



DETERMINAÇÃO DE CALOR DE REAÇÃO E DE CALOR DE SOLIDIFICAÇÃO

1. OBJETIVOS

- Compreender o funcionamento de um calorímetro.
- Comparar o calor liberado na combustão de uma vela com o calor envolvido na mudança de estado de uma substância (cera).
- Aplicar a Lei de Hess para o cálculo do calor de reação.

2. QUESTÕES DE ESTUDO

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

3. INTRODUÇÃO

3.1. Calorimetria

As transformações químicas e físicas envolvem mudanças ou trocas de energia. Quando esta energia ocorre na forma de **calor**, utiliza-se a **calorimetria** para estudar as trocas de energia entre corpos ou sistemas. O calor é uma forma de energia transferida em consequência de uma diferença de temperatura e pode ser medido em um calorímetro, um recipiente com paredes isolantes que impede a troca de calor entre o calorímetro e o ambiente. Na Figura 1 estão ilustrados os componentes de um calorímetro, incluindo um termômetro para medir a variação da temperatura no interior do calorímetro.

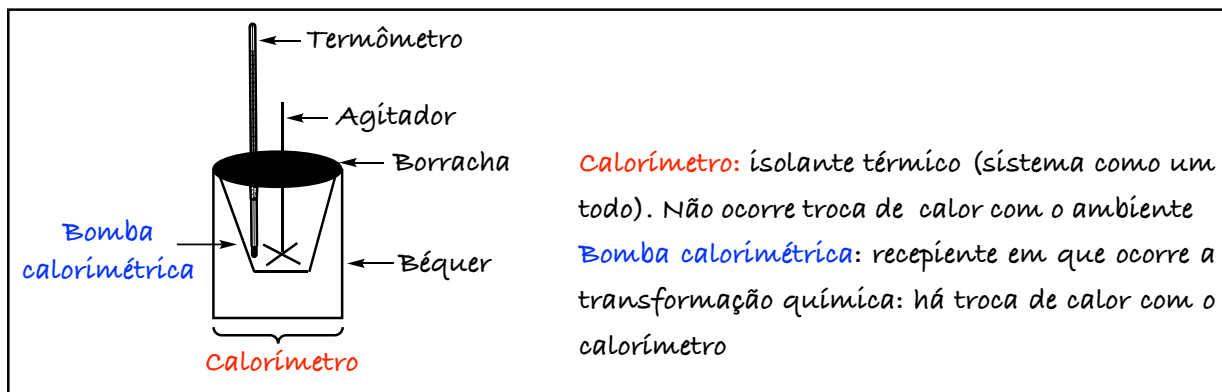


Figura 1. Representação dos componentes de um calorímetro.



A **quantidade de calor** transferida devido a uma diferença de temperatura depende da **quantidade e identidade do material** que ganha ou perde calor e da magnitude da **variação da temperatura**. Diretamente relacionado à identidade do material está o *calor específico* (c), que se refere à quantidade de calor (em calorias) necessária para elevar a temperatura de um grama (1,0 g) do material em um grau Celsius (1,0 °C). O *calor específico* pode ser medido em um calorímetro. Na **Tabela 1** são apresentados alguns materiais e seus respectivos calores específicos.

Tabela 1. Calor específico de alguns materiais.

Material	Calor específico (cal g ⁻¹ °C ⁻¹)
Pb	0,038
Sn	0,052
Ag	0,056
Cu	0,092
Zn	0,093
Fe	0,11
Vidro	0,12
NaCl	0,21
Al	0,22
Etanol	0,59
Água	1,00

(cal g⁻¹ °C⁻¹): caloria por grama por grau Celsius

Como $c_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \text{ cal g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$

É necessária **1,00 caloria** para **eleva** em **1,0 °C** a temperatura de **1,0 g** de água.

Comparando:

$c_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \text{ cal g}^{-1} \text{ °C}^{-1} \times c_{\text{EtOH}} = 0,59 \text{ cal g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$

H₂O absorve mais calor que EtOH: é necessário maior quantidade de água para elevar a sua temperatura.

Note que a unidade para calor específico é dada em *caloria por grama por grau Celsius* (cal g⁻¹ °C⁻¹), indicando que seria necessária uma caloria para elevar em 1,0 °C a temperatura de um grama de água. Portanto, uma pequena quantidade de água é capaz de absorver grande quantidade de calor, ou seja, resultando em pequena variação de temperatura na água. Por outro lado, para o ferro seriam necessárias apenas 0,11 calorias para elevar em 1,0 °C a temperatura de um grama desse metal.

Quando uma determinada massa de um material sofre uma variação de temperatura, o calor necessário para essa mudança térmica pode ser calculado por:



$$Q = m c \Delta T \quad \left\{ \begin{array}{l} Q = \text{calor envolvido no processo;} \\ m = \text{massa do material, em grama;} \\ c = \text{calor específico;} \\ \Delta T = \text{variação de temperatura (T}_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}) \end{array} \right.$$

Exemplo 1. Suponha que 20 g de água sejam aquecidos, de modo que a temperatura varie de 20 °C para 25 °C. Calcule o calor absorvido no processo.

$$Q = (20,0 \text{ g}) \times (1,00 \text{ cal g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}) \times (5,00 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$Q = 100,0 \text{ cal.}$$

Portanto, 100,0 cal seriam absorvidas pela massa de 20,0 g de água.

Pode-se determinar o *calor específico* de um metal pela adição de uma massa conhecida do metal, a uma determinada temperatura, a um calorímetro contendo uma quantidade conhecida de água. Considerando o *princípio da conservação da energia*, supõe-se que, a partir de um metal quente, todo o calor do metal será transferido para a água e, assim, enquanto a temperatura do metal diminui, a água terá a sua temperatura elevada. Para tanto, utiliza-se a seguinte relação:

$$\begin{aligned} Q_{\text{metal}} &= Q_{\text{água}} \\ (m.c.\Delta T)_{\text{metal}} &= (m.c.\Delta T)_{\text{água}} \\ c_{\text{metal}} &= \frac{(m.c.\Delta T)_{\text{água}}}{(m.\Delta T)_{\text{metal}}} \end{aligned}$$

Embora medidas efetuadas desta forma estejam sujeitas a conter erros relativos à medida propriamente dita, ao método, ao equipamento e ao operador, utiliza-se este procedimento no laboratório. Partindo-se de uma hipótese otimista, tenta-se minimizar os erros (principalmente ao relacionado ao operador do experimento) para posteriormente comparar os dados obtidos experimentalmente com os dados previstos inicialmente.

Exemplo 2. Aqueceu-se 50,03 g de um metal até 100,0 °C, misturando-os em seguida com 40,11 g de água a 21,5 °C. A temperatura final do sistema (metal + água) do experimento atingiu 30,6 °C. Identifique o metal.

$$Q_{\text{água}} = (40,11 \text{ g}) \times (1,00 \text{ cal g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}) \times (30,6 - 21,5 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$Q_{\text{água}} = 365,0 \text{ cal}$$



Considerando que o calor perdido pelo metal é igual ao calor recebido pela água, temos:

$$c_{\text{metal}} = (365,0 \text{ cal}) / (50,03 \text{ g}) \times (100,0 - 30,6 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$c_{\text{metal}} = 0,105 \text{ cal g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \approx \text{Ferro}$$

Na **Figura 2** é representado um calorímetro rústico, que consiste em uma lata pequena com água e uma lata maior usada como suporte e para minimizar a perda de calor pelo movimento do ar.

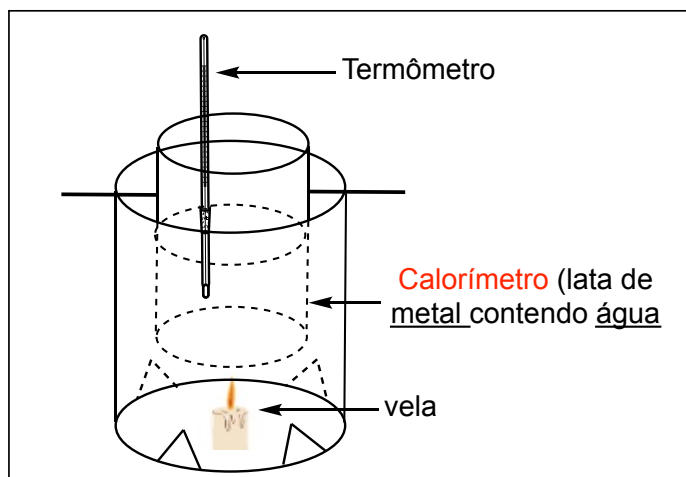


Figura 2. Representação da montagem de um calorímetro alternativo.

3.2. Entalpia

As transferências de calor a pressão constante, tal como a pressão atmosférica (1 atm), podem ser obtidas pela entalpia (H), que é uma função de estado e denota a quantidade de energia envolvida em um processo. A origem desta energia é obtida pela variação da entalpia (ΔH), calculada por:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta U: \text{variação da energia interna} \\ \Delta V: \text{variação do volume} \\ p: \text{pressão} \end{array} \right.$$

A partir da primeira lei da termodinâmica temos que:

$$\Delta U = q + w \quad \left\{ \begin{array}{l} q: \text{energia fornecida na forma de calor} \\ w: \text{energia fornecida como trabalho} \end{array} \right.$$

Logo,

$$\Delta H = q + w + p\Delta V$$

Se o sistema só puder executar trabalho de expansão ($w = -p_{\text{ext}} \Delta V$), então teremos:

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



A maioria das reações químicas ocorre à pressão constante, em reatores abertos. Nestas situações, a pressão é igual à pressão atmosférica ($p = p_{\text{ext}}$) e o calor (q) que elas fornecem ou utilizam pode ser igualado à variação de entalpia do sistema:

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

$\Delta H > 0$: processo **endotérmico** (**absorve** calor do sistema)
 $\Delta H < 0$: processo **exotérmico** (**libera** calor para sistema)

Obs.: A unidade SI para calor é J (joules), logo a variação da entalpia será obtida em J. Para facilitar as operações matemáticas costuma-se transformar a unidade joules (J) em quilojoules (kJ).

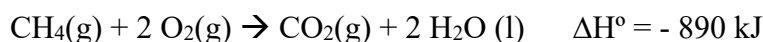
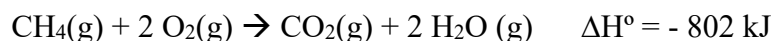
3.3. Entalpia padrão de reação

Todas as reações químicas são acompanhadas por transferência de energia na forma de calor. O calor liberado ou absorvido depende do estado físico dos reagentes e produtos e das condições sob as quais a reação ocorre. A ΔH obtida sob **condições controladas** é chamada de **entalpia padrão de reação** (ΔH°_r), ou **entalpia padrão de formação** (ΔH°_f), sendo os valores tabelados e disponíveis na literatura (**Tabela 2**).

Tabela 2: Valores de entalpia padrão de formação à 25°C para diferentes substâncias.

Substância	ΔH°_f (kJ mol ⁻¹)	Substância	ΔH°_f (kJ mol ⁻¹)
CH ₄ (g)	-74,8	H ₂ O ₂ (l)	-187,6
CH ₃ OH (l)	-239,0	H ₂ S (g)	-20,6
C ₂ H ₂ (g)	+226,0	H ₂ SO ₄ (l)	-814,0
C ₂ H ₄ (g)	+52,3	NH ₃ (g)	-46,1
C ₂ H ₆ (g)	-84,6	NaCl (s)	-412,1
CO (g)	-110,5	Na ₂ O (s)	-415,9
CO ₂ (g)	-393,5	O ₃ (g)	+143,0
HCl (g)	-92,3	SO ₂ (g)	-296,8
H ₂ O (g)	-241,8	NH ₄ Cl (s)	-314,4
H ₂ O (l)	-285,8	SO ₃ (g)	-395,7

Por exemplo, ao descrever a combustão do metano podemos escrever duas equações termoquímicas diferentes, com conjuntos de produtos e valores de entalpia padrão de reação diferentes:



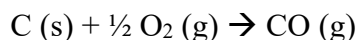
3.4. Lei de Hess

Considerando que a entalpia é uma função de estado, o ΔH é independente do caminho entre os estados inicial e final. Neste contexto, aplica-se a Lei de Hess, a qual estabelece que a ΔH para uma reação pode ser escrita como a diferença entre a entalpia dos produtos e dos reagentes. O calor de reação é igual à soma dos calores de formação dos produtos menos a soma dos calores de formação dos reagentes:

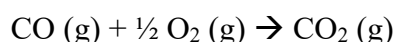
$$\Delta H^\circ_{\text{reação}} = \Sigma(\Delta H^\circ_{\text{f}})_{\text{produtos}} - \Sigma(\Delta H^\circ_{\text{f}})_{\text{reagentes}}$$

A Lei de Hess também afirma que a entalpia total da reação é a soma das entalpias de reação das etapas em que a reação pode ser dividida. Por exemplo, a oxidação do carbono na forma de grafite ($\text{C}_{(\text{s})}$) para dióxido de carbono ($\text{CO}_{2(\text{g})}$) pode ser imaginada em duas etapas:

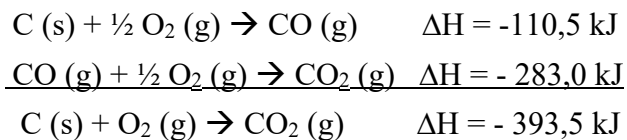
Iniciando pela oxidação do carbono a monóxido de carbono:



e posteriormente a oxidação do monóxido de carbono a dióxido de carbono:



Este processo em duas etapas é um exemplo de uma sequência de reações, em que os produtos de uma etapa são os reagentes da etapa seguinte. A equação da reação total é a soma das equações das etapas intermediárias:



Neste experimento será possível comparar o valor do calor liberado em uma reação química de oxirredução (na combustão de uma vela), com o valor do calor liberado em um processo físico (na solidificação da cera de uma vela) no calorímetro alternativo.

O calor liberado na reação química provém do balanço energético entre a ruptura de ligações químicas intramoleculares (ligações entre átomos na molécula) nos reagentes e a formação de novas ligações, no produto da reação. **Para o rompimento de ligações químicas, as moléculas absorvem energia, mas, com a formação de ligações há liberação de energia.** Se o saldo na reação for à



liberação de calor para o meio ambiente, temos uma reação exotérmica ($\Delta H < 0$), caso contrário, será endotérmica ($\Delta H > 0$). Por outro lado, o calor envolvido em um processo de mudança de estado físico está relacionado com mudanças nas ligações intermoleculares (entre moléculas) e nesse caso, a solidificação da cera líquida de uma vela também deverá liberar calor.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Na primeira parte do experimento será determinado o calor de combustão da vela (o calorímetro será uma lata) e na segunda parte será determinado o calor de solidificação da cera da vela (o calorímetro será um béquer).

Obs.: Considere que o calor liberado nesses processos será transferido para a água no calorímetro, aumentando a sua temperatura. Entretanto, uma parte do calor se dissipa para o ambiente, levando a um erro experimental e isso deverá ser discutido.

4.1. Calor de Combustão da Vela

1. Pese a vela com o suporte, a lata vazia e a lata preenchida com água até cerca de 2/3 do seu volume (pode ser água da torneira, não precisa ser deionizada).

Massa da vela com o suporte: _____ g

Massa da lata vazia: _____ g

Massa da lata com água: _____ g

Obs.: Utilize sempre a mesma balança.

2. Monte o calorímetro de lata, conforme Figura 2, e meça a temperatura da água.

Temperatura da água antes do aquecimento: _____ °C

3. Acenda a vela e deixe aquecer a água do calorímetro (a lata pequena) durante +/- 5 minutos. Em seguida, apague a vela cuidadosamente para não perder massa. Agite a água, vagarosamente, com o termômetro, até que a temperatura permaneça constante. Anote a temperatura mais alta que o termômetro marcar e pese novamente a vela com o suporte, de forma a obter a massa de cera utilizada na reação de combustão.

Massa da vela com suporte depois de queimar: _____ g

Temperatura da água depois do aquecimento: _____ °C

Massa da vela utilizada na reação de combustão: _____ g



4.2. Calor de solidificação da vela

O calor liberado durante a solidificação da vela será transferido para a água do béquer aumentando a temperatura da mesma.

1. Pese o tubo de ensaio com a cera, com precisão de 0,01 g. A massa do tubo de ensaio vazio deverá estar anotada no próprio tubo.

Massa do tubo de ensaio com cera: _____ g

Massa da cera: _____ g

2. Coloque o tubo de ensaio contendo a cera dentro de um suporte adequado acomodado em banho de água sob aquecimento. Este é um procedimento de aquecimento indireto, ou seja, aquece-se a água que irá transferir calor para a cera, denominado *banho-maria*. Portanto, o objetivo desta etapa é fundir a cera da vela, preparando-a para o próximo passo.

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

Massa do béquer vazio: _____ g

Massa do béquer com água: _____ g

Massa da água: _____ g

Temperatura da água antes do aquecimento: _____ °C

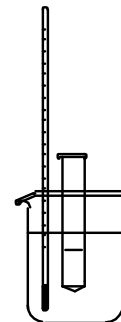


Figura 3. Montagem do calorímetro no béquer.

Retire o tubo de ensaio com a cera líquida do banho-maria, seque-o com papel toalha e espere os primeiros sinais de solidificação aparecerem (aparecimento de manchas opacas). Quando isso acontecer, coloque-o rapidamente no béquer (que serve de calorímetro), agitando levemente a água com o próprio tubo de ensaio até notar que a temperatura parou de subir. Anote a temperatura.

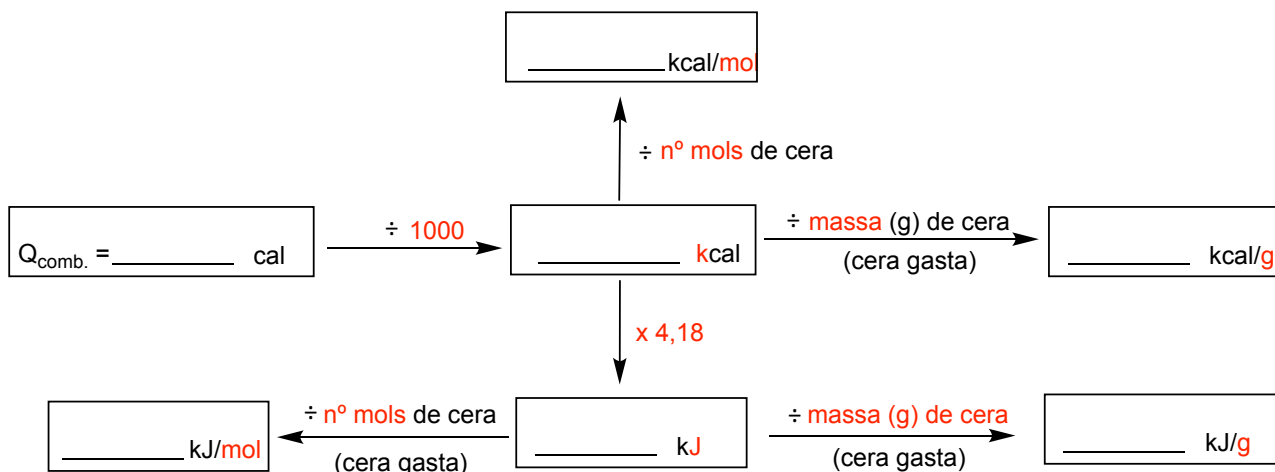
Temperatura da água depois do aquecimento: _____ °C.

Questões:

1. Considerando o *calor específico* da lata, $c = 0,10 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$ e que o calor liberado pela combustão da vela é totalmente absorvido pela água e pela lata, calcule a quantidade total de calor liberado nesta reação. Expresse o resultado em kJ/g (sabendo que $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ Joule}$) e em kJ/mol (considere como cera a substância $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$). Expresse o resultado em variação da entalpia de combustão,



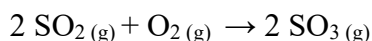
$\Delta H_{\text{combustão}}$ (em que $\Delta H = -$ calor liberado a pressão constante, que foi o caso dessa experiência). Compare o resultado obtido com o valor publicado na literatura ($\Delta H_{\text{combustão}} = -14800$ kJ/mol) e comente em seu relatório e/ou discuta em aula.



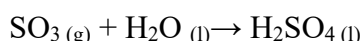
2. Apresente os dados e os cálculos para o valor do $\Delta H_{\text{solidificação}}$ da cera (considere como cera a substância $C_{25}H_{52}$) da vela em kJ/g e em kJ/mol. Compare o valor obtido para o $\Delta H_{\text{solidificação}}$ com o valor para o $\Delta H_{\text{combustão}}$ da cera da vela e discuta os seus resultados.

Pré-laboratório

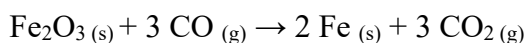
1. Dadas duas amostras de etanol e água, com massas iguais. Qual dos dois líquidos irá absorver mais calor? Por quê?
2. Calcule ΔH° para a combustão do acetileno, C_2H_2 a $25^\circ C$. Para isso, admita que são formados CO_2 gasoso e H_2O líquido, e utilize os valores de entalpia padrão de formação da Tabela 2.
3. O dióxido de enxofre (SO_2) é um gás poluente presente em regiões industriais. Ele pode ser removido e oxidado a trióxido de enxofre (anidrido sulfúrico, SO_3) que tem importância comercial. Calcule a ΔH° por mol para a reação de SO_2 com O_2 (g):



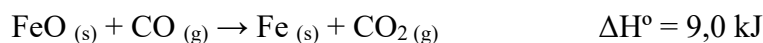
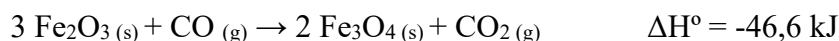
4. Calcule ΔH° a $25^\circ C$ da reação de 39,2 g de SO_3 com quantidade suficiente de água:



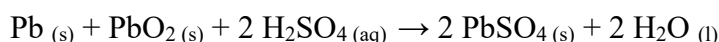
5. A reação abaixo ocorre no processo de redução do ferro na produção de aço em alto-forno, em siderurgias:



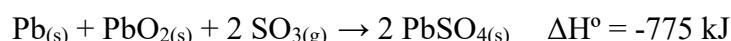
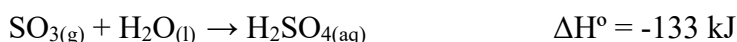
Determine ΔH° para esta reação a 298 K, dados os valores de ΔH° para as reações:



6. A reação que ocorre durante a descarga de uma bateria típica de automóvel é:



Determine o ΔH° para a reação utilizando a seguinte informação:



7. A combustão de 1,048 g de benzeno, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$, em uma bomba calorimétrica submersa em 826 g de água, aumentou a temperatura da água de 23,64 °C para 33,70 °C. O equivalente em água do calorímetro é 216,00 g de água.

a) Escreva a equação balanceada para a reação de combustão. Assuma que os únicos produtos formados são $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

b) Calcule o calor de combustão do benzeno em kcal/g, kcal/mol, kJ/g e kJ/mol.

8. Nessa experiência você usa um calorímetro bem simples. Os resultados que você obterá serão maiores ou menores do que aqueles que obteria se utilizasse um calorímetro comercial? Por quê?

Curiosidades: Calorias, Alimentos, Combustível e Relações de Energia

Os alimentos que ingerimos em nossa dieta diária também são fontes de energia para o nosso corpo e, em calorímetros similares ao deste experimento, foi possível calcular o valor médio de calorias por gramas que cada macronutriente fornece ao nosso organismo quando metabolizado:

<i>Carboidratos – 4 kcal/g</i>	<i>Lipídeos - 9 kcal/g</i>	<i>Proteínas - 4 kcal/g</i>	<i>Álcool – 7 kcal/g (não é um macronutriente)</i>
------------------------------------	----------------------------	-----------------------------	--

Assim, conhecendo a composição do alimento, por exemplo, é possível calcular a quantidade energética deste, conforme apresentado na tabela abaixo para três alimentos.

Alimento (100 g)*	Espaguete cozido	Ovo de galinha	Bacon defumado
Carboidrato	(30 g x 4 kcal) = 120	(1,2 g x 4 kcal) = 4,8	(0 x 4 kcal) = 0
Gordura	(0,5 g x 9 kcal) = 4,5	(11,1 g x 9 kcal) = 99,9	(100 g x 9 kcal) = 900
Proteína	(5 g x 4 kcal) = 20	(12,1 g x 4 kcal) = 48,4	(0 x 4 kcal) = 0
Valor calórico total (kcal)	(120 + 4,5 + 20) = 144,5	(4,8 + 99,9 + 48,4) = 153,1	(0 + 900 + 0) = 900

* massa macronutriente x energia/grama.

** Note que apesar de estar considerando 100 g de cada alimento, no caso do espaguete e do ovo, a soma dos macronutrientes é < 100 g. Isso ocorre porque o resto da massa é composta por água e fibras presentes no alimento.