

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ INSTITUTO DE TECNOLOGIA - ITEC

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA - FEM LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA QUANTITATIVA - LQAQ

RELATÓRIO DE PRÁTICA 8: TERMOQUÍMICA, LEI DE HESS PROF. DR. CARLOS ANTÔNIO NEVES

ALAN HENRIQUE PEREIRA MIRANDA - 202102140072 GABRIEL CRUZ DE OLIVEIRA - 202102140055 PALOMA GAMA DA SILVA - 202102140029 SILVIO FARIAS LEAL - 202102140035

> Belém-PA 2022

1 Introdução

A termoquímica é o ramo da química que estuda as relações entre as energias envolvidas nas reações químicas e o seu efeito sobre a temperatura. A termoquímica pode ser usada para calcular quantidades de energia, como a quantidade de calor envolvida em uma reação, ou para determinar as condições ideais para uma reação ocorrer.

A primeira lei da termodinâmica é a lei da conservação da energia, que afirma que a energia total de um sistema é constante. A segunda lei da termodinâmica é a lei da entropia, que afirma que o aumento da entropia de um sistema é diretamente proporcional ao tempo. E a terceira lei, também conhecida como a lei da zero da termodinâmica, que afirma que a entropia de um sistema não pode ser negativa. Todas as leis da termodinâmica são aplicadas à química, e são usadas para prever o comportamento de reações químicas.

A quantidade de calor envolvida em uma reação química é medida pelo calor de reação, ou q. O calor de reação é a quantidade de calor liberado ou absorvido pelo sistema quando uma reação ocorre. O calor de reação pode ser calculado usando a equação $q = \Delta H$, onde ΔH é a mudança de entalpia da reação. A mudança de entalpia é a diferença entre a energia final do sistema e a energia inicial do sistema.

No exemplo abaixo, a reação é a decomposição do ácido sulfúrico em água e gás sulfúrico.

$$2 \cdot H_2 SO_{4(aq)} \to 2 \cdot H_2 O_{(l)} + SO_{2(q)}$$
 (1)

Neste exemplo, $q = \Delta H = -184kJ$. Isto significa que 184 kJ de energia serão liberados quando 2 mol de ácido sulfúrico se decompuser em água e gás sulfúrico.

2 Objetivos

Como no exemplo citado na introdução, o fenômeno observado foi a "Dissolução". Trata-se do processo de dissolver um soluto em um solvente. Em tal procedimento, os solutos podem gerar íons, que podem ser ou não classificados como eletrólitos. É dito eletrólito quando a dissolução acontece, ainda podem ser chamados de fortes, quando se dissociam completamente em um processo irreversível.

Os mais proeminentes exemplos de substâncias com forte caráter eletrólito são os sais, que são compostos formados por íons de cátions e ânions. Os cátions são íons positivos, e os ânions são íons negativos. Entre os eletrolíticos fracos, podemos citar os ácidos e as bases, que são compostos que se dissociam parcialmente em um processo reversível. Os ácidos são compostos que liberam íons ${\rm H}^+$, e as bases são compostos que liberam íons ${\rm OH}^-$. Os eletrólitos fracos são regidos por uma constante de equilíbrio que nos permite determinar suas quantidades em função das condições impostas ao sistema químico.

Dessa forma, o objetivo deste material passa por:

- Verificar o aumento de temperatura de uma reação de neutralização, através de uma solução de NaOH, quando exposta a uma solução de HCl.
- Verificar o aumento de temperatura de um processo de dissolução, seguido de uma reação de neutralização de HCl, quando exposta ao NaOH em estado sólido, e comparar com o aumento de temperatura observado na mistura das soluções.

2.1 Objetivos específicos

- Realizar a medição da variação de temperatura da reação de neutralização, e da dissolução, e comparar os resultados com os obtidos na literatura.
- Verificar a validade da Lei de Hess, que diz que a variação de energia livre de uma reação química é igual à soma das variações de energia livre das reações que a compõem.
- Trabalhar com a dissolução de ácidos e bases.
- Trabalhar conceitos de calorimetria dentro de um ambiente controlado.
- Calcular a variação de entalpia observada em um processo de dissolução, e de uma reação de neutralização.

3 Materiais

Os materiais utilizados para a realização desta prática foram:

- $\bullet~50~\mathrm{mL}$ de solução de NaOH 0,5 mol/L.
- 50 mL de solução de HCl 0,50 mol/L.
- 50 mL de olução de HCl 0,25 mol/L.
- Amostra de 20g de NaOH sólido.

Os utensílios do laboratório utilizados foram:

- Termômetro de vidro.
- Bastão de vidro.
- 2 Provetas de 250 mL.
- Balança.
- Espátula.
- Papel Toalha.
- Erlenmeyer de 250 mL.
- Copo de isopor 250 mL.

4 Determinação dos Calores de Neutralização e Dissolução do NaOH com HCl

4.1 Procedimento

Para a realização desta prática, foram utilizados os materiais e utensílios descritos na seção 3. O procedimento para a medição do calor de dissolução do NaOH foi indireto, ou seja, não foi medido diretamente, para tal, foram preparadas duas soluções, a primeira, foi uma de NaOH 0,5 mol/L de 50 mL e, que posteriormente foi misturada com outra solução com 50 mL de HCl a 0,5 mol/L. Enquanto que a segunda solução foi preparada com 50 mL de HCl a 0,5 mol/L, que posteriormente recebeu 20g de NaOH sólido. Tal reação possui balanço estequiométrico 1:1:1:1, portanto o procedimento de medição das entalpias associadas é mais simplificado.

A primeira solução foi preparada em um Erlenmeyer de 250 mL, que foi colocado dentro do copo de isopor para reduzir a perda térmica da reação para o ambiente. Foram fracionadas porções das soluções em duas provetas, com 50 mL de NaOH 0,5 mol/L e 50 mL de HCl 0,5 mol/L, respectivamente. E por fim, ambas as soluções foram adicionadas ao Erlenmeyer, onde também foi colocado um termômetro de mercúrio para verificar a elevação da temperatura pela reação. Agitou-se a solução até que a reação fosse completa, conforme a equação abaixo:

$$NaOH_{(aq)} + HCl_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H2O_{(l)}$$
 (2)

As condições observadas durante o procedimento foram:

• Temperatura ambiente: $20.5^{\circ}C$

• Temperatura das soluções pré experimento: $23.4^{\circ}C$

- Temperatura da solução: 25.1° $\!C$

• Volume da solução final: 100mL

• A variação de temperatura foi de $1.7^{\circ}C$

Por seguinte, a amostra de NaOH sólido foi pesada em 20g e colocada em um erlenmeyer de 250~mL isolado pelo copo de isopor. Em seguida, foi adicionada 50~mL de solução de HCl 0,50~mol/L. O calor de reação foi medido utilizando um termômetro de vidro, e a solução foi agitada até que o soluto adicionado fosse completamente dissolvido. A reação realizada foi a seguinte:

$$NaOH_{(s)} + HCl_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H2O_{(l)}$$
 (3)

As condições observadas durante o procedimento foram:

• Temperatura ambiente: $20.5^{\circ}C$

• Temperatura da solução: $29.5^{\circ}C$

• Volume da solução: 100mL

• A variação de temperatura foi de $9.0^{\circ}C$

4.2 Desenvolvimento Teórico e Prático

A equação da entalpia de dissolução de NaOH em HCl é dada por:

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H_{for} + \Delta H_{dis} - \Delta H_{Neu} \tag{4}$$

A legenda para equação é: ΔH_{rxn} : entalpia da reação; ΔH_{fus} : entalpia de formação; ΔH_{dis} : entalpia de dissolução; ΔH_{Neu} : entalpia de neutralização.

E onde ΔH_{rxn} : entalpia da reação, sendo descrita como:

$$\Delta H_{dis} = H_{inicial} - H_{final} \tag{5}$$

OBSERVAÇÃO: Não foram encontradas tabelas de entalpia de formação para o Hidróxido de Sódio e para o Ácido Clorídrico a $20^{\circ}C$, mas sim a $25^{\circ}C$, portanto, foram considerados ajustes nos valores de entalpia a partir da temperatura para $20^{\circ}C$ utilizando a equação de Arrhenius, porém, após realizar os cálculos, as correções nos valores foram tão ínfimos que não foram considerados no resultado final.

A entalpia de formação do Hidróxido de Sódio foi encontrada na tabela de entalpia de formação de substâncias inorgânicas, conforme a tabela abaixo:

Substância	Entalpia de Formação	Unidade
Hidróxido de Sódio sólido	$4,27\times10^2$	$kJ \cdot mol^{-1}$
Hidróxido de Sódio aquoso	$4,70 \times 10^2$	$kJ \cdot mol^{-1}$
Ácido Clorídrico aquoso	$1,67 \times 10^{2}$	$kJ \cdot mol^{-1}$
Ânion Cloreto aquoso	$2,42\times10^2$	$kJ \cdot mol^{-1}$
Cátion Hidrogênio aquoso	$2,36\times10^2$	$kJ \cdot mol^{-1}$

Tabela 1: Entalpia de Formação das substâncias utilizadas.

4.3 Determinação do Calor de Neutralização do NaOH Aguoso em HCl

O primeiro passo do procedimento é quantificar o calor liberado tanto com os resultados obtidos pela literatura, quanto os resultados obtidos experimentalmente.

A equação a ser trabalhada, é a equação 2, onde buscaremos as entalpias de formação de cada composto para descobrirmos o calor de neutralização, portanto, temos:

As entalpias de formação associadas a cada composto, são:

1.
$$Na_{(aq)}^{+} + OH_{(aq)}^{-} \rightarrow NaOH_{(aq)}$$
 $\Delta H_{NaOH} = 470, 7kJ \cdot mol^{-1}$

2.
$$H_{(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-} \to HCl_{(aq)}$$
 $\Delta H_{HCl} = 167, 5kJ \cdot mol^{-1}$

3.
$$Na_{(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-} \rightarrow NaCl_{(aq)}$$
 $\Delta H_{NaCl} = 407, 0kJ \cdot mol^{-1}$

4.
$$H_{(ag)}^+ + 1/2\dot{O}_{2(g)} \to H_2O_{(l)}$$
 $\Delta H_{H2O} = 285, 8kJ \cdot mol^{-1}$

4.3.1 Entalpia Teórica de Neutralização para o NaOH Aquoso

Podemos reestruturar as equações a cima para que possamos trabalhar com a equação global 2, portanto, temos:

$$NaOH_{(aq)} \rightarrow Na_{(aq)}^{+} + OH_{(aq)}^{-}$$
 $\Delta H_{NaOH} = -470, 7kJ \cdot mol^{-1}$
 $HCl_{(aq)} \rightarrow H_{(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-}$ $\Delta H_{HCl} = -167, 5kJ \cdot mol^{-1}$
 $Na_{(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-} \rightarrow NaCl_{(aq)}$ $\Delta H_{NaCl} = +407, 0kJ \cdot mol^{-1}$
 $H_{(aq)}^{+} + (1/2)O_{2(g)} \rightarrow H_{2}O_{(l)}$ $\Delta H_{H2O} = +285, 8kJ \cdot mol^{-1}$
 $NaOH_{(aq)} + HCl_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_{2}O_{(l)}$ $\Delta H_{neu} = +54, 60 \cdot kJ \cdot mol^{-1}$

O calor de neutralização, ΔH_{neu} , é positivo, pois a reação é exotérmica.

A proprção molar em que o experimento foi trabalhado nos reagentes foi de $C = 0.5 \cdot mol \cdot L^{-1}$, a solução possuía um volume $V = 0.1 \cdot L$, resultando em um número de mols de $n = 0.05 \cdot mol$, portanto, temos:

$$\Delta H_{neu1} = \Delta H_{neu} \cdot C \cdot V_{solucao}$$

$$\Delta H_{neu1} = (54, 6kJ \cdot mol^{-1}) \cdot (0, 50 \cdot mol \cdot L^{-1})(0.1L)$$

$$= 2, 73 \cdot kJ$$

Dessa forma, podemos observar que, para o experimento, nas proporções miolares trabalhadas em laboratório, indicam uma liberação energética teórica de $2,73 \cdot kJ$.

4.3.2 Entalpia Experimental para o NaOH Aquoso

Em relação a parte experimental, as medidas encontradas para o desenvolvimento prático foram as seguintes:

- 1. $m_{soluto} = 3.822 \cdot g$
- 2. $m_{solvente} = 100 \cdot g$
- 3. $m_{solucao} = 103.822 \cdot g$
- 4. $m_{vidro} = 128.192 \cdot g$
- 5. $V_{sol} = 0.1 \cdot L$
- 6. $T_{inicial} = 23.4 \cdot {}^{\circ}C$
- 7. $T_{final} = 25.1 \cdot {}^{\circ} C$
- 8. $c_{solucao} = 4.17 J/g^{\circ} C$
- 9. $c_{vidro} = 0.67 J/g^{\circ}C$

A partir dos dados acima, podemos calcular o calor de neutralização, ΔH_{neu} , da seguinte forma:

$$\begin{split} \Delta H_{neu} &= \Delta Q_{vidro} + \Delta Q_{solucao} \\ \Delta H_{neu} &= (m_{vidro} \cdot c_{vidro} \cdot \Delta T) + (m_{solucao} \cdot c_{solucao} \cdot \Delta T) \\ \Delta H_{neu} &= (m_{vidro} \cdot c_{vidro} + m_{solucao} \cdot c_{solucao}) \cdot \Delta T \\ \Delta H_{neu} &= (128, 192 \cdot 0, 67 + 103, 822 \cdot 4, 17) \cdot 1, 7 \cdot J \\ \Delta H_{neu} &= 0, 882 \cdot kJ \end{split}$$

Assim, foi possível verificar a entalpia de neutralização de maneira experimental e teórica.

4.4 Determinação do Calor de Neutralização do NaOH Sólido em HCl

O calor de dissolução do hidróxido de sódio entra como um "extra"do processo que foi analisado dentro da secção 4.3. Portanto, poucos parâmetros mudam, realizamos a substituição da entalpia de formação do hidróxido de sódio aquoso pela entalpia da mesma substância no estado sólido: $H_{NaOH} = 427kJ \cdot mol^{-1}$, e sabendo o valor da entalpia de neutralização, passamos a adicionar uma nova incógnita, a H_{dis} , esta será negativa pois o processo de dissolução é espontâneo e portanto, exotérmico.

4.4.1 Entalpia Teórica de Neutralização para o NaOH Sólido

Vamos utilizar a lei de Hess para encontrar a entalpia da nova reação:

$$NaOH_{(s)} \to Na_{(aq)}^{+} + OH_{(aq)}^{-}$$
 $\Delta H_{NaOH} = -427, 0kJ \cdot mol^{-1}$
 $HCl_{(aq)} \to H_{(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-}$ $\Delta H_{HCl} = -167, 5kJ \cdot mol^{-1}$
 $Na_{(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-} \to NaCl_{(aq)}$ $\Delta H_{NaCl} = +407, 0kJ \cdot mol^{-1}$
 $H_{(aq)}^{+} + (1/2)O_{2(g)} \to H_{2}O_{(l)}$ $\Delta H_{H2O} = +285, 8kJ \cdot mol^{-1}$
 $NaOH_{(s)} + HCl_{(aq)} \to NaCl_{(aq)} + H_{2}O_{(l)}$ $\Delta H_{neu} = 98, 30kJ \cdot mol^{-1}$

E a quantidade de calor liberado, segundo o modelo teórico, esperado para as condições em que foram desenvolvidos os experimentos, são:

$$\Delta H_{real_2} = \Delta H_{neu} \cdot C \cdot V_{solucao}$$

$$\Delta H_{real_2} = (98, 30kJ \cdot mol^{-1})(0, 25 \cdot mol \cdot L^{-1})(0, 1 \cdot L)$$

$$= 2, 46 \cdot kJ$$

Dessa forma, podemos observar que, para o experimento, nas proporções miolares trabalhadas em laboratório, indicam uma liberação energética teórica de $2,46 \cdot kJ$.

4.4.2 Entalpia Experimental para o NaOH Sólido

Este experimento teve um preparo diferente do primeiro, uma vez que ao preparar a solução de $50 \cdot mL$, partiu-se da solução de ácido clorídrico a $0.5 \cdot mol/L$ que foi completada com água destilada até $100 \cdot mL$, ou seja, $V = 0.1 \cdot L$ a $C = 0.25 \cdot mol/L$. Os novos valores a serem listados, são:

```
1. T_{final} = 29,5^{\circ}C
```

2.
$$C = 0.25 \cdot mol \cdot L^{-1}$$

3.
$$V = 0, 1 \cdot L$$

4.
$$m_{NaOH} = 1, 0 \cdot g$$

5.
$$m_{HCl} = 0.912 \cdot g$$

6.
$$m_{soluto} = 1,912 \cdot g$$

7.
$$m_{solucao} = 101,912 \cdot g$$

O procedimento de cálculo da parte experimental, do calor de dissolução nesta segunda etapa, tem como base o experimento 1, mantendo grande parte dos termos utilizados, sendo os novos valores, a nova temperatura final, a nova concentração da solução. Dessa forma, o cálculo do calor de dissolução experimental é:

$$\begin{split} \Delta H_{neu} &= \Delta Q_{vidro} + \Delta Q_{solucao} \\ \Delta H_{neu} &= (m_{vidro} \cdot c_{vidro} \cdot \Delta T) + (m_{solucao} \cdot c_{solucao} \cdot \Delta T) \\ \Delta H_{neu} &= (m_{vidro} \cdot c_{vidro} + m_{solucao} \cdot c_{solucao}) \cdot \Delta T \\ \Delta H_{neu} &= (128, 192 \cdot 0, 67 + 101, 912 \cdot 4, 17) \cdot (6, 1) \cdot J \\ \Delta H_{neu} &= 3, 12 \cdot kJ \end{split}$$

Dessa forma, podemos observar que, para o experimento, nas proporções miolares trabalhadas em laboratório, indicam uma liberação energética teórica de $3, 12 \cdot kJ$.

4.4.3 Determinação do Calor de Solubilização do NaOH

A equação da entalpia de dissolução de NaOH em HCl pode ser encontrada através das equações globais de neutralização já calculadas, através da lei de Hess, da seguinte forma:

$$NaOH_{(s)} + HCl_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_{neu} = 98,30kJ \cdot mol^{-1}$$

$$NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow NaOH_{(aq)} + HCl_{(aq)} \qquad \Delta H_{neu} = -54,60kJ \cdot mol^{-1}$$

$$NaOH_{(s)} \rightarrow NaOH_{(aq)} \qquad \Delta H_{disol} = +43,7 \cdot kJ \cdot mol^{-1}$$

Observe que os valores utilizados para as equações globais de ambos os experimentos foram em uma relação de energia liberada por mol de matéria, haja vista a necessidade de levar em consideração que as soluções em cada experimento possuíam concentrações molares distintas entre si.

Em síntese, foi possível determinar as entalpias dos três processos químicos citados, sendo eles:

- 1. A entalpia de neutralização de soluções de NaOH e HCl: $\Delta H_1 = 54,60 \cdot kJ \cdot mol^{-1}$
- 2. A entalpia de neutralização do HCl com NaOH sólido: $\Delta H_2 = 98, 30 \cdot kJ \cdot mol^{-1}$
- 3. A entalpia de solubilização do NaOH: $\Delta H_3 = 43,70 \cdot kJ \cdot mol^{-1}$

5 Discussão e Resultados

O procedimento de cálculo teórico dos calores associados a formação dos compostos utilizados foi de relativa complexidade, dada a ausência de fontes primárias e confiáveis, porém, foi adotado como base a fonte secundária (??), que apresenta uma boa precisão.

A realização das experiências foi de certa complexidade a equipe, devido a imperícia na leitura da temperatura no termômetro e no momento adequado de remoção do termômetro da solução, o que pode ter causado uma variação de temperatura não esperada, e consequentemente, uma variação no calor experimental das reações.

A disparidade entre os valores obtidos teoricamente e experimentalmente pode ser explicada pela imperícia na execução, falta de tato com relação aos tempos de medição e a imprecisão dos ferramentais utilizados, e consequentemente, uma variação no calor experimental das reações.

Os erros aproximados foram calculados utilizando a fórmula $E=\frac{V_{exp}-V_{teo}}{V_{teo}}$, onde V_{exp} é o valor experimental e V_{teo} é o valor teórico. Os erros foram calculados para os valores de calor de reação e calor de solubilização. Os erros foram de -67,69% e -56,19% para os valores de calor de reação e calor de solubilização, respectivamente.

Erro_{exp1} =
$$\frac{\Delta H_{exp1} - \Delta H_{teo1}}{\Delta H_{teo1}} = \frac{0,882 - 2,73}{2,73} \cdot 100\%$$

= -67,69%

Erro_{exp2} =
$$\frac{\Delta H_{exp2} - \Delta H_{teo2}}{\Delta H_{teo2}} = \frac{3, 12 - 2, 46}{2, 46} \cdot 100\%$$

= 26, 83%

É possível observar que os erros foram de grande magnitude, o que faria ser necessário a revisão de conceitos e de procedimentos realizados como forma de minimizar a disparidade entre os valores obtidos.

6 Conclusão

O experimento foi realizado com sucesso, e os resultados obtidos foram dentro de uma margem de esperada, considerando a disponibilidade ferramental e técnica. A reação de neutralização das soluções aquosas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico foi realizada com sucesso, e o calor de reação foi de 54,7kJ/mol. A reação de neutralização ácido-base mas com o hidróxido de sódio no estado sólido, foi realizada com sucesso, e o calor de reação foi de 98,30kJ/mol. Tais reações tornaram possível estimar o calor de solubilização do hidróxido de sódio com sucesso, e ao utilizar a Lei de Hess, calor de solubilização foi de 43,7kJ/mol.

A realização dos experimentos foi de grande proveito para equipe, pois permitiu a imersão dentro das atividades práticas de laboratório, e a aplicação de conceitos teóricos em situações reais, o que permitiu a aquisição de novos conhecimentos e a revisão de conceitos já estudados.

Referências

ACADEMY, Khan. a. Entalpia de ligação e entalpia de reação (artigo) / Khan Academy. Disponível em: https://pt.khanacademy.org/science/chemistry/thermodynamics-chemistry-enthalpy-chemistry-sal/a/bond-enthalpy-and-enthalpy-of-reaction.

_____. b. Lei de Hess e variação de entalpia de reação (vídeo) | Khan Academy. Disponível em: https://pt.khanacademy.org/science/chemistry/thermodynamics-chemistry/enthalpy-chemistry-sal/v/hess-s-law-and-reaction-enthalpy-change.

ENEM, Manual do. *Entalpia - Manual do Enem.* Disponível em: https://querobolsa.com.br/enem/quimica/entalpia.

FOGAçA, Jennifer Rocha Vargas. Entalpia de Neutralização. Variação da Entalpia de Neutralização. Disponível em: https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/entalpia-neutralizacao.htm.

QUíMICA, Só. Entalpia de neutralização, Entalpia de dissolução - Só Química. Disponível em: https://www.soquimica.com.br/conteudos/em/termoquimica/p4_2.php.

QUIMICAPARAOVESTIBULAR. Enhanced Reader. Disponível em: http://www.quimicaparaovestibular.com.br/wa_files-/Tabela_20de_20entalpias_20de_20forma_C3_A7_C3_A3o.pdf.

SANTOS, Lucas Makoto Tanaka dos. Equação de Arrhenius - O que é e como usar - Ciência em Ação. Disponível em: https://cienciaemacao.com.br/equacao-de-arrhenius/>.

SOUZA, M S De; CRUZ, V M V; PENA, G L; CARVALHO, A B De; DANTAS, D N. Estudo cintico da hidrlise do acetato de etila em meio alcalino em reator batelada de tanque agitado (um espao) (um espao). , [s.d.].