



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ROTEIRO DE AULAS DA DISCIPLINA CQ 050
FÍSICO-QUÍMICA EXPERIMENTAL I**

Prof^a. Regina Maria Queiroz de Mello

Curitiba - PR

Estrutura dos Relatórios (um por bancada)

Cada relatório poderá ser entregue digitado ou manuscrito ou ainda, uma mescla de digitado com manuscrito. Os seguintes itens deverão estar presentes:

1 - Capa: **valor: 1,0 ponto**

Deve conter: (i) nome da disciplina; (ii) título do experimento; (iii) data de **realização** do experimento; (iv) o número da bancada e (v) o nome dos alunos do grupo.

2 – Introdução: **valor: 1,0 ponto**

A introdução deve ser breve e situar o tema do experimento. **Não deve ser copiada da apostila.** Deve abordar conceitos pertinentes ao experimento e vir de fonte confiável da literatura. Livros de Química Geral não são indicados por abordarem os assuntos de forma muito superficial. Consulte as normas ABNT para fazer a chamada numérica ou nominal das referências.

3 – Objetivo: **valor: 0,5 ponto**

Citar o objetivo do experimento

4 – Procedimento experimental: **valor: 1,0 ponto**

Faça uma descrição **resumida** do procedimento experimental descrito na apostila. Descreva **com detalhes** as modificações que não constam na apostila.

5 – Resultados e discussão: **valor: 5,0 pontos**

Apresente os resultados obtidos de forma clara e completa. Para isso, use tabelas, gráficos, etc. Apesar de ser redundante apresentar tabela e gráfico num trabalho, no relatório isso é necessário para que a correção dos cálculos e conversões possa ser feita. Por exemplo: A pressão atmosférica no dia do experimento era de 690,0 mmHg (91992,43 Pa). Use excesso de algarismos significativos durante os cálculos. Faça a aproximação apenas no resultado final. Faça uma análise crítica dos resultados e compare, sempre que possível, com dados da literatura. A seguir, calcule o erro relativo do experimento:

$$\%ER = \left(\frac{\text{valor obtido} - \text{valor verdadeiro}}{\text{valor verdadeiro}} \right) \times 100\%$$

Os títulos das tabelas devem ser colocados acima das mesmas mas a legenda das figuras deve ser colocada abaixo das mesmas.

6 – Conclusão: **valor: 0,5 ponto**

Apresente de forma sucinta os principais resultados obtidos juntamente com uma avaliação crítica do experimento.

7 – Referências bibliográficas: **valor: 1,0 ponto**

Devem ser provenientes de fontes confiáveis de informação e devem estar numeradas ou em ordem alfabética de autores, conforme as normas da ABNT. Toda referência listada nesse item deve estar citada no texto e vice-versa.

IMPORTANTE! O atraso na entrega do relatório acarreta um desconto de 20% no seu valor.

INTRODUÇÃO AO CURSO

Durante o curso, serão exigidos os conhecimentos adquiridos com relação à equação da reta, método dos mínimos quadrados, confecção de gráficos em papel milimetrado e uso de algarismos significativos. Quando for apresentar um gráfico, não se esqueça de usar o eixo x (abscissas) para as variáveis independentes e o eixo y (ordenadas) para as variáveis dependentes.

Os conceitos relativos a medidas de pressão serão brevemente descritos a seguir:

O barômetro de mercúrio foi inventado pelo matemático Evangelista Torricelli (1643). Nos seus estudos ele verificou que a altura de uma coluna de mercúrio variava alguns milímetros devido a ação da pressão atmosférica.

O manômetro é uma ferramenta aplicada para avaliar as pressões dos gases: geralmente, utiliza-se o manômetro de mercúrio, mas qualquer líquido poderia ser aplicado; não fosse o problema de suas densidades. Os conceitos envolvidos para se determinar pressões com manômetros de líquidos são os seguintes:

- Se uma coluna de um líquido apresenta uma seção transversal (A) então o volume contido numa altura (Δh) é calculado pela equação

$$V = A \cdot \Delta h$$

- A massa do líquido (m) está relacionada à sua densidade (ρ) pela equação

$$m = \rho \cdot V = \rho \cdot A \cdot \Delta h$$

- A força que a coluna exerce num dado ponto da coluna líquida será

$$F = mg = \rho \cdot A \cdot \Delta h \cdot g$$

sendo $g = 9,78 \text{ m/s}^2$ a aceleração gravitacional em Curitiba.

- A pressão (p) é a razão entre força por unidade de área,

$$p = \frac{F}{A} = \frac{\rho \cdot A \cdot \Delta h \cdot g}{A} = \rho \cdot g \cdot \Delta h$$

Portanto, a pressão exercida independe da área (A) da seção transversal da coluna de líquido do manômetro.

Considere, como exemplo, um local onde uma coluna de mercúrio tem a altura igual a 0,763 m. Como a densidade do mercúrio é de 13579 kg/m^3 , a pressão exercida pela atmosfera é:

$$p = \rho \cdot g \cdot \Delta h = 13579 \text{ kg/m}^3 \times 9,78 \text{ m/s}^2 \times 0,763 \text{ m} = 101328 \text{ Pa}$$

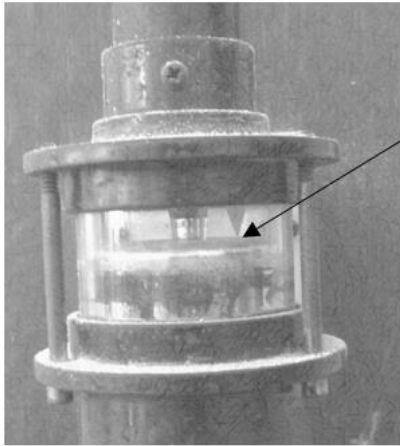
Existem dois tipos de manômetros: aberto e fechado. Quando o manômetro é do tipo aberto, é preciso somar a pressão atmosférica local com a pressão exercida pela altura da coluna de mercúrio, ou seja:

$$P_{\text{gás}} = P_{\text{atm}} + \Delta p$$

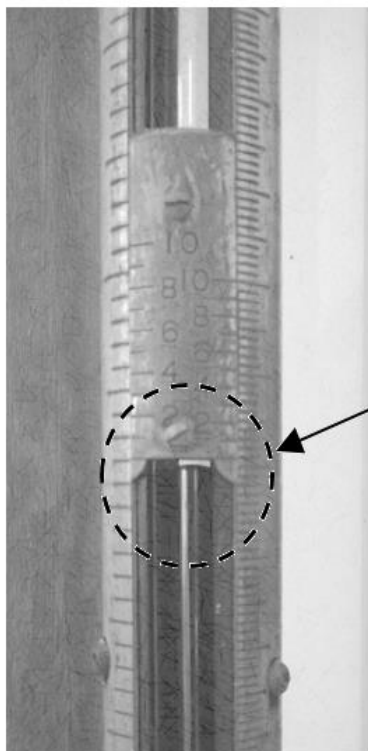
$$P_{\text{gás}} = P_{\text{atm}} + \rho g \Delta h$$

A pressão ambiente será determinada num barômetro e a pressão do gás poderá ser então calculada.

Em quase todos os experimentos deste curso, precisaremos fazer a leitura da pressão ambiente no barômetro que encontra-se no Laboratório. Os passos para tal procedimento encontram-se a seguir:



1 – Com o parafuso de regulagem localizado na parte inferior do barômetro, alinhe a parte inferior do triângulo de modo a tocar ligeiramente na parte superior do menisco de mercúrio



2 – Com o parafuso localizado na parte lateral do barômetro, alinhe o zero da escala central direita com o menisco do mercúrio.

3 – Proceda à leitura da pressão de modo análogo à leitura feita num paquímetro.

4 – O resultado será expresso em mmHg.

5 – Lembre-se que:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2}$$

LEMBRE-SE QUE ESTAMOS TRABALHANDO COM UM BARÔMETRO DE MERCÚRIO E É NECESSÁRIO O MANUSEIO DESSE EQUIPAMENTO COM MUITO CUIDADO!!!

PRÁTICA 01 - DENSIDADE DOS GASES

Introdução:

Pressão, temperatura, volume e número de partículas são tudo que precisamos para especificarmos completamente um sistema. A relação entre essas variáveis pode ser expressa em termos de uma equação conhecida como **equação de estado**. Para um gás ideal, a equação de estado é:

$$pV = nRT$$

onde p é a pressão, V o volume, n o número de moléculas, e T a temperatura do gás. A constante R possui valor de $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. O gás ideal não existe, mas em condições de baixas pressões ou elevadas temperaturas, a maioria dos gases apresenta comportamento de gás ideal.

A equação de van de Waals (vdW) é uma equação de estado para gases compostos de partículas que tem um volume diferente de zero e forças de interação (atrativas e repulsivas). A equação foi desenvolvida por Johanner Diderik van der Waals em 1873, baseado em uma modificação da lei dos gases ideais. A equação tem uma aproximação melhor para comportamento de gases em condições onde as interações que ocorrem entre as partículas não podem ser desprezadas.

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

onde p é a pressão do gás, a é a medida da atração entre as partículas, V_m é o volume molar do gás ($V_m = V/n$), b representa o volume excluído pelas partículas, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta (em Kelvin). O valor de b está ligado ao raio atômico da partícula considerada, pois trata do volume excluído.

Materiais e Reagentes:

Tubo de ensaio grande	Cuba transparente
Proveta de 100,0 mL	Copo plástico
Mangueira	Zinco (ou magnésio) em pó
Rolha	Solução de HCl 4 mol.L^{-1}
Tubo de vidro em L	

Procedimento:

1. Montar a aparelhagem conforme esquematizado na Figura 1.
2. Colocar 25,0 mL de solução de HCl no tubo de ensaio.
3. Encher uma proveta de 100 mL com água até a borda e introduzi-la virada dentro da cuba contendo água. Não deixe que entrem bolhas de ar. Para isso você pode tampar a proveta com a mão ou com papel toalha antes de virá-la.
4. Conectar a extremidade livre da mangueira ligada ao tubo à boca da proveta.
5. Tarar uma balança e pesar o copo plástico contendo o tubo de ensaio com a solução de HCl.
6. Pesar aproximadamente 150 mg de zinco (ou magnésio) e anotar o peso exato. Some esta massa à massa do tubo de ensaio contendo a solução para ter o valor da massa inicial = m_i .
7. Retirar a rolha do tubo e adicionar o zinco (ou magnésio) pesado. Fechar a rolha o mais rápido possível de modo que todo o gás hidrogênio gerado seja recolhido na proveta.

8. Iguale o nível de água na proveta com o nível de água na cuba e leia o volume de gás recolhido.
 9. Retire a rolha do tubo e pese-o novamente para obter o valor da massa final = m_f
- OBS.:** É importante verificar se a rolha não ficou úmida, pois a quantidade de solução no tubo de ensaio deve ser a mesma antes e depois da geração do gás.

Cálculos:

1. a) Fazendo $m_i - m_f$, você terá a massa de gás que foi gerada. Lembre-se que:
 m_i = massa do copo + massa do tubo de ensaio contendo a solução de HCl + massa de zinco (ou magnésio) (antes de reagir)
 m_f = massa do copo + massa do tubo de ensaio contendo a solução de HCl (após reagir).
 b) Calcule a densidade do gás (ρ_{exp}) dividindo sua massa pelo volume ocupado.
2. Meça a temperatura e pressão ambientes e calcule a densidade do gás supondo comportamento de gás ideal (ρ_{ideal}):
 $pV = nRT$
 $pV = (m/M)RT$
 $\rho_{ideal} = Mp/RT$
3. Calcule o erro relativo da sua medida usando ρ_{ideal} como valor verdadeiro e discuta.
4. Procure um valor de referência na literatura e transforme-o para as condições de laboratório usando a seguinte expressão:

$$\frac{\rho_{lab}}{\rho_{ref}} = \frac{p_{lab} T_{ref}}{p_{ref} T_{lab}}$$
5. Calcule o erro relativo da sua medida usando ρ_{lab} como valor verdadeiro e discuta.

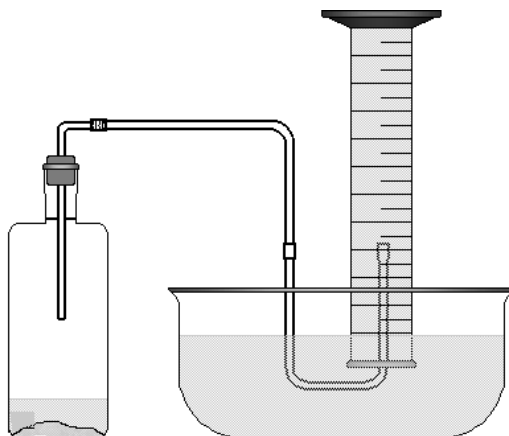
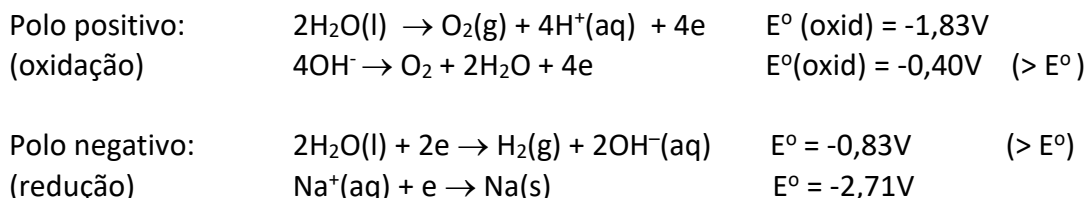


Figura 1 – Esquema do conjunto usado para a determinação da densidade de gases.

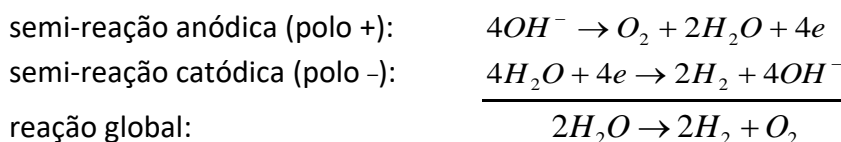
Referência: Crockford, H.D.; Knight, S.B. Fundamentos de Físico-Química, Ed. Livros Técnicos e científicos, 1977 p.8-27.

PRÁTICA 02 - DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE AVOGADRO

Neste experimento usaremos uma reação de eletrólise de uma solução de NaOH para medir a constante de Avogadro, uma vez que as medidas eletroquímicas são muito precisas. Na eletrólise de uma solução aquosa, há uma competição entre os íons e a água. Nesse caso, deve-se considerar as reações da água, que por redução produz H₂ e por oxidação produz O₂.



Analisando as equações possíveis, chega-se à conclusão que as reações que ocorrem são:



A relação entre o volume de gás liberado no catodo (H₂) e a quantidade de matéria de gás produzido pode ser expressa por:

$$pV = n(H_2) RT \quad \text{ou seja: } n(H_2) = pV / RT$$

Numa eletrólise a corrente constante, a carga (em coulombs) que passa pelo circuito é:

$$Q = i \Delta t \quad \text{onde } i \text{ é a corrente em amperes e } t \text{ é o tempo em segundos}$$

Logo, o número total de elétrons que passa pelo conjunto é:

$$N_e = \frac{Q}{e}$$

Como são necessários dois elétrons para cada molécula de H₂ obtida, é preciso introduzir o fator 2 no denominador e a constante de Avogadro poderá ser então obtida:

$$N_{Av} = \frac{N_e}{2n_{H_2}} = \frac{RTit}{2pVe}$$

Onde: R = constante universal dos gases e e = 1,602 x 10⁻¹⁹C

MATERIAL

- dois fios de cobre, descascados nas extremidades,
- duas buretas adaptadas,
- solução de NaOH 10 g/L
- fonte de tensão e amperímetro;
- um recipiente para ser a célula eletrolítica,
- um cronômetro,
- suporte para as buretas e fios para as conexões elétricas

PROCEDIMENTO

- 1 – Montar o aparato como mostrado na Figura 1. As buretas devem ser preenchidas com NaOH 10 g/L de modo a não apresentarem bolhas de ar. Observe que a parte desencapada do fio de cobre deve estar dentro das buretas.
- 2 – Fazer a leitura da pressão atmosférica e da temperatura da solução.

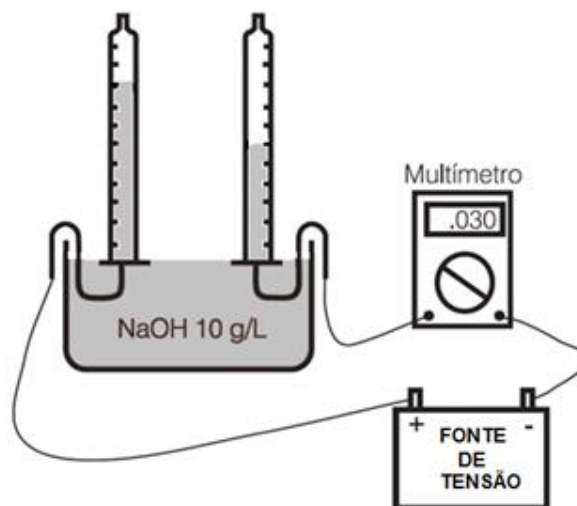


Figura 1 - Esquema do arranjo experimental usado na determinação do número de Avogadro.

- 3 – Ligue a fonte de modo a fornecer 6,0 V. Cuide para que o valor da corrente permaneça constante e próximo de 40 mA. Durante essa regulagem, deixe que 1,0 mL de gás H₂ seja gerado e comece a contagem do tempo e volume a partir daí.
- 4 – Faça a leitura do tempo a cada 0,5 mL de gás hidrogênio produzido e anote na Tabela I. Quando o volume do gás atingir 14,0 mL, desligue o circuito
- 5 – Calcule o valor da constante de Avogadro. Para isso, use a fórmula a seguir para um volume de 14,0 mL:

$$N_{Av} = \frac{RTit}{2pVe} \quad \text{onde : } t = \text{tempo final e } i = \text{corrente média}$$

- 6 – Calcule o Erro relativo.
- 7 – Visando um tratamento dos dados mais rigoroso, faça um gráfico tempo versus volume e a partir dele, determine o valor da constante de Avogadro. Note que:

$$RTit = N_{AV}2pVe$$

$$t = (N_{AV}2pe/RTi) V \quad \text{ou seja: } y = t \quad x = V \quad \text{coeficiente angular} = N_{AV}2pe/RTi$$

- 8 – Calcule o erro relativo.
- 9 – Compare os dois valores de erro relativo encontrados e discuta.
- 10 – Responda: o que aconteceria se fosse usado o oxigênio gerado ao invés do hidrogênio?

OBS.: Ao final do experimento, NÃO lave as buretas com detergente.

REFERÊNCIA:

MOI, G.S., LUZES FERREIRA, G.A., DA SILVA, R.R., LARANJA, H.F., Constante de Avogadro, Química Nova na Escola, v.3, pp. 32-33, 1996.

Tabela I – Dados experimentais obtidos a $p = \underline{\hspace{2cm}}$ e $T = \underline{\hspace{2cm}}$

Volume / mL	Tempo / s	Corrente / mA
0,0	zero	
0,5		
1,0		
1,5		
2,0		
2,5		
3,0		
3,5		
4,0		
4,5		
5,0		
5,5		
6,0		
6,5		
7,0		
7,5		
8,0		
8,5		
9,0		
9,5		
10,0		
10,5		
11,0		
11,5		
12,0		
12,5		
13,0		
13,5		
14,0		

PRÁTICA 03 - EQUIVALENTE ELÉTRICO DO CALOR

Introdução

JULIUS R. MEYER, foi quem primeiro estabeleceu uma correlação entre calor e trabalho. Contudo, deve-se a JAMES P. JOULE, o mérito de encontrar, de forma precisa e quantitativa, a relação numérica entre as duas entidades, através de um engenhoso experimento: uma certa massa foi presa à extremidade de um fio (auxiliado por uma roldana), e a outra extremidade estava conectada a uma pá, imersa em uma fixa quantidade de água num calorímetro. O trabalho gerado pela massa que caía gerava calor que podia ser medido. Joule chegou então à conhecida relação:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

O experimento ora apresentado, demonstra a relação acima descrita, fazendo uso de um calorímetro acoplado a um circuito elétrico, ao invés do procedimento mecânico utilizado por Joule. De acordo com o esquema a seguir, a potência fornecida pelo componente gerador, vem a ser igual ao calor dissipado pela resistência R ($R \cdot i^2$) na unidade de tempo, ou dq / dt .

MATERIAL

Calorímetro; termômetro; fonte de corrente contínua, resistência elétrica ($\sim 10\Omega$), multímetro.

PARTE I – DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE CALORIMÉTRICA DO CALORÍMETRO

PROCEDIMENTO

- 1- Coloque a resistência no calorímetro. Adicione 100,0 mL de água *da torneira*, aguarde 1 min e anote a temperatura inicial (T_1).
- 2- Em um béquer aqueça ± 200 mL de água *da torneira* até aproximadamente 60°C
- 3- Ambiente a proveta com essa água quente, coloque 100,0 mL desta água e meça sua temperatura (T_2).
- 4- Despeje-a dentro do calorímetro imediatamente, fechando-o rapidamente.
- 5 - Espere mais um minuto agitando a água de vez em quando e anote a temperatura final do sistema (T_3).
- 6- Calcule C_{cal} (*constante calorimétrica* do calorímetro). Para isso podemos escrever a seguinte expressão:

$$Q_{\text{recebido}} (\text{água fria}) + Q_{\text{recebido}} (\text{calorímetro}) + Q_{\text{cedido}} (\text{água quente}) = 0$$

Fazendo a aproximação de que 100 mL de água são iguais a 100 g de água e considerando que:

T_1 = Temperatura da água fria e do calorímetro

T_2 = Temperatura da água quente

T_3 = Temperatura final de equilíbrio

Podemos escrever:

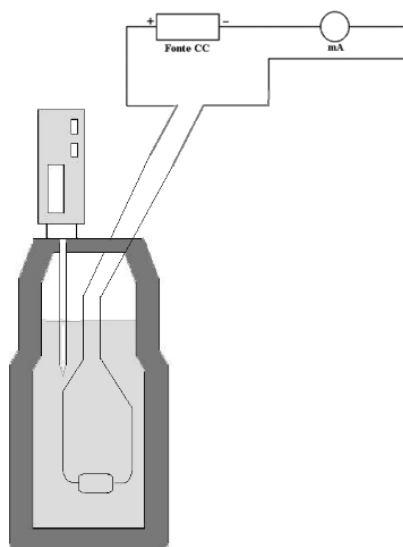
$$[m_{\text{água fria}} \cdot C_{\text{água}} (T_3 - T_1)] + [C_{\text{cal}} (T_3 - T_1)] + [m_{\text{água quente}} \cdot C_{\text{água}} \cdot (T_3 - T_2)] = 0$$

Como sabemos que o calor específico da água ($c_{\text{água}}$) é de $1 \text{ cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (^\circ\text{C})^{-1}$ poderemos determinar a constante calorimétrica do calorímetro (C_{cal}).

PARTE II – DETERMINAÇÃO DO EQUIVALENTE ELÉTRICO DO CALOR

1- Descarte a água, lave o calorímetro e ambiente-o com água destilada. Adicione 200,0 mL de água *destilada*. Meça a temperatura da água (T_i).

2 – Observe a figura a seguir e monte o circuito, sob instruções do professor.



3- Conecte o sistema à rede elétrica e regule a fonte de tensão de modo a passar uma corrente de aproximadamente 1,5A ($\pm 20V$).

4- Inicie a cronometragem e anote os parâmetros envolvidos: temperatura, corrente e voltagem na tabela abaixo.

t / s	$\theta / ^\circ\text{C}$	i / A	V / V
0			
60			
120			
180			
240			
300			
360			
420			
480			
540			
600			

5- Proceda os cálculos para o último ponto obtido. Veja exemplo a seguir:

Ex.: Suponha que a temperatura inicial foi de 14,6 °C , e a final de 17,0 °C num calorímetro de C = 11,25 cal.g⁻¹ que continha 150,0g de água. Após 6 minutos de aquecimento a voltagem medida foi de 2,6 V e a corrente foi de 1,73 A:

$$mc\Delta T + C\Delta T = V.i.t$$

$$(mc + C) (\Delta T) = V.i.t$$

$$(150,0 + 11,25 \text{ cal}) \times 2,4^\circ\text{C} = 2,6\text{V} \times 1,73\text{A} \times 360\text{s}$$

$$387 \text{ cal} = 1619,28 \text{ J}$$

$$1 \text{ cal} = E_e \quad E_e = 4,18\text{J}$$

Ou seja:

$$E_e = \frac{V.i.t}{(mc + C)\Delta T}$$

Lembre-se que as unidades no SI são:

i (corrente) = Amperes onde: 1A = 1C/s

t (tempo) = segundos = s

V (potencial) = volts = V

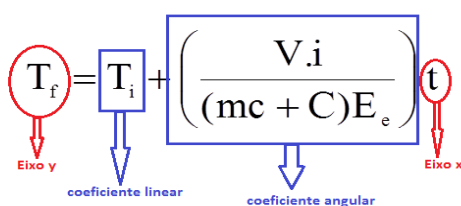
1 J = 1 C.V

6 – Visando maior precisão dos dados, use o método gráfico. Para isso, a expressão acima pode ser trabalhada da seguinte forma:

$$E_e = \frac{V.i.t}{(mc + C)\Delta T}$$

$$\Delta T = \frac{V.i.t}{(mc + C)E_e}$$

$$T_f = T_i + \left(\frac{V.i}{(mc + C)E_e} \right) t$$



Note que nesse caso a temperatura deve ser expressa em graus celsius e o calor específico em cal.g⁻¹.oC⁻¹

7 – Discuta os valores obtidos e compare-os com o da literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LEYBOLD. Gerat Zur Bestimmung des elektrischen Warmeaquivalents : Koeln, 1964. Manual.

SOUZA, Nereu J. Mello de – MARTINS FILHO, H. P. – **Experimentos em Físico-Química** – Ed. Universitária Paranaense – 1993.

PRÁTICA 04 – COMPORTAMENTO DOS GASES

PARTE I - Lei de Boyle

Robert Boyle (1660) e seus colegas perceberam que os gases se comportavam como uma mola quando comprimidos e realizou experiências sobre a “elasticidade” do ar e seus efeitos. Ele observou que a coluna de mercúrio do barômetro diminuía de altura se o ar das vizinhanças fosse evacuado. Antes de publicar o seu livro Boyle tinha verificado que se a pressão aumentava o volume diminuía, proporcionalmente, quando eram mantidas constantes a quantidade de matéria (n) e a temperatura (T). Em termos da matemática, isto equivale afirmar que $p.V = \text{constante}$ se n e T são constantes.

Assim, poderemos:

- Demonstrar as relações existentes entre pressão (p) e volume (V) a temperatura (T) constante para o ar atmosférico.
- Comprovar a lei de Boyle – Mariotte

MATERIAL

- Barômetro
- Kit para experimentos de gás ideal
- Termômetro
- Banho termostático

PROCEDIMENTO

1- Após preencher o reservatório do banho termostático com água e com o banho devidamente conectado ao kit ligue-o e ajuste a temperatura em aproximadamente 25 °C. LEMBRE-SE DE MANUSEAR O KIT COM CUIDADO POIS O MESMO UTILIZA **MERCÚRIO**. Veja Figura 1 para fazer essa conexão.

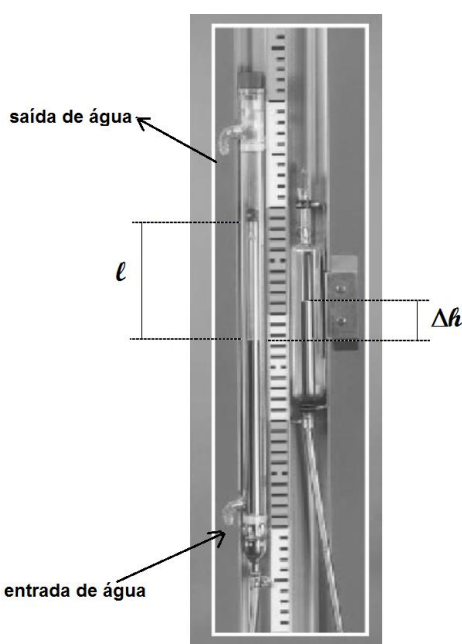


Figura 1 – Detalhe do kit de gases ideais com indicações de entrada e saída de água.

2- Espere o banho e o kit entrarem em equilíbrio térmico. Anote a temperatura do gás, isto é, a temperatura no termômetro que está no kit.

3- Para verificar qual é o volume que o gás ocupa a esta temperatura e à pressão atmosférica, movimente a coluna de mercúrio para baixo ou para cima de forma que não haja desnível entre os dois meniscos de mercúrio nos dois ramos do kit. O volume ocupado (V) pelo gás pode ser determinado pela medida do comprimento da coluna de ar no tubo (ℓ), pois:

$$V = V_f + \pi r^2 \ell$$
 onde $r = 5,70$ mm (raio interno do tubo).

Assim, trabalhando com unidades do S.I. (volume em m^3 e comprimento em m) e sabendo que o volume do segmento do tubo de medida marcado em marrom (fechamento do tubo = V_f) é igual a 1,01 mL, temos que:

$$V = 1,01 \times 10^{-6} + 1,027 \times 10^{-4} \ell.$$

Anote esse valor de ℓ referente ao um Δh mais próximo possível de zero.

PARTE II – Lei de Gay-Lussac

Joseph Gay-Lussac (1802) fez as primeiras experiências detalhadas sobre a variação do volume com a temperatura. Ele verificou o efeito da temperatura sobre o volume dos gases, mantendo-se constantes a quantidade de matéria e a pressão. Descobriu que, sob estas condições, o volume variava linearmente com a temperatura. Em termos matemáticos podemos expressar como:

$$V = V_0 (1 + \alpha_0 \cdot \theta)$$

onde V é o volume, θ a temperatura em celsius, V_0 o volume do gás na temperatura $\theta = 0^\circ\text{C}$ e α_0 constante. Esta equação é conhecida como Lei de Gay-Lussac.

As experiências mostraram que para n e p constantes o aumento relativo do volume por aumento de unidade de temperatura era o mesmo na condição $p \rightarrow 0$. Com os estudos de Keeson e outros foi verificado que este valor era o mesmo para a maioria dos gases e, praticamente, independente da pressão. Portanto o aumento relativo de volume a temperatura de 0°C , foi definido pela equação:

$$\alpha_0 = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_p$$

A quantidade α_0 ficou conhecida como *expansividade térmica* ou *coeficiente de expansão térmica* de um gás relativa ao zero celsius. O valor encontrado por eles foi:

$$\alpha_0 = \frac{1}{273,15} ^\circ\text{C}^{-1}. \text{ (Veja Figura 2)}$$

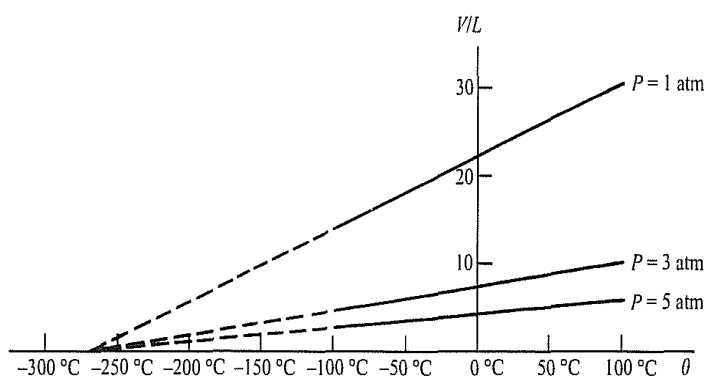


Figura 2 – Relação volume versus temperatura segundo Gay-Lussac

Em função do valor encontrado de α_0 , Kelvin estabeleceu a escala de temperatura em kelvin (a escala de temperatura do gás ideal), T , fazendo a seguinte relação com a escala em celsius:

$$\text{quando } \theta_0 = 0^\circ\text{C} \Rightarrow T_0 = 273,15 \text{ K}$$

e para qualquer outro valor:

$$T/\text{K} = 273,15 + \theta/^\circ\text{C}$$

Assim sendo, trabalhando com a temperatura em kelvin a lei de Gay-Lussac será escrita por:

$$V = (V_0/T_0) \cdot T$$

Com a combinação das leis de Boyle e de Gay-Lussac juntamente com a de Avogadro chega-se à conhecida equação de estado do gás ideal, expressa da seguinte forma:

PRÁTICA 05 – EXPANSÃO ADIABÁTICA DE GASES

Determinação do coeficiente de expansão adiabática (γ) de um gás real através de medidas de pressão

Em processos adiabáticos reversíveis os *gases ideais* obedecem à equação de estados especiais, envolvendo o *coeficiente adiabático* γ ($\gamma = C_p / C_v$), o qual assume o valor de 1,67 para gases ideais *monoatômicos* e 1,4 para gases ideais *diatômicos*. O ar, além de não se comportar perfeitamente como um gás ideal, está constituído, principalmente, pelos gases diatômicos *nitrogênio* e *oxigênio*.

Considere a expansão adiabática reversível de um gás ideal,

$$p_1 \cdot V_1^\gamma = p_2 \cdot V_2^\gamma \quad (1)$$

onde os índices 1 e 2 se referem aos estados inicial e final do gás, respectivamente. Poderíamos usar a equação para determinar experimentalmente γ , realizando um procedimento, onde uma certa massa de gás presa num cilindro isolado, passasse de um estado inicial (variáveis p_1 , V_1 , e T_1), a um estado final (p_2 , V_2 , e T_2). Executaríamos isso puxando o pistão móvel que fecha o cilindro até uma certa altura, o mais lentamente possível. Neste processo a pressão diminui e o volume aumenta, sendo realizado trabalho de expansão. Como este trabalho se faz às custas da energia interna do gás (não há troca de calor), a temperatura do gás diminui. Medindo-se os valores das variáveis, e usando-os na equação (1), determinaríamos γ .

Na presente prática, entretanto, usaremos um método de execução mais simples, o qual foi desenvolvido por Clément e Désormes (1812) para determinar o coeficiente adiabático de um gás, quando este é considerado gás ideal. O método consiste em introduzir o gás em um garrafão, provido de medidor de pressão e uma saída controlável. Esse gás é injetado até certa pressão maior que a atmosférica. Aguarda-se alguns instantes até que o gás entre em equilíbrio térmico com a garrafão e, em seguida, abre-se o sistema de forma que o gás escape rapidamente para a pressão atmosférica. Essa expansão deve ser tão rápida que se possa considerá-la adiabática, provocando o conseqüente resfriamento do gás. Ao se considerar um tempo maior, o gás aquece até atingir a temperatura original. Logo, como o registro controlável está fechado, a pressão aumenta até um valor superior à pressão externa. Esta transformação ($1 \rightarrow 3$) pode ser dividida em duas etapas, uma adiabática e uma isovolumétrica, a qual pode ser representada pelo diagrama p versus V (Figura 1).

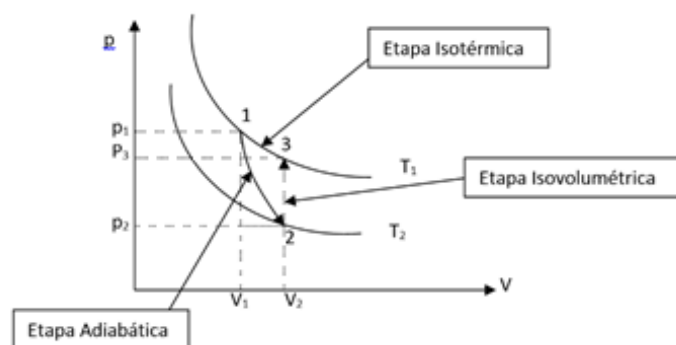


Figura 1 – Diagrama representativo de algumas transformações de um gás ideal.

Na primeira etapa (1 → 2), adiabática, temos que:

$$p_1/p_2 = (V_2/V_1)^\gamma$$

e na segunda etapa (2 → 3), isovolumétrica:

$$p_2/p_3 = T_2/T_1.$$

A mesma transformação (1→3) pode ser imaginada ocorrendo de forma isotérmica (isto é, durante a transformação o gás não troca calor com o meio de forma que sua temperatura permanece constante). Assim:

$$p_1/p_3 = V_2/V_1$$

Substituindo a última equação na primeira temos que:

$$(p_1/p_2) = (p_1/p_3)^\gamma \quad \text{ou}$$

$$\gamma = \ln(p_1/p_2) / \ln(p_1/p_3)$$

Assim medindo-se p_1 , p_2 e p_3 têm-se condições de determinar o coeficiente de expansão adiabática de um gás.

MATERIAL

Vidraria e equipamento montados conforme a Figura 2, barômetro e pera de borracha

Obs.: O líquido usado é água com gotas de corante (para facilitar a visualização).

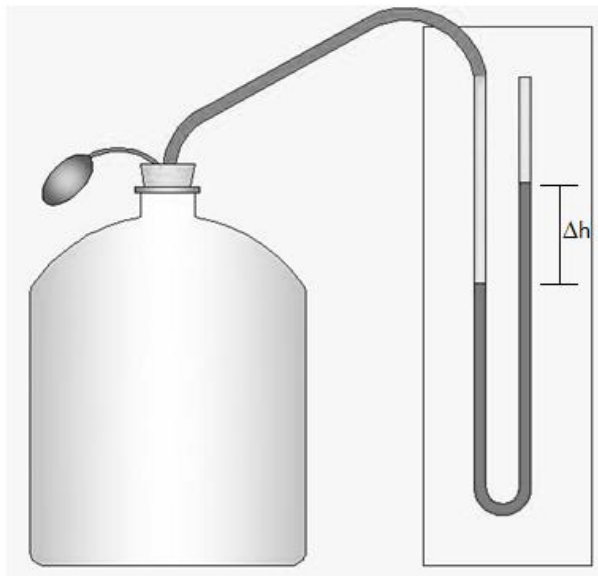


Figura 2 – Esquema do arranjo experimental utilizado na determinação do coeficiente adiabático de gases

PROCEDIMENTO

- 1 – Utilize-se do barômetro e anote o valor da pressão ambiente.
- 2 – Tampe o garrafão e certifique-se de que não existem vazamentos.
- 3 – Com uma bomba de ar, introduza o gás (ar) no garrafão até que provoque uma diferença de altura maior que 30 cm entre os ramos do líquido do manômetro.
- 4 – Feche a torneira e aguarde até que o sistema alcance o equilíbrio (± 1 min).

5 – Faça a leitura da altura (Δh_1) no no manômetro. A pressão do gás (estado 1) será dada por: $p_1 = \rho g \Delta h_1 + p_{atm}$

6 – Faça a expansão adiabática do gás (ar), desarrolhando o reservatório momentaneamente, e arrolhando-o logo em seguida. Esse procedimento deve ser rápido de modo a não haver troca de calor com o ambiente.

7 - A pressão do gás dentro do sistema cairá rapidamente e a quantidade de matéria diminuirá.

8 – Após o fechamento do reservatório, iniciou-se a etapa isovolumétrica. Aguarde que o sistema atinja seu novo estado de equilíbrio ($\pm 2 \text{ min}$). Faça a leitura da altura (Δh_3) no manômetro. A pressão do gás (estado 3) será dada por: $p_3 = \rho g \Delta h_3 + p_{atm}$

9 – Repita o procedimento por duas vezes ou mais, de modo a conseguir resultados repetitivos.

10- Através da fórmula abaixo calcule γ e discuta o valor obtido. Lembre-se que $\Delta h_2 = 0$; então: $p_2 = P_{atm}$.

$$\gamma = \frac{\ln p_1 - \ln p_2}{\ln p_1 - \ln p_3}$$

Explique, na introdução do relatório, porque γ assume o valor de 1,67 para gases ideais monoatômicos e 1,4 para gases ideais diatômicos.

Dados experimentais:

$p_2 =$ pressão ambiente = _____ mmHg = _____ Pa

1ª medida:

$\Delta h_1 =$ _____ cm $\Delta h_3 =$ _____

2ª medida:

$\Delta h_1 =$ _____ cm $\Delta h_3 =$ _____

3ª medida:

$\Delta h_1 =$ _____ cm $\Delta h_3 =$ _____

	1ª medida	2ª medida	3ª medida
p_1 / Pa			
p_3 / Pa			
γ			

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SHOEMAKER, D. P.; GARLAND, C. W. Experiments in physical qhemistry. New York: MacGraw-Hill, 1962. p. 61-67.

SOUZA, Nereu J. Mello de – MARTINS FILHO, H. P. – Experimentos em Físico-Química – Ed. Universitária Paranaense – 1993.

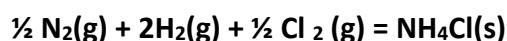
PRÁTICA 06 – ENTALPIA DE FORMAÇÃO DO NH₄Cl(s)

O princípio fundamental da *calorimetria*, é que quando dois ou mais corpos, dentro de um sistema isolado, trocam apenas calor entre si, a quantidade de calor cedida por um é igual à quantidade de calor recebida pelo outro. Em outros termos, pode-se dizer que a soma das quantidades de calor trocadas dentro do sistema isolado é igual a zero e podemos escrever então que:

$$\sum_{1}^{n} Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots + Q_n = 0$$

Nesta prática, usaremos um calorímetro construído a partir de uma garrafa térmica porque neste recipiente, podemos considerar como desprezível a troca de calor entre o interior do mesmo e o ambiente durante o tempo do experimento. Entretanto, as partes internas do calorímetro participam das trocas de calor com os corpos que estão no seu interior. Desta forma, devemos conhecer sua Capacidade térmica (C_{cal}) para sabermos como o calorímetro se comporta e inserir sua contribuição nas equações.

A entalpia de formação ($\Delta_f H^\circ$) de uma substância pode ser calculada com auxílio de experimentos quando quantidades conhecidas de reagentes formam uma quantidade conhecida da espécie química pesquisada. A equação a seguir representa a reação de síntese do NH₄Cl (s), a partir de seus elementos nas condições padrão ($p = 1$ bar e $T = 298,15$ K):



A quantidade de calor observada para formar um mol do cloreto de amônio sólido, para esta reação é a sua entalpia de formação ($\Delta_f H^\circ$). Entretanto este é mais um dos casos em que a entalpia da reação não pode ser obtida diretamente em condições de laboratório simples. Porém, é possível obtê-la de maneira indireta, aplicando-se os conceitos da Lei de Hess e o conhecimento de outras reações mais simples e que podem ser realizadas em laboratório.

No presente caso, a entalpia de formação do NH₄Cl(s) será determinada a partir das variações de entalpia das seguintes reações ou processos:

- 1- formação do NH₃(g)
- 2 - formação do HCl(g)
- 3 - dissolução e ionização do HCl (g) em meio aquoso
- 4 - dissolução e ionização do NH₃ (g) em meio aquoso
- 5 - reação de neutralização do NH₄OH(aq) com HCl(aq) para formar o NH₄Cl(aq)
- 6 - dissolução e dissociação do NH₄Cl(s) em água destilada (inverso)

Tais reações estão descritas a seguir bem como as respectivas entalpias. Apenas os ΔH° das reações 5 e 6 serão determinados experimentalmente.

reação	$\Delta H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$
1) $\frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$	-46,11
2) $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g})$	-92,31
3) $\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	-74,84
4) $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$	-30,50
5) $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$?
6) $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$?
7) $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$?

Assim, esta prática pode ser dividida em três partes:

Parte I – Determinação da constante calorimétrica do calorímetro

Parte II – Determinação do calor envolvido na dissolução do $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

Parte III – Determinação do calor envolvido na reação entre NH_4OH e HCl

MATERIAL

Calorímetro construído a partir de uma garrafa térmica, termômetro, béquer, aquecedor elétrico, provetas de 100 mL, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$, $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ 1,5 mol.L⁻¹, $\text{HCl}(\text{aq})$ 1,5 mol.L⁻¹.

PARTE I – DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE CALORIMÉTRICA DO CALORÍMETRO

1- Coloque 100,0 mL de água no calorímetro, aguarde 1 min e anote a temperatura inicial

2- Em um béquer aqueça água ± 200 mL de água até aproximadamente 70° C

3- Ambiente a proveta com essa água quente, coloque 100,0 mL desta água e meça sua temperatura.

4- Despeje-a dentro do calorímetro imediatamente, fechando-o rapidamente.

5 - Espere mais um minuto agitando a água de vez em quando e anote a temperatura final do sistema. Não jogue essa água fora; ela será usada na parte II do experimento.

6- Calcule C_{cal} (*constante calorimétrica* do calorímetro). Para isso podemos escrever a seguinte expressão:

$$Q_{\text{recebido}}(\text{água fria}) + Q_{\text{recebido}}(\text{calorímetro}) + Q_{\text{cedido}}(\text{água quente}) = 0$$

Fazendo a aproximação de que 100 mL de água são iguais a 100 g de água e considerando que:

T_1 = Temperatura da água fria e do calorímetro

T_2 = Temperatura da água quente

T_3 = Temperatura final de equilíbrio

Podemos escrever:

$$[m_{\text{água fria}} \cdot c_{\text{água}} (T_3 - T_1)] + [C_{\text{cal}} (T_3 - T_1)] + [m_{\text{água quente}} \cdot c_{\text{água}} \cdot (T_3 - T_2)] = 0$$

Como sabemos que o calor específico da água ($c_{\text{água}}$) é de 4,184 J.K⁻¹.g⁻¹ poderemos determinar a constante calorimétrica do calorímetro (C_{cal}).

PARTE II – Determinação do calor envolvido na dissolução do $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$.

1 - Pese aproximadamente 5,0 g de $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ e anote o valor da massa pesada.

$m(\text{NH}_4\text{Cl}) =$ _____

2 - Anote o valor da temperatura da água morna que está no calorímetro.

$T_4 =$ _____

3 - Adicione o sal na água morna dentro do calorímetro e agite-o suavemente, até conseguir a sua completa dissolução. Anote o valor da temperatura final desta solução.

Descarte esta solução e lave o calorímetro. $T_5 =$ _____

4 - Faça os cálculos para determinar a entalpia de dissolução (por mol) do $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$.

$$[m_{\text{água}} \cdot C_{\text{água}} (T_5 - T_4)] + [C_{\text{cal}} (T_5 - T_4)] + Q_r = 0 \quad \text{onde } Q_r = \text{calor da reação}$$

$$\Delta H = Q_r/n$$

PARTE III – Determinação do calor envolvido na reação entre NH_4OH e HCl

1 – Anote os valores exatos das concentrações dos reagentes:

$C(\text{NH}_4\text{OH}) =$ _____ $C(\text{HCl}) =$ _____

1 - Adicione ao calorímetro 100,0 mL da solução mais diluída e meça a temperatura do equilíbrio térmico. $T_6 =$ _____

2 – Calcule o volume de ácido (ou base) que deve ser adicionado para que a reação ocorra em proporção estequiométrica. $V =$ _____

3 - Adicione a seguir a solução no volume calculado, tampe rapidamente o calorímetro e meça a temperatura do equilíbrio térmico após ocorrida a reação de neutralização.

$T_7 =$ _____

4 - Faça os cálculos para determinar a entalpia da reação (por mol) entre NH_4OH e HCl .

$$[m_{\text{solução}} \cdot C_{\text{água}} (T_7 - T_6)] + [C_{\text{cal}} (T_7 - T_6)] + Q_r = 0 \quad \text{onde } Q_r = \text{calor da reação}$$

$$\Delta H = Q_r/n$$

A partir dos dados fornecidos na apostila e dos valores calculados use a Lei de Hess e calcule o ($\Delta_f H^\circ$) do $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$. Compare o valor obtido com valores da literatura e calcule o erro relativo.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P. W. – “Physical Chemistry”, Oxford Press, NY, 6th edition, pp 65-70, 1998.

CASTELLAN, C.- “Fundamentos de Físico-química”, (tradução), LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, Rio de Janeiro, RJ, 1996.

LIDE, D. R. (editor) - “Handbook of Physical Chemistry”, 78th edition, CRC Press, NY, 1998. Sec. D 61

SOUZA, Nereu J. Mello de – MARTINS FILHO, H. P. – **Experimentos em Físico-Química** – Ed. Universitária Paranaense – 1993.

PRÁTICA 07 – PRESSÃO DE VAPOR E ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO

Determinação da pressão de vapor da água e da entalpia de vaporização

Quando um sistema é fechado com água, no estado líquido, imediatamente inicia-se a evaporação da água até que o vapor entre em equilíbrio com o líquido. Assim que atinge o equilíbrio a uma determinada temperatura, a *velocidade* com que as moléculas de água escapam para a *fase vapor* é igual à *velocidade* com que as mesmas retornam ao *estado líquido*. A região acima do líquido fica *saturada* com vapor e sua pressão é denominada de *pressão de vapor saturado* ou *pressão de vapor*. A aplicação da equação de Clausius-Clapeyron constitui-se a essência do método, cujas formas diferenciais e integradas serão desenvolvidas a seguir.

Quando queremos comparar as propriedades dos líquidos, quanto maior a energia de coesão do líquido, maior será o calor necessário (Q_{vap}) para realizar a sua evaporação e, por consequência, menor será a sua pressão de vapor. Se o calor é fornecido na *condição de pressão constante*, então, estamos referindo ao conceito de entalpia de evaporação ($Q_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}}$).

A condição necessária do equilíbrio é que os potenciais químicos das fases presentes sejam iguais. Quando existem duas fases presentes, a condição onde o líquido puro está em equilíbrio com seu vapor, é descrita pela seguinte equação:

$$\mu(\text{líquido}) = \mu(\text{vapor})$$

Para o equilíbrio entre uma fase condensada (líquido) e a fase de seu vapor aplica-se a equações:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{\Delta S}{\Delta T} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T(V_{m,\text{gás}} - V_{m,\text{liq}})}$$

onde o $\Delta_{\text{vap}}H$ é o calor de vaporização por mol do líquido e $V_{m,\text{gás}}$ e $V_{m,\text{líquido}}$ são os volumes ocupados por um mol. Na maioria dos casos, $V_{\text{gás}} - V_{\text{líquido}} \approx V_{\text{gás}}$ e admitindo o comportamento do gás ideal, $V = \frac{nRT}{p}$, a equação acima se transforma para:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

conhecida por equação de Clausius-Clapeyron, que também pode ser escrita na forma:

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad \text{ou seja:}$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + cte$$

Nas condições deste experimento, a pressão do local de trabalho (p_{atm}) se iguala à pressão da mistura do gás retida no condensador (soma das pressões parciais de ar mais vapor de água) mais a ação da pressão devido à altura da coluna de água:

$$p_{\text{atm}} = \rho g \Delta h + p_{\text{Ar}} + p_{\text{v}}$$

A quantidade de ar (em mol) pode ser determinada numa temperatura onde a pressão de vapor da água é muito baixa (0°C) e desprezível através do seguinte cálculo:

$$p_{ar} = p_{atm} - \rho g \Delta h_{liq} \quad (\text{a } 0^\circ\text{C})$$

$$n_{ar} = p_{ar} V_{ar} / RT = p_{ar} \pi r^2 \Delta h_{gás} / (RT) \quad (\text{a } 0^\circ\text{C})$$

Como a quantidade de ar (n_{ar}) permanecerá constante durante todo o experimento, será possível calcular p_v nas demais temperaturas do experimento:

$$p_v = p_{atm} - p_{ar} - \rho g \Delta h_{liq}$$

$$p_v = p_{atm} - \frac{nRT}{\pi r^2 \Delta h_{gás}} - \rho g \Delta h_{liq}$$

MATERIAL:

Condensador adaptado conforme mostrado na Figura 1, banho termostático, termômetro e barômetro

EXPERIMENTAL

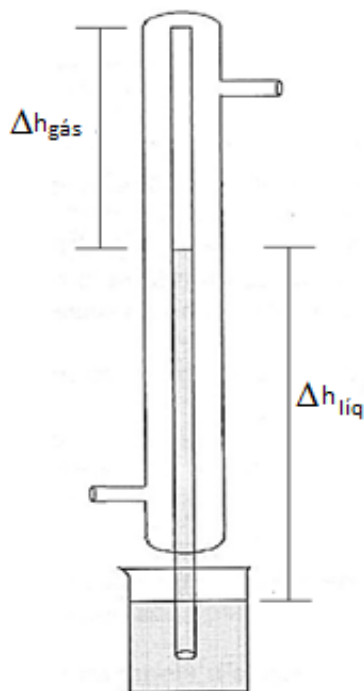


Figura 1 – Esquema do arranjo experimental usado.

1) Meça o diâmetro interno do tubo do condensador adaptado e anote o valor: _____ mm

2) Adicione certa quantidade de água (2/3) no condensador adaptado.

3) Adicione água (~100 mL) em um béquer.

4) Inverta o condensador com água dentro da água do béquer e meça a altura da coluna de gás. O valor deve ser menor que 18,0 cm.

5) Adapte o banho termostático ao condensador e coloque gelo.

6) Anote os valores de $h_{gás}$ e $h_{líquido}$ a 0°C na Tabela I.

7) Aqueça até 50 °C . Espere o volume constituído de vapor de água e ar atmosférico expandir e, então, anote os valores de $h_{gás}$ e $h_{líquido}$ a cada 5°C (até 80°C) na Tabela I.

Tabela I – Dados experimentais obtidos no condensador adaptado

$\theta / ^\circ\text{C}$	0	50	55	60	65	70	75	80
$\Delta h_{gás} / \text{cm}$								
$\Delta h_{líquido} / \text{cm}$								

- 7) Verifique e anote a pressão atmosférica do ambiente de trabalho no barômetro local.
- 8) Em cada uma das temperaturas anotadas, aplique a Lei de Dalton e calcule as pressões parciais da água e do ar na mistura de gás dentro do condensador. Lembre-se que, neste experimento: $V_{\text{gás}} = \pi r^2 \Delta h_{\text{gás}}$. Consulte a tabela II, a seguir, para obter o valor da densidade da água em cada temperatura. Preencha a Tabela III e apresente-a no seu relatório.

Tabela II - Densidade da água em várias temperaturas

temperatura (°C)	densidade (kg/m ³)	temperatura (°C)	densidade (kg/m ³)
0	999,80	65	980,55
45	990,21	70	977,76
50	988,04	75	974,84
55	985,69	80	971,79
60	983,20	85	968,61

Tabela III – Dados obtidos a pressão ambiente de _____ mmHg (_____ Pa) usando um tubo de vidro de raio igual a _____ m.

$\theta /$ °C	T / K	$\Delta h_{\text{liq}} /$ cm	$\Delta h_{\text{gas}} /$ cm	$V_{\text{gas}} /$ m ³	$p_{\text{ar}} /$ Pa	$p_{\text{v}} /$ Pa	$T^{-1} /$ K ⁻¹	$\ln p_{\text{v}} /$ (p_{v} / Pa)
0						-----	-----	-----
50								
55								
60								
65								
70								
75								
80								

- 9) Faça o gráfico dos valores de $\ln(p_{\text{v}})$ em função de $1/T$. Lembre-se que o ponto referente à temperatura de 0°C não deve constar no gráfico.
- 10) Determine a entalpia de vaporização ($\Delta_{\text{vap}}H$) da água.
- 11) Faça extrapolação no gráfico e determine a pressão de vapor à temperatura de 25°C.
- 12) Compare os valores com dados da literatura e calcule o erro relativo.

BIBLIOGRAFIA

- 1-) ATKINS, P. W. - "PHYSICAL CHEMISTRY" - Oxford University Press, 6ª Ed. v.1, cap-1, 1998.
- 2-) CASTELLAN, G. N. -. "FÍSICO-QUÍMICA", LTC Editora, Rio de Janeiro, Vol. 1, cap-2 e 3, 1996.
- 3-) BALL, D. W - "FÍSICO-QUÍMICA" [tradução], Ed. Pioneira Thonson, SP, vol. 1, 2005.
- 4-) MOORE, W. J - "FÍSICO-QUÍMICA" [tradução], Editora Edgard Blucher Ltda, vol. 1, 1976.

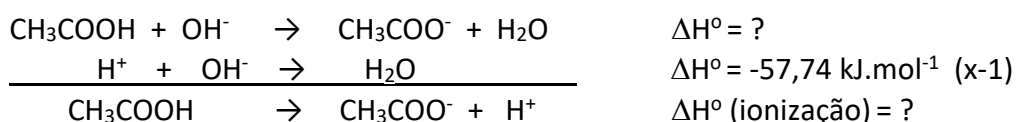
PRÁTICA 08 – PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA IONIZAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO

Nesta prática pretendemos obter os valores de ΔH , ΔG e ΔS para a ionização do ácido acético. Para isso, adotaremos a seguinte sequência:

- (i) Obtenção do ΔH através de medidas de calorimetria;
- (ii) Obtenção do ΔG através de medidas de atividade de espécies em equilíbrio;
- (iii) Obtenção do ΔS através da seguinte relação: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Para obtenção do ΔH° para a ionização do ácido acético através da calorimetria, mediremos o calor de reação entre uma certa quantidade de ácido acético e uma quantidade de NaOH suficiente para neutralizá-lo. Como o ácido acético em solução está muito pouco ionizado (aproximadamente a milésima parte), podemos representar a reação sem levar em conta o ácido dissociado.

Esta reação não corresponde ao processo de ionização, mas o inclui, já que o ácido não ionizado deve primeiro se ionizar para então reagir com NaOH. Pode-se combinar esta reação com a reação de neutralização *invertida* e, através da lei de Hess, obtermos o calor da reação de ionização e seu respectivo ΔH° .



Para a medida de ΔG° da ionização bastaria termos algum meio de medirmos a concentração de espécies na solução de ácido acético e substituí-las na expressão para a constante de equilíbrio (K):

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Obs.: A expressão acima usou a aproximação de que atividade é igual à concentração.

Utilizaremos, então, um método no qual a simples medida de acidez da solução fornece diretamente o valor de K. Neste método preparamos uma solução de ácido acético aonde a concentração de ácido não ionizado é igual à de ácido ionizado. Esta condição reduz a equação 1 à seguinte expressão:

$$K = K_a = [\text{H}^+]$$

de onde obtemos,

$$-\log K_a = -\log [\text{H}^+] = \text{pH}$$

e o valor de $\log K_a$ pode ser utilizado diretamente para o cálculo de ΔG° :

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K$$

Como $\ln x = 2,303 \log x$, então:

$$\Delta G^\circ = -2,303 R T \log K_a = 2,303 R T \text{ pH}$$

A equação descrita acima é uma solução semi-titulada de ácido acético. Podemos obtê-la titulando uma certa quantidade de qualquer solução de ácido acético com NaOH e adicionando após a viragem, a mesma quantidade de solução de ácido que foi titulada.

Assumimos, por aproximação, que todo o ácido que foi titulado converteu-se em ácido ionizado e que todo o ácido acrescentado após a viragem estava não ionizado.

Finalmente calculamos ΔS° para a ionização através dos valores de ΔH° e ΔG° e da relação $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.

MATERIAL

Solução padronizada de CH_3COOH 1 mol.L⁻¹, solução padronizada de NaOH 1 mol.L⁻¹, fenolftaleína, 2 provetas de 100 mL, 1 pipeta volumétrica de 25 mL, 1 bureta de 25 mL, 1 erlemmeyer de 250 mL, 1 pipeta graduada de 10 mL, 1 calorímetro, 1 béquer de 50 mL, 1 pHmetro.

PROCEDIMENTO

- 1- A capacidade calorífica do seu sistema calorimétrico deve ser conhecida pois foi determinada anteriormente.
- 2- Coloque no calorímetro seco 100 mL da solução de ácido acético. Espere aproximadamente 2 minutos e meça a temperatura da solução (T_1).
- 3 - Calcule a quantidade de solução de NaOH necessária para neutralizar o ácido, levando em conta os fatores de correção. Se a quantidade for maior que 100 mL, meça o excedente com uma pipeta graduada e o adicione na proveta com 100 mL da solução.
- 4- Adicione o NaOH no calorímetro, feche-o, espere 1 minuto e meça a temperatura final do sistema (T_2). Calcule o calor envolvido na reação considerando o calor específico da solução final igual ao da água:

$$Q_{\text{reação}} + m_{\text{sol}}c_{\text{sol}}(T_2 - T_1) + C_{\text{cal}}(T_2 - T_1) = 0$$

- 4- Calcule ΔH por mol de ácido ou água formada e use o valor para obter o ΔH de ionização através da lei de Hess, como descrito anteriormente.
- 5- Coloque 25 mL da solução de ácido em um erlemmeyer e titule-o com a solução de NaOH usando fenolftaleína como indicador. Após a viragem, adicione mais 25 mL da solução de ácido e agite.
- 6- Transfira o conteúdo do erlemmeyer para o béquer de 50 mL, meça o pH da mistura, determinando em seguida o ΔG° e ΔS° para a ionização do ácido como descrito anteriormente.
- 7- Discuta sobre a espontaneidade da reação. O fator determinante é entrópico ou entálpico?

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- INVESTIGATING CHEMICAL SYSTEMS. CBA - teachers' guide. New York McGraw Hill, 1964, p. 32-1.
- CASTELLAN, G. N. Físico-química. Vol. 1, LTC Editora, 1984, p. 226
- SOUZA, Nereu J. Mello de – MARTINS FILHO, H. P. – Experimentos em Físico-Química – Ed. Universitária Paranaense – 1993.

PRÁTICA 09 – TERMODINÂMICA DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

INTRODUÇÃO

Em uma pilha eletroquímica, o contato elétrico entre dois metais com potenciais de oxidação diferentes gera uma diferença de potencial entre os metais imersos em soluções contendo os seus respectivos cátions. Para fazer uma pilha de chumbo-cobre, por exemplo, devemos criar uma semicélula para cada metal e ligar uma à outra eletricamente. A semicélula consiste em uma barra do metal (eletrodo) mergulhada numa solução contendo os cátions ou o sal do metal. As duas semicélulas entram em contato elétrico através de uma ponte salina, que permite o fluxo de íons de uma para a outra. A ponte salina a ser usada é um tubo em U preenchido com ágar-ágar contendo um sal. O diagrama da célula completa tem, portanto, a aparência mostrada na Figura 1, que segue a convenção recomendada pela IUPAC: anodo à esquerda e catodo à direita.

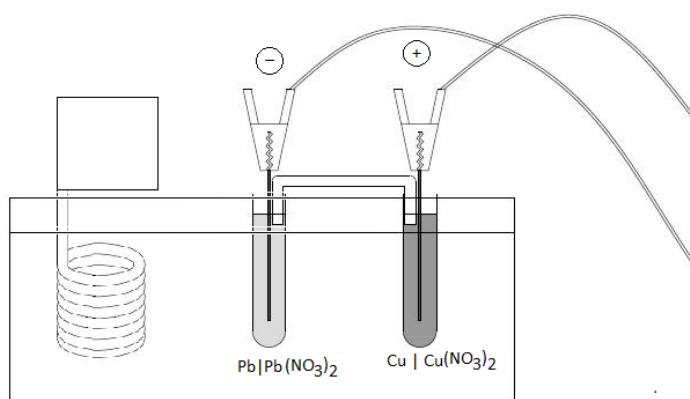


Figura 1 – Esquema da célula eletroquímica: $Pb(s) | Pb^{2+}(aq) || Cu^{2+}(aq) | Cu(s)$

Nesta pilha específica, a reação eletroquímica responsável pelo fluxo de elétrons é a seguinte: $Cu^{2+}(aq) + Pb(s) \rightarrow Cu(s) + Pb^{2+}(aq)$

Portanto, o eletrodo de chumbo é o eletrodo negativo (anodo) e o eletrodo de cobre é o positivo (catodo).

A reação pode ser investigada do ponto de vista termodinâmico, avaliando-se a direção espontânea da reação, o calor envolvido e a variação de entropia que o acompanha. Pode-se mostrar que a energia de Gibbs da reação relaciona-se com a diferença de potencial da pilha do seguinte modo: $\Delta G^0 = -n F \Delta E^0$

onde n é o número de mol de elétrons transferidos de um metal para o outro na reação e F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$). O valor de ΔG padrão da reação pode ser determinado então através da medida da ΔE^0 da pilha, que é a diferença de potencial medida com soluções de concentração igual a 25°C .

As variações de outras propriedades termodinâmicas (H e S) podem ser obtidas pela relação com ΔG . Da termodinâmica fundamental sabemos que: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$

Se derivarmos toda a equação em relação a temperatura, considerando a pressão constante e ΔH independente da temperatura, obtemos:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$$

Assim podemos determinar ΔS se soubermos como varia o ΔG da reação com a temperatura da pilha. Aproveitando a relação entre ΔG e ΔE da pilha obtemos a equação abaixo:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial(nF\Delta E)}{\partial T} \right)_p = nF \left(\frac{d\Delta E}{dT} \right)$$

Obtemos então ΔS determinando a função que existe entre a ΔE da pilha e a temperatura. Na prática medimos a diferença de potencial da pilha colocada em um banho termostatizado em várias temperaturas. Através do gráfico ΔE versus T determina-se o valor de ΔS° . Finalmente o valor do ΔH° pode ser obtido indiretamente, substituindo-se os valores já encontrados de ΔG° e ΔS° na expressão: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$.

Obs.: Note que foi feita a suposição que as grandezas termodinâmicas são constantes no intervalo de temperatura usado, assim: ΔH , ΔG e ΔS são praticamente iguais a ΔH° , ΔG° e ΔS° .

MATERIAL

Banho termostatizado, 2 béqueres de 50 mL, solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$), solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$), barra de chumbo, barra ou fio grosso de cobre, pontes salinas de KNO_3 , um multímetro com precisão de mV, cabos apropriados para medidas de diferença de potencial e palha de aço.

PROCEDIMENTO

- 1- Esfregue os materiais com palha de aço até que suas superfícies fiquem brilhando.
- 2- Monte a pilha eletroquímica dentro de um banho termostatizado seguindo o esquema da Figura 1.
- 3 - Coloque o termômetro dentro da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.
- 4- Adicione gelo à água ao banho termostatizado de modo a alcançar uma temperatura próxima de 15°C . Inicie o aquecimento medindo a diferença de potencial a intervalos de 5°C até 60°C . Anote os dados na tabela I:

$\theta / ^\circ\text{C}$	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
$\Delta E / \text{mV}$										

Obs.: Os cabos devem ficar desconectados durante o equilíbrio térmico. Deixe-os conectados apenas durante a leitura dos potenciais.

8- Faça um gráfico de ΔE (V) versus Temperatura (K), e através desse gráfico determine: o valor do ΔE° , o ΔG° , ΔS° e o ΔH° para a reação da pilha.

9 – Compare com valores da literatura.

Obs.: Os valores podem ser obtidos através dos valores de formação de produtos menos reagentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

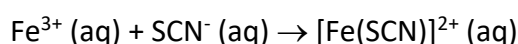
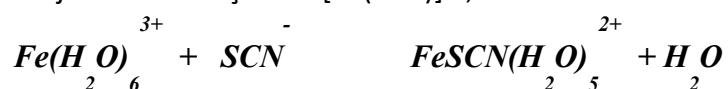
- BEAULIEU, L. P. J. Chem. Education. *A general chemistry thermodynamics experimenty*. v.55, n.1, p.53, 1978.
- CASTELLAN, G. N. Físico-química. Vol. 1, LTC Editora, 1984, p. 414
- SHOEMAKER, D. P. ; GARLAND, C. W. Experiments in physical chemistry New York: Mc Graw-Hill, 1962, p.199.
- SOUZA, Nereu J. Mello de – MARTINS FILHO, H. P. – Experimentos em Físico-Química – Ed. Universitária Paranaense – 1993.

PRÁTICA 10 – EQUILÍBRIO QUÍMICO E ESPECTROFOTOMETRIA

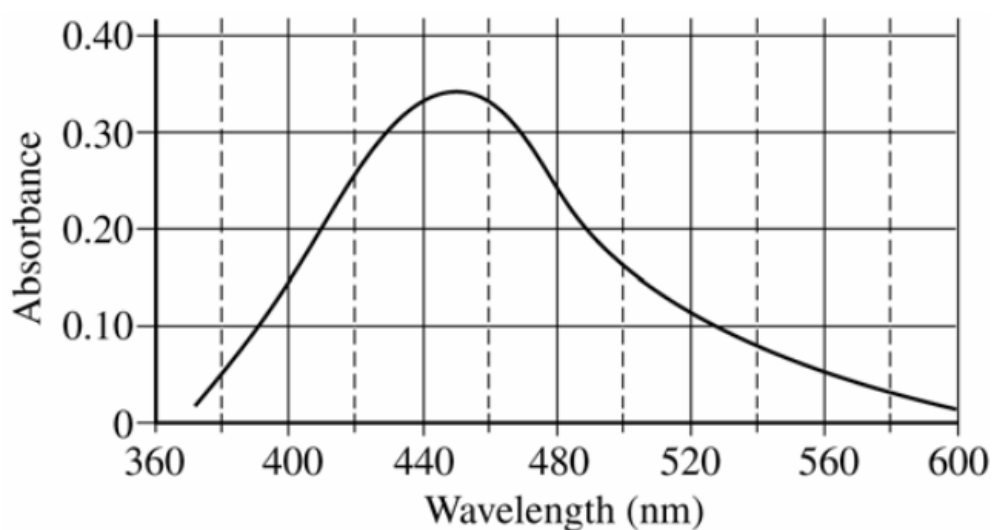
INTRODUÇÃO

Esse experimento visa a determinação da concentração de íons Fe (III) através de análise espectrofotométrica. Isso se deve ao fato de que os íons Fe (III) reagem rapidamente com tiocianato (SCN^-) em solução aquosa, produzindo uma série de complexos solúveis de coloração vermelha. Estes complexos, cuja formação depende da concentração de tiocianato na mistura de reação, podem ser formulados como $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ onde $n = 1$ a 6. O íon Fe (II) não reage com tiocianato.

Neste experimento, será utilizada uma baixa concentração de SCN^- para garantir o domínio do complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ (aq) na mistura reacional. Sabe-se que, se a $[\text{SCN}^-]$ for igual a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, o complexo principal passa a ser o $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ (aq). Nesta experiência as relações $[\text{SCN}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ serão tais que admitiremos que a reação preponderante seja a de formação do $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, de acordo com a equação:



O complexo formado é facilmente identificado pela cor "vermelho sangue" em solução.



Ácidos fortes (HCl ou HNO_3) devem estar presentes para reprimir a reação de hidrólise: $\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ (\text{aq})$. O ácido sulfúrico não deve ser usado porque os íons sulfato tendem a formar complexos com os íons Fe(III).

A análise colorimétrica se baseia no fato de que diferentes substâncias absorvem diferentemente a radiação de um determinado comprimento de onda; em outras palavras, cada substância apresenta um espectro de absorção característico. Por outro lado, quando soluções da mesma natureza, mas de diferentes concentrações, são atravessadas por um mesmo tipo de radiação (isto é, radiação de igual comprimento de onda), existe uma relação quantitativa entre a fração da radiação transmitida

(transmitância) e a concentração da solução. Esta relação, conhecida como lei de Lambert-Beer, é dada por:

$$T = 10^{-\epsilon bc}$$

onde:

T = transmitância (relação entre a intensidade da luz transmitida e da luz incidente),

ϵ = absorvância molar,

b = o caminho óptico (espessura do meio atravessado pela radiação) em cm

c = a concentração em mol por litro.

A absorvância, A, é definida por:

A = $-\log T$, ou seja:

A = ϵbc

A última equação mostra que é possível, escolhido um determinado comprimento de onda, construir uma curva padrão através da medida de A para diferentes concentrações da solução desde que se trabalhe com uma mesma célula. A partir dessa curva, pode-se descobrir a concentração de outras soluções através da medida da absorvância das mesmas. Assim, vamos utilizar a lei de Lambert-Beer para calcular a concentração de tiocianato férrico em diversas soluções aquosas e, a partir dos dados obtidos, calcular a constante de equilíbrio químico.

MATERIAL

Espectrofotômetro de UV-VIS, tubos de ensaio, cubetas, solução A = sulfato férrico amoniacal ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) a $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; solução B = tiocianato de potássio $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, solução C = $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ preparada em HNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

PROCEDIMENTO:

I – Aquisição da curva padrão (Lei de Lambert-Beer)

- 1- Prepare as soluções em tubo de ensaio conforme indicado na tabela I. Não se preocupe em homogeneizar as soluções nesse momento.
- 2- Configure o espectrofotômetro para fazer a leitura em 450 nm. Use como branco a solução A.
- 3- Proceda à leitura da absorvância das soluções preparadas. Para isso, transfira a solução mais diluída para um béquer para garantir a homogeneização da mesma. Ambiente a cubeta com esta solução, meça a absorvância e anote o valor.
- 4- Proceda da mesma maneira para as demais soluções.
- 5- Encontre a equação da reta referente à curva de calibração e calcule o valor do coeficiente de absorvância molar.

Tabela I – Medidas de absorvância de soluções de complexo de concentrações conhecidas

Tubo	Volume de solução C (mL)	Volume de solução B (mL)	Volume de H ₂ O (mL)	[Fe(SCN)] ²⁺ (mol.L ⁻¹)(*)	Absorvância a 450 nm
1	5,0	5,0	4,0		
2	5,0	4,0	5,0		
3	5,0	3,0	6,0		
4	5,0	2,0	7,0		
5	5,0	1,0	8,0		

(*) Para o cálculo dessas concentrações, lembre-se que o tiocianato é o reagente limitante e que portanto, $[[Fe(SCN)]^{2+}] \approx [KCNS]$

II - Determinação das concentrações do complexo no equilíbrio

- 1- Prepare as soluções de acordo com a Tabela II e meça e anote o valor das respectivas absorvâncias conforme feito no item anterior.
- 2- Complete a Tabela III e discuta sobre o valor da constante de equilíbrio encontrada (média dos valores obtidos em cada linha).

Tabela II – Medida da absorvância de soluções de complexo de concentrações desconhecidas

Tubo	Volume de solução A (mL)	Volume de solução B (mL)	Volume de H ₂ O (mL)	Absorvância a 450 nm
6	7,0	7,0	0,0	
7	6,0	6,0	2,0	
8	5,0	5,0	4,0	
9	4,0	4,0	6,0	
10	3,0	3,0	8,0	

Tabela III – Concentrações (mol.L⁻¹) dos íons envolvidos na reação e absorvância do produto formado.

Tubo	[Fe(SCN)] ²⁺ (mol.L ⁻¹)(**)	[Fe ³⁺] _{in}	[Fe ³⁺] _{eq}	[SCN ⁻] _{in}	[SCN ⁻] _{eq}	K _{eq} (adimensional!)
6						
7						
8						
9						
10						

(**) Nessa tabela, o valor da [Fe(SCN)]²⁺ será determinada pela curva de calibração, ou seja: $c = A/\epsilon b$

Legenda: []_{in} = concentração inicial; []_{eq} = concentração no equilíbrio

BIBLIOGRAFIA:

Adaptado de “Experimentos de Química Geral” – Alda Maria Pawlosky et al – 2ª edição – UFPR.

L. G. Sillen e A. E. Mortell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, The Chemical Society, publicação especial nº 17, pág. 119, 1964.