carbono pelos resultados obtidos neste experimento, faremos uso da primeira das equações 4,

$$M = \frac{m}{V} \frac{RT}{p} \quad [4]$$

válida para um gás ideal. Nesta equação m é a massa do CCl_4 líquido introduzido na ampola utilizada, T a temperatura anotada pela leitura em um termômetro e V é o volume de água deslocado pelo ar atmosférico que, por sua vez foi deslocado pelo vapor de CCl_4 no tubo de vaporização do aparelho de Viktor-Meyer. Este volume é medido pela diferença entre os níveis inicial e final de água na bureta que forma o manômetro da aparelhagem.

A pressão p do ar seco (p_{ar}) deslocado pelo vapor formado na vaporização da massa m de CCl_4 é, por força da montagem utilizada, igual à pressão atmosférica lida no barômetro mais a pressão de vapor da água presente nas proximidades da superfície da coluna de água utilizada na bureta de nivelamento:

$$p_{ar} = P_{atmosfera} - P_{H_2O}$$

A pressão de vapor de água na temperatura do experimento pode ser lida na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3: Pressão de vapor da água

| Temp (°C) | Pressão de vapor (mmHg) | Temp (°C) | Pressão de vapor (mmHg) | Temp (°C) | Pressão de vapor (mmHg) |
|-----------|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|-------------------------|
| 0 | 4,6 | 31 | 33,7 | 46 | 75,7 |
| 5 | 6,5 | 32 | 35,7 | 47 | 79,6 |
| 10 | 9,2 | 33 | 37,7 | 48 | 83,7 |
| 15 | 12,8 | 34 | 39,9 | 59 | 88,0 |
| 20 | 17,5 | 35 | 42,2 | 50 | 92,5 |
| 21 | 18,7 | 36 | 44,6 | 55 | 118,0 |
| 22 | 19,8 | 37 | 47,1 | 60 | 149,4 |
| 23 | 21,1 | 38 | 49,7 | 65 | 187,5 |
| 24 | 22,4 | 39 | 52,4 | 70 | 233,7 |
| 25 | 23,8 | 40 | 55,3 | 75 | 289,1 |
| 26 | 25,2 | 41 | 58,3 | 80 | 355,1 |
| 27 | 26,7 | 42 | 61,5 | 85 | 433,6 |
| 28 | 28,3 | 43 | 64,8 | 90 | 525,8 |
| 29 | 30,0 | 44 | 68,3 | 95 | 633,9 |
| 30 | 31,8 | 45 | 71,9 | 100 | 760,0 |

Determine a massa molar do CCl_4 utilizando a equação 4 e os dados de volume, temperatura e pressão medidos neste experimento. Compare o resultado obtido experimentalmente com o valor calculado pelas massas atômicas do carbono e cloro. Calcule o erro percentual relativo para o resultado obtido experimentalmente. Investigue as prováveis fontes de erros experimentais.

Obtenha, através de uma pesquisa na literatura, os parâmetro a e b da equação de van der Waals para o tetracloreto de carbono. Determine a massa molar do CCl_4 utilizando a equação de van de Waals. Compare e comente os resultados

encontrados para a massa molar do CCl_4 através das equações de van der Waals e de Clapeyron.

9. Bibliografia

- Atkins, P. W. e de Paula, J, *Físico-Química*, vol.1, 7ª. Edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2003.
- Magalhães, W, F., Fernandes, N. G., Cesar, A, Físico-Químico: Termodinâmica do Equilíbrio, Coleção de Livros do Curso de Licenciatura em Química, modalidade a Distância. UFMG, 2009. Aulas 8, 9, 10 e 11.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, version 2004, Lide, D. R. (Editor).

Aula 6

Volume Molar Parcial e as Regras de Adição de Volumes dos Componentes de uma Solução.

Meta

Familiarizar-se com o conceito de volume molar parcial de um componente de uma mistura a as regras para a adição dos volumes dos componentes de uma mistura. Determinação do volume molar parcial do cloreto de sódio em uma solução não saturada $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$.

Objetivos

Ao final desta aula, o aluno deverá ser capaz de:

- ✓ Compreender o significado de uma propriedade intensiva e extensiva da matéria.
- ✓ Conhecer a definição e propriedades de um volume molar parcial de uma substância pura e dos componentes de uma mistura.
- ✓ Interpretar corretamente o significado de uma derivada parcial e utilizá-la corretamente quando necessário.
- ✓ Medir o volume molar parcial do cloreto de sódio em uma solução saturada $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$.
- ✓ Abstrair e interpretar o significado físico do volume molar parcial do NaCl obtido por meios experimentais.
- ✓ Exercitar com manipulações simples do cálculo diferencial para funções de mais de uma variável.
- ✓ Exercitar a avaliação simples de quantidades físicas de interesse por procedimentos numéricos.

1. Introdução

A **densidade** de uma substância pura e, também, de uma mistura homogênea de dois ou mais componentes (uma solução), é uma propriedade física uniforme por toda a extensão de uma amostra da matéria. O valor medido para a densidade de uma substância pura, ou de uma solução, é a mesma em qualquer região do sistema considerado para se fazer esta medida. Adicionalmente, a densidade medida de uma pequena porção ou fragmento de uma amostra, não importa o tamanho ou a forma desse fragmento ou porção, é a mesma que a densidade medida da amostra original. Propriedades físicas ou físico-químicas de um sistema (termodinâmico) dotadas dessas características são denominadas de propriedades intensivas (do sistema). De forma mais rigorosa, as propriedades intensivas não dependem da massa e podem ser medidas em qualquer ponto do sistema. A pressão de um gás em um recipiente, a concentração de um sal dissolvido em um líquido, são exemplos de propriedades intensivas de um sistema termodinâmico.

Comum às propriedades intensivas, como estabelecido, elas não dependem da massa da amostra considerada. De fato, uma pressão e uma temperatura são propriedades físicas independente da massa de uma amostra da matéria. Por outro lado, a densidade ρ (letra grega ρ) é definida como a razão entre o volume V ocupado por uma massa m da matéria:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad [6.1]$$

Isto significa que o volume de uma amostra necessariamente tem que depender da massa da(s) substância(s) que o define. Apoiado neste raciocínio, podemos, então, escrever:

$$V = m v^{esp} \quad [6.2]$$

onde v^{esp} é um volume específico (volume por massa) característico que é independente da massa da amostra.

Quantidades físicas ou físico-químicas que dependem da massa de uma amostra são denominadas quantidades **extensivas**; estas quantidades correspondem à propriedades físicas que dependem da extensão, do tamanho, da amostra considerada. Volume e, obviamente, a massa são exemplos quantidades extensivas da matéria. Outro exemplo é a variação de entalpia ΔH que acompanha uma reação química. O valor de uma quantidade extensiva de um sistema pode sempre ser escrito como uma soma simples das contribuições individuais desta quantidade vindas das partes (reais ou conceituais) que formam o sistema. A Figura 6.1 ilustra esta regra

para o volume de uma amostra que tem uma forma irregular. Se, nesta figura, cada cubo elementar tem um volume $v=a^3$, a é o comprimento de sua aresta, então o volume total V_{tot} da figura é $V_{\text{tot}}=16v$.

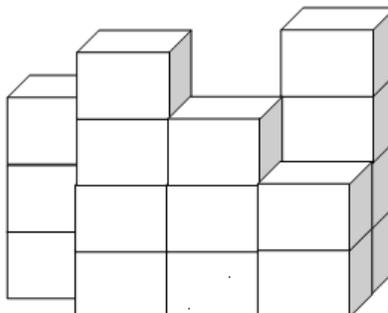


Figura 6.1 Ilustração que o volume total de uma forma é igual à soma simples dos volumes de suas partes elementares.

Sempre que formamos a razão p_1/p_2 entre duas propriedades extensivas p_1 e p_2 propriedade intensiva é criada. Por exemplo, as **propriedades específicas** de um sistema tais como a o volume específico $v^{\text{esp}} = V/m$, a capacidade calorífica específica, $c^{\text{esp}} = C/m$, etc., são formadas pela razão de uma propriedade extensiva (volume, capacidade térmica) pela massa do sistema. Também, a razão de uma extensiva pela quantidade de matéria n do sistema resulta em quantidade denominadas **quantidades molares**, tais como o volume molar $V_m=V/n$, a massa molar $M=m/n$, a capacidade calorífica molar $c_m=C/n$, etc.. A densidade ρ de uma substância pura ou de uma mistura é um exemplo de uma propriedade intensiva criada pela divisão (razão) entre as propriedades extensivas, a massa (m) e volume (V) de uma amostra.

Em química, é mais conveniente trabalhar com a quantidade de matéria n de uma substância pura em lugar de sua massa m . A relação entre essas quantidades é bem conhecida e é dada por:

$$m = nM \quad [6.3]$$

onde M é a massa molar da substância pura. Retornando à equação 6.2, podemos inserir a equação 6.3, e obtermos:

$$V = n\bar{V} \quad [6.4]$$

Note a similaridade entre as equações 6.3 e 6.4. A nova quantidade (também escrita, com frequência, como V_m) é o que chamamos de volume molar e é, para uma substância pura, formalmente definida através da equação 6.4 como:

$$\bar{V} = \frac{V}{n} \quad [6.5]$$

A relação entre o volume específico e o volume molar, por comparação das equações 6.2 e 6.4, é, $v^{esp} = \frac{n}{m} \bar{V}$.

Os volumes molares de uma substância pura podem ser calculados a partir de suas densidades. Para se ilustrar, o volume molar da água à 25°C, cuja densidade nessa temperatura é 0,997044 g cm⁻³ e tem a massa molar de 18,016 g mol⁻¹: vale:

$$\bar{V} = \frac{18,016 \text{ g mol}^{-1}}{0,997044 \text{ g cm}^{-3}} = 18,069 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Por outro lado, o cloreto de sódio, massa molar igual a 58,5 g mol⁻¹ e densidade de 2,165 g cm⁻³, apresenta um volume molar igual a 27,0208 g mol⁻¹. Dividindo os volumes molares de uma substância pura pela constante de Avogadro ($N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), podemos ter uma estimativa do volume individual de cada molécula (ou unidade elementar) que forma a substância. Por exemplo, utilizando os dados acima, uma estimativa do volume de uma única molécula de água é de $3 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ e a unidade NaCl do cloreto de sódio igual a $4,5 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$.

Para o caso de uma substância pura a definição de uma massa molar ou um volume molar é simples, precisa e operacionalmente direta. O que desejamos agora é investigar se essas definições de uma massa molar e um volume molar permanecem válidas se tivermos uma mistura formada por dois ou mais componentes. Em especial, queremos manter como válida a relação de aditividade dessas propriedades para se determinar a massa total e o volume total de uma mistura. Em outras palavras, queremos investigar se relações como:

$$m_{Tot} = n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots + n_p M_p \quad [6.6]$$

ou

$$V_{Tot} = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 + \dots + n_p \bar{V}_p \quad [6.7]$$

serão válidas para o cálculo da massa total m_{Tot} ou o volume total V_{Tot} de uma mistura de p componentes, a partir das quantidade molares (massa molar M_i ou volume molar \bar{V}_i e proporções molares n_i de cada um dos componentes.

De início, podemos facilmente verificar que a relação de aditividade 6.6 para as massas é perfeitamente válida: a massa molar de uma substância pura é uma característica dessa substância pura e independente de quaisquer fatores externos como temperatura, pressão ou o ambiente onde elas se encontram. Por outro lado,

sabemos, os volumes molares de uma substância pura pode apresentar dependem de vários fatores, eles estão a temperatura, a pressão, o seu estado físico e também, o ambiente químico onde a substância se encontra. Para se entender esse último fator, podemos invocar as forças interatômicas ou intermoleculares diferentes que as outras entidades microscópicas (átomos ou moléculas) exercerão sobre a unidade básica que formam a substância em análise, alterando, assim, as suas formas e volumes. Desta forma, não podemos garantir como válidas simultaneamente a relação de aditividade para os volumes molares expressos pela relação 6.7 e a definição de um volume molar pela equação 6.5. A estratégia que adotaremos será de manter válida a relação 6.7 de aditividade para os volumes parciais dos componentes para se determinar o volume total de uma mistura, **mas**, para tal, modificaremos a definição do um volume molar de uma substância presente em uma mistura.

Se esta substância “*i*” não for pura, vamos definir o volume médio que ela contribui para o volume total da mistura como um **volume molar parcial** definido por:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_p} \quad [6.8]$$

O volume molar parcial do *i* ^{ésimo} componente de uma mistura é, por definição, uma **variação** do volume total da mistura *V* **por variação** da quantidade de matéria *n_i* deste componente na mistura (variação indicada pelo símbolo ∂) condicionado a se manter constantes a temperatura *T*, pressão *p* e todas as quantidades de matéria, $n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_p$ de todos os outros componentes da mistura (condição lida pelo conjunto de símbolos sobrescritos na notação da eq. 6.8).

Com essa definição de um volume molar parcial, asseguramos como válida a relação de aditividade para os volumes dos componentes de uma solução. Fisicamente, um volume molar parcial representa um volume médio que os componentes da mistura terão no ambiente químico que eles se encontram. Os volumes molares parciais *n_i* são quantidades intensivas da matéria e, portanto, não dependem da quantidade de matéria de nenhum componente da solução. Entretanto eles podem depender da razão entre essas quantidades de matéria (concentração). Em particular, os volumes molares parciais dependem das frações molares *x_i* dos componentes da mistura. Isto significa que o volume molar de cada componente de uma mistura varia com a concentração da mistura analisada. A fração molar *x_i* da

i ésima espécie de uma mistura é definida como a razão entre a quantidade de matéria desta espécie pela quantidade de matéria total da mistura:

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_p} \quad [6.9]$$

O estudo dos volumes molares parciais das substâncias que participam de uma mistura pode nos fornecer informações importantes sobre o modo como as soluções são formadas, suas estruturas microscópicas médias, a natureza e detalhes sobre as interações médias solvente-soluto, solvente-solvente e soluto-soluto, entre outras.

Nesta aula vamos determinar os volumes molares parciais do cloreto de sódio em um conjunto de soluções aquosas não saturadas de diferentes concentrações. Para este fim, tudo que precisaremos medir experimentalmente são as densidades de um conjunto de soluções preparadas para proporções variadas de concentrações expressa em termos de porcentagem massa/massa, %m/m.

Para esta solução com dois componentes, o solvente, a água, e o soluto, o NaCl, o volume molar parcial do soluto pode ser obtido, de acordo com a equação 6.8, pela variação do volume da solução com a variação da quantidade de matéria do NaCl, mantidos a temperatura, pressão e quantidade de matéria do solvente constantes:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\text{NaCl}}} \right)_{T, p, n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad [6.10]$$

Dois métodos simples podem ser utilizados para a determinação do volume molar parcial do NaCl. Um método direto e outro indireto.

Pelo método direto, considere uma solução de NaCl em água cuja concentração seja $w_1\%$ em razão massa/massa e a densidade seja ρ_1 . Com a concentração especificada, temos w gramas do soluto por 100 g da solução. Também temos $(100 - w_1)$ g do solvente em 100 g de solução. Multiplicando as massas do soluto e do solvente presentes na solução pelo fator comum $M(\text{solv})/(100 - w_1)$, $M(\text{solv})$ é a massa molar do solvente., mantemos inalteradas a concentração e a densidade da solução considerada. Assim, para uma solução cuja concentração seja $w_1\%$ podemos escrever que há

$$m_1 = \frac{w_1 \times M(\text{solv})}{(100 - w_1)} \quad [6.11]$$

gramas do soluto por mol do solvente. A quantidade de matéria do soluto será, naturalmente,

$$n_1 = \frac{m_1}{M_{\text{solute}}} \quad [6.12]$$

onde M_{solute} é a massa molar do soluto presente na solução que contém um mol de solvente. A massa total dessa solução será

$$m_{\text{sol}} = M(\text{solv}) + m_1 \quad [6.13]$$

que nos informará que a solução tem um volume de

$$V_{\text{sol}}(1) = \frac{m_{\text{sol}}(1)}{\rho_1} \quad [6.14]$$

Para uma outra solução de concentração $w_2\%$ e densidade ρ_2 , cálculos análogos podem ser feitos e, por mol de solvente, teremos a massa m_2 e a quantidade de matéria do soluto, bem como o volume total da solução dados por:

$$m_2 = \frac{w_2 \times M(\text{solv})}{(100 - w_2)}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_{\text{solute}}}$$

$$V_{\text{sol}}(2) = \frac{m_{\text{sol}}(2)}{\rho_2}$$

Assim, sucessivamente, para soluções com concentrações e densidades ($w_3\%$, ρ_3), ($w_4\%$, ρ_4), ..., ($w_p\%$, ρ_p), c. podemos determinar as massas do soluto (m_3 , m_4 , ..., m_p , etc.) presentes nos respectivos volumes total de solução $V_{\text{sol}}(3)$, $V_{\text{sol}}(4)$, ..., $V_{\text{sol}}(p)$, etc.. Observe que, não importa como as várias soluções foram preparadas, conhecidas as suas concentrações e densidades, as operações acima nos dão os volumes das soluções e as respectivas quantidades de matéria do soluto **por mol de solvente**.

Procedimentos equivalentes podem ser feitos se desejarmos determinar, conhecidas as concentrações e densidades ($w_3\%$, ρ_3), ($w_4\%$, ρ_4), ..., ($w_p\%$, ρ_p), etc. de um conjunto de soluções, os volumes dessas soluções e a quantidade de matéria do solvente presentes por mol de soluto.

Tudo que precisamos agora é fazer um gráfico do volume das soluções, contento um número fixo de quantidade de matéria do solvente (1 mol, no exemplo acima), pela variação da quantidade de matéria do soluto n_{solute} . A inclinação dessa curva para algum valor especificado para n_1 é o volume molar parcial deste soluto na solução tratada, ver Figura 6.2.

Do ponto de vista numérico, as razões

$$\tilde{V}_j = \frac{[V_{\text{sol}}(j+1) - V_{\text{sol}}(j)]}{(n_{\text{solute}}^{j+1} - n_{\text{solute}}^j)} \quad [6.15]$$

para as soluções $j = 1, 2, 3, \dots, p$, nos dão os valores aproximados para os volumes molares parciais do soluto, para as quantidades de matéria n_{solute}^{j+1} e n_{solute}^j do soluto.

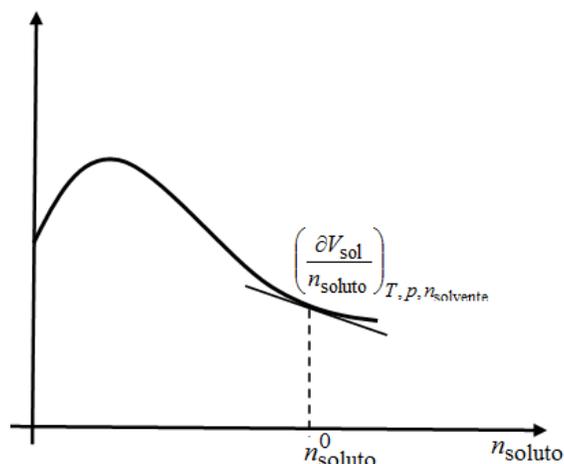


Figura 6.2: Variação do volume de uma solução por variação da quantidade de matéria do soluto para temperatura, pressão e quantidade de matéria do solvente constantes. A inclinação da reta tangente à curva representada no ponto n_{solute}^0 corresponde ao volume molar parcial do soluto para uma concentração fixada da solução.

O método indireto consiste em, primeiro, calcular o volume molar total da solução V_{sol} definido pela razão do volume da solução pela quantidade de matéria total presente:

$$\bar{V}_{\text{Tot}} = \frac{V_{\text{sol}}}{(n_1 + n_2 + \dots + n_p)} \quad [6.16]$$

Invertendo essa equação, podemos escrever

$$V_{\text{sol}} = (n_1 + n_2 + \dots + n_p) \bar{V}_{\text{Tot}}$$

Derivando V_{sol} da última equação com relação à quantidade de matéria do $i^{\text{ésimo}}$ componente da solução, mantendo constantes a temperatura, pressão e todas as

quantidades de matéria $n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_p$ dos outros componentes da solução, teremos:

$$\bar{V}_i \equiv \left(\frac{\partial V_{\text{sol}}}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_1,\dots,n_p} = \bar{V}_{\text{Tot}} + (n_1 + n_2 + \dots + n_p) \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{Tot}}}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_1,\dots,n_p} \quad [6.17]$$

A quantidade à esquerda da igualdade da equação 6.17 é o volume molar parcial \bar{V}_i do componente i da solução que queremos determinar, ver equação 6.8. O primeiro termo do lado direita da equação 6.17 é o volume molar total da solução da equação 6.16, uma quantidade já calculada. Para a avaliação do último termo, utilizaremos a definição da fração molar do componente i , como definido pela equação 6.9, para termos (note o uso da regra da cadeia para diferenciação – vide Cálculo II),

$$\left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{Tot}}}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_1,\dots,n_p} = \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{Tot}}}{\partial x_i} \right)_{T,p,n_1,\dots,n_p} \times \left(\frac{\partial x_i}{\partial n_i} \right)_{n_1,\dots,n_p} \quad [6.18]$$

mas,

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial n_i} \right)_{n_1,\dots,n_p} = - \frac{n_i}{(n_1 + n_2 + \dots + n_p)}$$

que, inserida na equação 6.18 e, então levada à equação 6.17, nos dá, finalmente,

$$\bar{V}_i = \bar{V}_{\text{Tot}} + x_i \left(\frac{\partial \bar{V}_{\text{Tot}}}{\partial x_i} \right)_{T,p,n_1,\dots,n_p} \quad [6.19]$$

O cálculo da fração molar x_i é simples e direto. Assim, uma tabela contendo os volumes molares total da solução \bar{V}_i por quantidades molares fixas para todo (exceto do i éximo) componente, em função da fração molar x_i do i éximo componente, nos permite obter o volume molar parcial requerido. Para a avaliação da derivada parcial da equação 6.19, um procedimento numérico como indicado pela equação 6.15 pode proveitosamente ser utilizado.

Parte Experimental

2. Organizando o trabalho

É desejável que os trabalhos sejam realizados com grupos de no máximo quatro (4) alunos. Cada grupo receberá um picnômetro de volume aproximado de 25 mL, um béquer de 10 mL, folha de papel de filtro e sal de cozinha (NaCl) para o preparo das soluções. Sugere-se que cada grupo se ocupe com a determinação experimental de duas soluções.

3. Material necessário por grupo

- ✓ Cloreto de sódio
- ✓ Água destilada
- ✓ Picnômetro de volume aproximado de 25 mL.
- ✓ Béquer de 10 mL.
- ✓ Folha de papel de filtro

4. Material no laboratório

- ✓ Balança analítica
- ✓ Termômetro
- ✓ Béquer de 250 mL
- ✓ Béquer de 10 mL.

5. Procedimento experimental

8. Coloque um termômetro em um béquer de 250 mL contendo água. Leve este conjunto para um local de pouco movimento no laboratório.
9. Pese um picnômetro limpo e seco, junto com o tubo capilar acessório, em uma balança analítica. Anote o resultado para essa massa $m(\text{pic})$.
10. Coloque água destilada no picnômetro de forma a tê-lo completamente cheio. Insira o capilar. Usando um lenço de papel, seque completamente a parede externa do conjunto e pese-o. Anote a massa $m(\text{pic}/\text{água})$.
11. Descarte a água do picnômetro. Com auxílio de um papel de filtro, pese uma quantidade aproximada de NaCl entre as sugeridas na Tabela 6.1. Não exceda a quantidade de 9 g de sal, pois a solução saturada poderá ser formada.

Tabela 6.1: massa de NaCl a ser utilizada no preparo de soluções de diferentes concentrações deste sal.

| Solução | $m(\text{NaCl})/\text{g}$ | Solução | $m(\text{NaCl})/\text{g}$ |
|---------|---------------------------|---------|---------------------------|
| 1 | 0,5 | 10 | 5,0 |
| 2 | 1,0 | 11 | 5,5 |
| 3 | 1,5 | 12 | 6,0 |
| 4 | 2,0 | 13 | 6,5 |
| 5 | 2,5 | 14 | 7,0 |
| 6 | 3,0 | 15 | 7,5 |
| 7 | 3,5 | 16 | 8,0 |
| 8 | 4,0 | 17 | 8,5 |
| 9 | 4,5 | 18 | 9,0 |

12. Dissolva a quantidade de sal formada em um béquer de 10 mL. Utilize. Utilize a quantidade de água destilada **mínima** o suficiente para promover a dissolução do sal. Transfira esta solução para o picnômetro. Lave o béquer com uma quantidade pequena de água destilada. Transfira esta água de lavagem para o picnômetro.
13. Complete o volume do picnômetro com água destilada. Deixe um volume necessário para que o capilar seja introduzido sem que a solução seja vazada pelas paredes externas deste equipamento volumétrico. Introduza o capilar e, se necessário, seque a parede externa do picnômetro. Agite gentilmente o picnômetro para homogeneizar a solução.
14. Pese um o conjunto picnômetro e solução salina em uma balança analítica. Anote o resultado para essa massa $m(\text{pic}/\text{solução})$.
15. Leia a temperatura no termômetro previamente imerso na água. Com auxílio da Tabela 6.2, anote a densidade da água nesta temperatura.

6. Tratamento, análise e apresentação dos resultados experimentais

a) Determinação do volume do picnômetro

A diferença $m(\text{H}_2\text{O}) = [m(\text{pic}/\text{água}) - m(\text{pic})]$ entre as massas do picnômetro e água pura e do picnômetro vazio, corresponde à massa de água que o picnômetro comporta. Sabendo a densidade da água pura $\rho(\text{H}_2\text{O})$, extraída da

Tabela 6.2, podemos determinar o volume de água lá introduzida e, portanto o volume do da picnômetro, $V(pic)$:

$$V(pic) = \frac{(m(pic/água) - m(pic))}{\rho(H_2O)}$$

b) Determinação da densidade e concentração $m/m\%$ das soluções aquosa de NaCl

Conhecido o volume do picnômetro, as densidades das soluções problema podem ser calculadas pela razão:

$$\rho(\text{solução}) = \frac{(m(pic/água) - m(pic))}{V(pic)}$$

A massa $m(NaCl)$ do sal utilizado no preparo de cada solução é conhecida, pela pesagem direta. A massa da água utilizada é obtida pela diferença

$$m(H_2O) = m(pic/solução) - m(NaCl) - m(pic)$$

Com as massas do solvente e soluto conhecidas, a concentração $m/m\%$ de cada solução pode ser imediatamente calculada:

$$\%m / m = \frac{m(NaCl)}{m(H_2O) + m(NaCl)}$$

Igualmente podem as quantidades de matéria $n(H_2O)$ e $n(NaCl)$ do solvente e soluto, respectivamente, serem determinadas, assim como a fração molar do soluto:

$$x_i = \frac{n(NaCl)}{[n(H_2O) + n(NaCl)]}$$

c) Preparação para a determinação dos volumes molares parciais NaCl em soluções aquosa deste sal

C.1) Conhecidas as concentrações em porcentagem massa/massa ($\%m/m$) de as densidades das soluções preparadas, organize uma tabela (sugerimos uma planilha eletrônica) com as duas primeiras colunas contendo essas informações. Colete as informações de todas as soluções trabalhadas pelos outros grupos.

C.2) Utilizando a metodologia descrita na seção introdutória desta aula e que resultou na equação 6.3, determina a massa e a quantidade de matéria de NaCl **por mol de H₂O** que seriam necessários para se ter soluções com as mesmas concentrações que as que foram preparadas no laboratório.

C.3) Determine o volume dessas soluções cuja quantidade de matéria do solvente é mantida fixa. Use a densidade da solução para este propósito.

C.4) Construa o gráfico para a variação do volume total de solução (cuja quantidade de matéria do solvente é mantida constante) em função da quantidade de matéria do soluto, $n(\text{NaCl})$. A partir do gráfico construído, utilizando o método direto (veja a seção introdutória desta aula), determine os volumes molares parciais do NaCl para as quantidades de matéria $n(\text{NaCl}) = 0,2 \text{ mol}; 1,0 \text{ mol}; 2,4 \text{ mol}; 3,6 \text{ mol}; 4,3 \text{ mol}$ e $5,0 \text{ mol}$.

C.5) Construa o gráfico para a variação do volume molar total \bar{V}_{Tot} da equação 6.16 em função da fração molar soluto, $x(\text{NaCl})$. A partir do gráfico construído, utilizando o método indireto e com auxílio da equação 6.19, determine os volumes molares parciais do NaCl para as mesmas quantidades de matéria requerida no item **C.5** acima.

C.6) Compare os resultados encontrados para os volumes molares parciais do NaCl pelos dois métodos trabalhos nos itens **C.4** e **C.5**. Discuta esses resultados.

C.7) Compare os volumes molares parciais do NaCl encontrados nos itens **C.4** ou **C.5** com o volume molar deste sal puro. Discuta os resultados encontrados.

10. Bibliografia

- Atkins, P. W. e de Paula, J, *Físico-Química*, vol.1, 7ª. Edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2003.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, version 2004, Lide, D. R. (Editor).

Tabela 6.2: Densidade da água (g cm^{-3}) para Temperaturas entre 0°C até $30,9^\circ\text{C}$

| | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 |
|----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 20 | 0.998203 | 0.998183 | 0.998162 | 0.998141 | 0.998120 | 0.998099 | 0.998078 | 0.998056 | 0.998035 | 0.998013 |
| 21 | 0.997992 | 0.997970 | 0.997948 | 0.997926 | 0.997904 | 0.997882 | 0.997860 | 0.997837 | 0.997815 | 0.997792 |
| 22 | 0.997770 | 0.997747 | 0.997724 | 0.997701 | 0.997678 | 0.997655 | 0.997632 | 0.997608 | 0.997585 | 0.997561 |
| 23 | 0.997538 | 0.997514 | 0.997490 | 0.997466 | 0.997442 | 0.997418 | 0.997394 | 0.997369 | 0.997345 | 0.997320 |
| 24 | 0.997296 | 0.997271 | 0.997246 | 0.997221 | 0.997196 | 0.997171 | 0.997146 | 0.997120 | 0.997095 | 0.997069 |
| 25 | 0.997044 | 0.997018 | 0.996992 | 0.996967 | 0.996941 | 0.996914 | 0.996888 | 0.996862 | 0.996836 | 0.996809 |
| 26 | 0.996783 | 0.996756 | 0.996729 | 0.996703 | 0.996676 | 0.996649 | 0.996621 | 0.996594 | 0.996567 | 0.996540 |
| 27 | 0.996512 | 0.996485 | 0.996457 | 0.996429 | 0.996401 | 0.996373 | 0.996345 | 0.996317 | 0.996289 | 0.996261 |
| 28 | 0.996232 | 0.996204 | 0.996175 | 0.996147 | 0.996118 | 0.996089 | 0.996060 | 0.996031 | 0.996002 | 0.995973 |
| 29 | 0.995944 | 0.995914 | 0.995885 | 0.995855 | 0.995826 | 0.995796 | 0.995766 | 0.995736 | 0.995706 | 0.995676 |
| 30 | 0.995646 | 0.995616 | 0.995586 | 0.995555 | 0.995525 | 0.995494 | 0.995464 | 0.995433 | 0.995402 | 0.995371 |
| | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.9 |