

OBJETIVO

Obter uma noção sobre efeitos térmicos que acompanham processos químicos: reações exotérmicas e endotérmicas.

INTRODUÇÃO

Geralmente, processos de mudanças de estado físico e reações químicas ocorrem acompanhados por mudanças de energia. Processos e reações espontâneos são aqueles que fornecem energia. Uma parte dessa energia se manifesta em forma de efeitos térmicos (variação de temperatura). Lembre-se que as mais importantes fontes de energia consumida no lar, nas indústrias e na locomoção correspondem ao calor produzido pela queima de combustíveis convencionais, como lenha, carvão, petróleo e derivados, gás natural, etc.

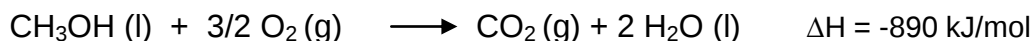
Processos que produzem calor são chamados **exotérmicos** e processos que consomem calor são chamados **endotérmicos**. A maioria das reações químicas espontâneas é exotérmica.

Alguns exemplos de processos exotérmicos e endotérmicos:

- O derretimento de gelo (mudança de estado físico sólido → líquido) consome calor, portanto é um processo endotérmico.
- A evaporação de água (mudança de estado físico líquido → gás) consome calor, portanto é um processo endotérmico.
- A condensação de vapor de água (mudança de estado físico gás → líquido) fornece calor, portanto é um processo exotérmico.
- A combustão de metano (reação química com oxigênio) produz calor, portanto é uma reação exotérmica.
- A detonação de nitroglicerina (reação química de combustão interna) produz calor, portanto é uma reação exotérmica.
- A síntese de amoníaco (reação química entre nitrogênio e hidrogênio) ocorre com liberação de calor, portanto é uma reação exotérmica: $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H = -46,1 \text{ kJ/mol}$.

A quantidade de calor liberada ou consumida por um processo de transformação física ou química é denominada entalpia do processo ou ΔH . O símbolo Δ (delta) indica que a grandeza é deduzida pela diferença entre dois outros valores: a entalpia do estado inicial e a entalpia do estado final.

Em um processo endotérmico a entalpia do sistema cresce (calor é absorvido do ambiente), portanto ΔH é positivo. Convenientemente, a variação de entalpia em reações químicas ΔH é expressa em unidades de quantidade de calor por mol de substância transformada, ou kJ/mol. Na seguinte reação de combustão do metanol, a entalpia de combustão do metanol é igual a -890 kJ/mol.



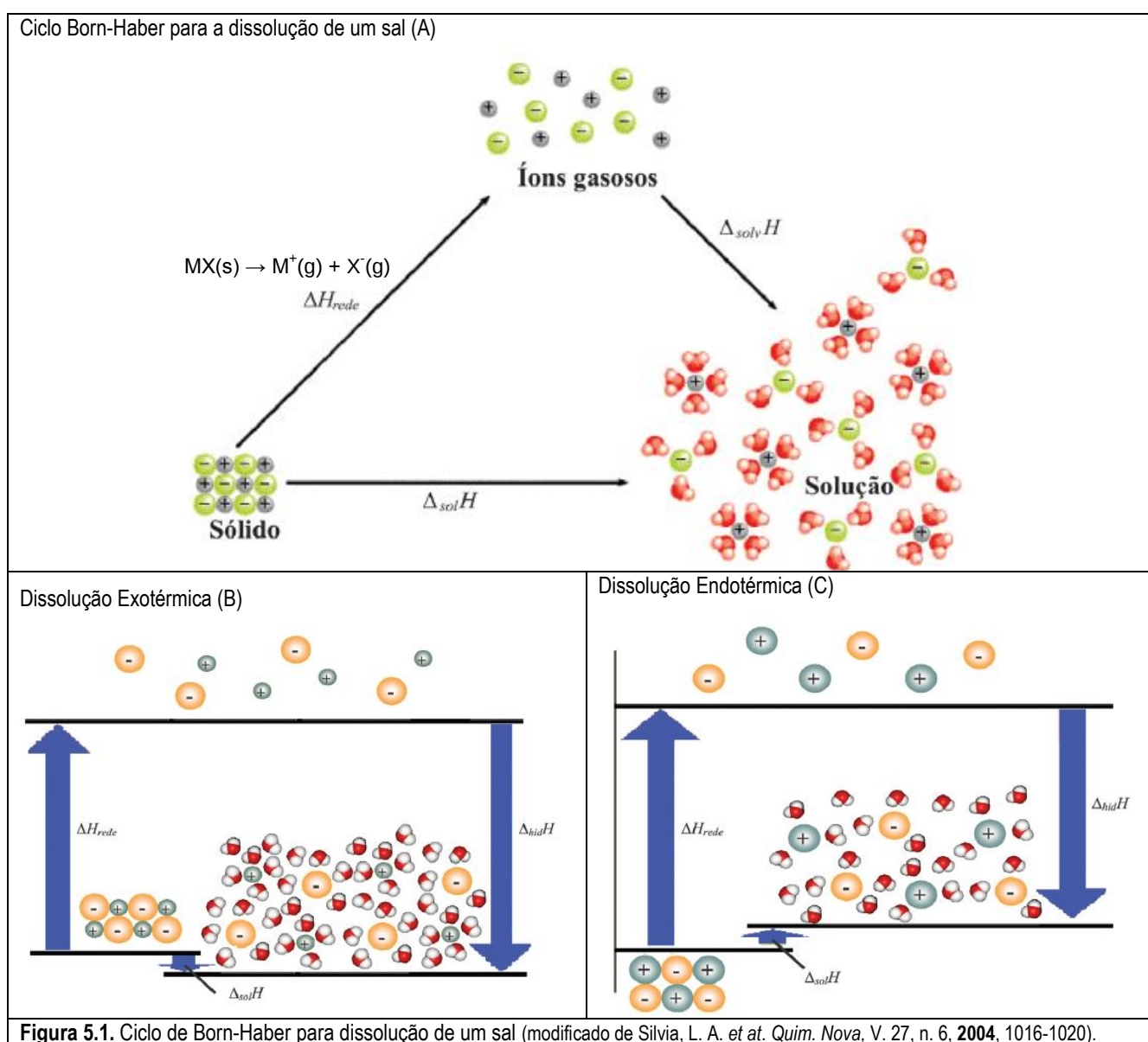
Observe que, pela estequiometria dessa reação, para cada mol de metanol transformado, são consumidos 3/2 mols de oxigênio e são formados um mol de gás carbônico e dois mols de água.

Veja como ocorre o processo de dissolução de sais em água por meio do esquema da **Figura 5.1**. Para que um composto iônico se dissolva em um dado solvente, a atração eletrostática entre os íons no retículo deve ser superada e as interações solvente-solvente devem ser perturbadas, modificando sua estrutura nas proximidades desses íons. Portanto, a capacidade de dissolução de um sal é bastante influenciada pela chamada entalpia de dissolução, isto é, o calor envolvido na dissolução de uma substância em um dado solvente à pressão constante.

Dessa forma, na Figura 5.1, tem-se, em (A), um ciclo de Born-Haber para a dissolução de sais, em que a entalpia de dissolução pode ser determinada pelo balanço energético das etapas teóricas envolvidas na formação da solução. A entalpia de rede (ΔH_{rede}) é um processo energeticamente desfavorável, que

considera a separação “infinita” dos íons do retículo cristalino, ou seja, trata-se da entalpia de reação para a formação de um gás de íons a partir de um sólido cristalino. Já a entalpia de solvatação ($\Delta_{\text{solv}}H$) é um processo energeticamente favorável, mas nem sempre é suficiente para superar as forças atrativas entre os íons no cristal.

Assim, em um processo de dissolução exotérmica (Figura 5.1-B), a energia de rede é superada pela entalpia de solvatação e as interações soluto-soluto (íon-íon) e solvente-solvente (dipolo-dipolo) são menos intensas que o somatório das interações soluto-solvente (íon-dipolo). Portanto, a entalpia de dissolução será negativa ($\Delta_{\text{sol}}H < 0$) e, macroscopicamente, registra-se um aumento de temperatura. Além disso, processos dessa natureza tendem a ser espontâneos ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$), a depender da entropia (ΔS) do sistema. Já em uma dissolução endotérmica (Figura 5.1-C), a dissolução do composto iônico em água será positiva ($\Delta_{\text{sol}}H > 0$), pois somente a energia de solvatação não será suficiente para superar as forças atrativas entre os íons. Quando isso ocorre, torna-se necessário realizar trabalho (W) para separá-los, gastando a energia do próprio sistema e, por isso, pode ser verificada uma diminuição da temperatura. Se o valor de $\Delta_{\text{sol}}H$ for muito positivo e a entropia do sistema (ΔS) não compensá-lo ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0$), o composto iônico será insolúvel.



LEITURA RECOMENDADA

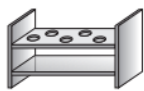
Textos de química geral: termoquímica, processos exotérmicos e endotérmicos.

Experimento retirado e modificado da referência: Bessler, K. E.; Neder, A. V. F. *Química Em Tubos de Ensaio – Uma Abordagem para Principiantes*. 1ª edição, Edgard Blucher; 2004.

PARTE EXPERIMENTAL

Nos diversos experimentos deste roteiro observamos os efeitos térmicos de diversas reações em soluções aquosas através das variações de temperatura, utilizando o termômetro. Nas condições experimentais indicadas, variações de temperatura inferiores a 1 °C são insignificantes e devem ser desprezadas.

Materiais comuns para todas as partes da prática:

- Tubos de ensaio 
- Estante para tubos de ensaio 
- Termômetro 
- Proveta de 5 mL e 10 mL



Atenção! Termômetros devem ser tratados com o devido cuidado, para evitar sua quebra. Para isso, não os utilize para agitar e dissolver as misturas. Em caso da eventual quebra de um termômetro, devem ser tomadas providências para recolher o mercúrio (consulte o professor ou o técnico), a fim de evitar a contaminação do laboratório com vapores tóxicos de mercúrio.

Parte 1: Entalpia de Solubilização ou Hidratação de Substâncias Sólidas

Reagentes específicos (sólidos disponíveis ao lado das balanças)

- | | | |
|--|---|--|
| • cloreto de sódio NaCl | • nitrato de potássio KNO ₃ | • carbonato de sódio hidratado (Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O) |
| • cloreto de potássio KCl | • nitrato de amônio NH ₄ NO ₃ | |
| • cloreto de amônio NH ₄ Cl | • carbonato de sódio anidro Na ₂ CO ₃ | |
| • cloreto de cálcio anidro CaCl ₂ | | |
| • nitrato de sódio NaNO ₃ | | |

PROCEDIMENTO

1. O professor deve indicar a série de sais com a qual cada grupo irá trabalhar.
2. Coloque 10 mL de água destilada em um tubo de ensaio. Cuidado para não aquecer a água do tubo com o calor emanado das mãos!
3. Insira um termômetro e anote a temperatura da água (T_i).
4. Calcule a quantidade de massa de sal a ser adicionada ao tubo, de forma que todos os tubos contenham 0,01 mol do sal. Lembre-se que a quantidade de matéria (*n*, em mol) é dada por:

$$n = \frac{m}{MM} \text{ . Onde "m" é a massa do sal a ser pesada e "MM" é a massa molar do composto.}$$

5. Pese, na balança, a quantidade de massa de sal calculada anteriormente.
6. Retire o termômetro e acrescente a massa do sal pesada no tubo de ensaio.
7. Dissolva agitando rapidamente o tubo.
8. Insira rapidamente outra vez o termômetro e observe a mudança de temperatura (T_f). Anote a temperatura final (T_f) quando a temperatura parar de subir ou de abaixar, ficando praticamente constante.
9. Repita o mesmo procedimento com as outras substâncias indicadas pelo professor.
10. Junte, com outros colegas, os dados colhidos para os outros sais e complete a tabela da página 41, analisando a variação de temperatura obtida de acordo com determinado tipo de ânion, cátion, ou de acordo com o grau de hidratação da substância estudada.



DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS: Os resíduos dos sais em solução aquosa devem ser descartados em recipiente indicado na área de RESÍDUOS do laboratório.

Substância	Massa pesada (g)	$\Delta T (T_f - T_i)$	Observações (processo endotérmico ou exotérmico; resfriamento ou aquecimento do tubo).
NaCl			
KCl			
NH ₄ Cl			
CaCl ₂			
NaNO ₃			
KNO ₃			
NH ₄ NO ₃			
Na ₂ CO ₃ anidro			
Na ₂ CO ₃ hidratado			

Parte 2: Entalpia de Reações Químicas: reações de neutralização

Reagentes específicos

- Ácido Clorídrico (HCl) 1,0 mol/L (preparado no Experimento 2)
- Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) 1,0 mol/L
- Ácido Nítrico (HNO₃) 1,0 mol/L
- Hidróxido de Sódio (NaOH) 1,0 mol/L

PROCEDIMENTO

- Com o auxílio da proveta, coloque 3,0 mL da solução HCl 1,0 mol/L em um tubo de ensaio.
- Insira um termômetro e anote a temperatura do líquido.
- Adicione 3,0 mL da solução de NaOH 1,0 mol/L, agite e anote a temperatura da mistura.
- Repita o mesmo procedimento para os dois outros ácidos.

Reação	$\Delta T (T_f - T_i)$	Observações (processo endotérmico ou exotérmico; resfriamento ou aquecimento do tubo).
HCl (aq) + NaOH (aq)		
HNO ₃ (aq) + NaOH (aq)		
H ₂ SO ₄ (aq) + NaOH (aq)		



DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS: Os resíduos podem ser descartados na pia, pois já estão neutralizados.

Parte 3: Entalpia de Reações Heterogêneas: reação do Alumínio com NaOH

Reagentes específicos

- Lâmina de alumínio (“papel alumínio”)
- Hidróxido de Sódio (NaOH) 10% (m/v)

PROCEDIMENTO

- Meça, na proveta, 5 mL da solução de hidróxido de sódio 10% e coloque-a em um tubo de ensaio.
- Insira um termômetro e anote a temperatura do líquido.
- Adicione um pedaço (cerca de 0,10 g) de “papel de alumínio”, amassado em forma de uma bolinha.
- Registre a variação da temperatura a cada minuto durante 10 a 15 minutos.
- Observe as mudanças químicas.



Se a reação se tornar muito violenta, retire o termômetro e dilua o conteúdo do tubo com bastante água.



DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS: Devem ser colocados em recipiente designado pelo técnico.

RELATÓRIO – EXPERIMENTO 5

ESTUDO DE TERMOQUÍMICA

EQUIPE

Nome _____ Matrícula _____
 Nome _____ Matrícula _____

Entalpia de solubilização de substâncias sólidas:

Substância	$\Delta T (T_f - T_i)$	Processo Endotérmico ou Exotérmico?
NaCl		
KCl		
NH ₄ Cl		
CaCl ₂		
NaNO ₃		
KNO ₃		
NH ₄ NO ₃		
Na ₂ CO ₃ anidro		
Na ₂ CO ₃ hidratado		

1. De acordo com a tabela que você preencheu ao longo do experimento, discuta a variação de temperatura observada nas séries: cloretos (NaCl, KCl e NH₄Cl) e nitratos (NaNO₃, KNO₃ e NH₄NO₃).

2. Coloque os cátions K⁺, Na⁺ e NH₄⁺ em ordem crescente de sua entalpia de solubilização:

3. Compare a diferença entre o calor de solubilização de um sal anidro e o correspondente sal hidratado (por exemplo, carbonato de sódio anidro e hidratado) e procure uma justificativa.

Entalpia de reações químicas: reações de neutralização

Reação	$\Delta T (T_f - T_i)$	Observações (processo endotérmico ou exotérmico; resfriamento ou aquecimento do tubo).
HCl + NaOH		
HNO ₃ + NaOH		
H ₂ SO ₄ + NaOH		

4. A reação de neutralização é um processo endotérmico ou exotérmico? Por quê? Apresente, também, as equações completas de neutralização (nas formas iônicas) para cada uma das reações realizadas.

Entalpia de reações heterogêneas: reação do Alumínio com NaOH

5. Apresente a equação química balanceada da reação do alumínio com a base hidróxido de sódio.

6. Apresente a variação de temperatura em função do tempo na forma de um gráfico:

