

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.

$$2H_2SO_4(aq) \longrightarrow 2H_2O(l) + SO_2(g)$$

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 H^+ , e as bases são compostos que liberam íons 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 Reação ΔH_1 e Dissolução ΔH_2 na neutralização de 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 posteriomente 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:

$$NaOH(aq) + HCl(aq) - NaCl(aq) + H2O(l)$$
(1)

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 (a confirmar)
- Volume da solução final: 100mL
- A variação de temperatura foi de 5.1°C (a confirmar)

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:

$$NaOH(s) + HCl(aq) - NaCl(aq) + H2O(l)$$
 (2)

As condições observadas durante o procedimento foram:

- Temperatura ambiente: 20°C (a confirmar)
- Temperatura da solução: 29.5°C ((a confirmar)
- Volume da solução: 50mL
- A variação de temperatura foi de 9.5°C (a confirmar)

A temperatura inicial foi de $20,0^{\circ}C$ e a temperatura final foi de $29,3^{\circ}C$. A variação de temperatura foi de $9,3^{\circ}C$.

4.2 Cálculos

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

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H_{for} + \Delta H_{dis} - \Delta H_{Neu} \tag{3}$$

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:

$$\Delta H_{dis} = H_{inicial} - H_{final} \tag{4}$$

OBSERVAÇÃO: Não foram encontradas tabelas de entalpia de formação para o Hidróxido de Sódio e para o Ácido Cloridrico 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 infimos 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	$4,70\times10^2$	$kJ \cdot mol^{-1}$
Hidróxido de Sódio aquoso	$4,27 \times 10^2$	$kJ \cdot mol^{-1}$
Ácido Clorídrico gasoso	$9,25 \times 10^{1}$	$kJ\cdot mol^{-1}$
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.

4.2.1 Determinação do Calor de Neutralização ΔH_{neu} do NaOH 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 1, 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.
$$Na_{(aq)}^{+} + OH_{(aq)}^{-} \rightarrow NaOH_{(aq)}$$
 $\Delta H_{NaOH} = 427,7kJ \cdot mol^{-1}$

2.
$$H_{(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^- \to HCl_{(aq)}$$
 $\Delta H_{HCl} = 92, 5kJ \cdot mol^{-1}$

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

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

Podemos reestruturar as equações a cima para que possamos trabalhar com a equação global 1, portanto, temos:

$$NaOH_{(aq)} \to Na_{(aq)}^{+} + OH_{(aq)}^{-}$$
 $\Delta H_{NaOH} = -427,7kJ \cdot mol^{-1}$
 $HCl_{(aq)} \to H_{(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-}$ $\Delta H_{HCl} = -92,5kJ \cdot mol^{-1}$
 $Na_{(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-} \to NaCl_{(aq)}$ $\Delta H_{NaCl} = +407,0kJ \cdot mol^{-1}$
 $H_{(aq)}^{+} + (1/2)O_{2(g)} \to H_{2}O_{(l)}$ $\Delta H_{H2O} = +285,8kJ \cdot mol^{-1}$
 $NaOH_{(aq)} + HCl_{(aq)} \to NaCl_{(aq)} + H_{2}O_{(l)}$ $\Delta H_{neu} = 172,60kJ \cdot mol^{-1}$

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 valor $V=0.1 \cdot L$ resultando em um número de mols de $n=0.05 \cdot mol$, portanto, temos:

$$\Delta H_{real} = \Delta H_{neu} \cdot C \cdot V_{sol}$$

$$\Delta H_{real} = (172, 6kJ \cdot mol^{-1}) \cdot (0, 50mol \cdot L^{-1})(0.1L)$$

$$= 8.63kJ$$

Em relação a parte experimental, os valores utilizados foram os 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.
$$T_{inicial} = 23 \cdot {}^{\circ} C$$

7.
$$T_{final} = 25.5 \cdot {}^{\circ}C$$

8.
$$c_{solução} = 4.17 J/g^{\circ} C$$

9.
$$c_{vidro} = 0.67 J/q^{\circ} C$$

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

$$\begin{split} \Delta H_{neu} &= \Delta Q_{vidro} + \Delta Q_{solucao} \\ \Delta H_{neu} &= (m_{vidro} \cdot c_{vidro} \cdot \Delta T) + (m_{solucao} \cdot c_{solucao} \cdot \Delta T) \\ \Delta H_{neu} &= (m_{vidro} \cdot c_{vidro} + m_{solucao} \cdot c_{solucao}) \cdot \Delta T \\ \Delta H_{neu} &= (128.192 \cdot 0.67 + 103.822 \cdot 4.17) \cdot 2.5 \cdot J \\ \Delta H_{neu} &= 1.297 \cdot kJ \end{split}$$

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

4.2.2 Determinação do Calor de Dissolução ΔH_{dis} do NaOH em HCl

O calor de dissolução do hidróxido de sódio entra como um "extra"do processo que foi analisado dentro da secção 4.2.1. Portanto, poucos parâmetros mudam, realizamos a substituição da entalpia de formação do hidróxido de sódio aquoso pela entalpia da mesma substância no estado sólido: $H_{NaOH} = 470kJ \cdot mol^{-1}$, 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.

Portanto, vamos utilizar a lei de Hess para encontrar a entalpia da nova reação:

$$NaOH_{(s)} \to Na_{(aq)}^{+} + OH_{(aq)}^{-}$$
 $\Delta H_{NaOH} = -470, 7kJ \cdot mol^{-1}$ $HCl_{(aq)} \to H_{(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-}$ $\Delta H_{HCl} = -92, 5kJ \cdot mol^{-1}$ $Na_{(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-} - > NaCl_{(aq)}$ $\Delta H_{NaCl} = +407, 0kJ \cdot mol^{-1}$ $H_{(aq)}^{+} + (1/2)O_{2(g)} \to H_{2}O_{(l)}$ $\Delta H_{H2O} = +285, 8kJ \cdot mol^{-1}$ $NaOH_{(s)} + HCl_{(aq)} \to NaCl_{(aq)} + H_{2}O_{(l)}$ $\Delta H_{neu} = 129, 60kJ \cdot mol^{-1}$

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:

Agora, vamos calcular o calor de dissolução experimentalmente, para isso, vamos utilizar a mesma massa de soluto e solvente, e a mesma temperatura inicial, o que vai mudar é a temperatura final, que passa a ser $T = 29.5^{\circ}C$, e vamos calcular o calor de dissolução da seguinte forma:

$$NaOH_{(s)} + HCl_{(aq)} \to NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$
 $\Delta H_{neu} = 129,60kJ \cdot mol^{-1}$ $NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \to NaOH_{(aq)} + HCl_{(aq)}$ $\Delta H_{neu} = -172,60kJ \cdot mol^{-1}$ $NaOH_{(s)} \to NaOH_{(aq)}$ $\Delta H_{disol} = -43.0 \cdot kJ \cdot mol^{-1}$

$$\begin{split} \Delta H_{dis} &= \Delta Q_{vidro} + \Delta Q_{solucao} \\ \Delta H_{dis} &= (m_{vidro} \cdot c_{vidro} \cdot \Delta T) + (m_{solucao} \cdot c_{solucao} \cdot \Delta T) \\ \Delta H_{dis} &= (128.192 \cdot g \cdot 0.67 \cdot J/g^{\circ}C \cdot (29.5 - 23)^{\circ}C) + (103.822 \cdot g \cdot 4.17 \cdot J/g^{\circ}C \cdot (29.5 - 23)^{\circ}C) \\ \Delta H_{dis} &= (128.192 \cdot 0.67 + 103.822 \cdot 4.17) \cdot 6.5 \cdot J \\ \Delta H_{dis} &= 281.97 \cdot kJ \end{split}$$

Realizando a correção para o valor de concentração de mol e volume utilizado, temos:

$$\Delta H_{real} = \Delta H_{neu} \cdot n \cdot V_{sol}$$

$$\Delta H_{real} = 259, 9 \cdot kJ \cdot mol^{-1} \cdot 0, 10 \cdot mol \cdot L^{-1}0.05 \cdot L$$

$$= 1.299 \cdot kJ$$

Referências

Mudança de estilo após este ponto com o comando \citeoption{abnt-show-options=list}. Opção selecionada abnt-show-options=list.

Mudança de estilo após este ponto com o comando \citeoption{abnt-substyle=none}.

Mudança de estilo após este ponto com o comando \citeoption{abnt-substyle=UFLA} . Opção selecionada abnt-and-type=&. Opção selecionada abnt-etal-cite=2. Opção selecionada abnt-etal-list=0.

Mudança de estilo após este ponto com o comando \citeoption{abnt-substyle=COPPE} . Opção selecionada abnt-title-command=yes.

Mudança de estilo após este ponto com o comando \citeoption{abnt-thesis-year=final} . Opção selecionada abnt-thesis-year=final.

Mudança de estilo após este ponto com o comando \citeoption{abnt-thesis-year=title} . Opção selecionada abnt-thesis-year=title.

Mudança de estilo após este ponto com o comando \citeoption{abnt-title-command=no}. Opção selecionada abnt-title-command=no.

Mudança de estilo após este ponto com o comando \citeoption{abnt-title-command=yes} . Opção selecionada abnt-title-command=yes.

Mudança de estilo após este ponto com o comando \citeoption{abnt-url-package=hyperref} . Opção selecionada abnt-url-package=hyperref.

Mudança de estilo após este ponto com o comando \citeoption{iso-690-1987} . Opção selecionada abnt-cite-style=(Author, YEAR). Opção selecionada iso-abbreviation=standard. Opção selecionada iso-author-punctuation=void.

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.].