

Medição de entalpia de neutralização

Química – 12º Ano

Combustíveis, Energia e Ambiente
Actividades de Projecto Laboratorial

Maio 2018

Jorge R. Frade, Ana Teresa Paiva

Dep. Eng. Materiais e Cerâmica

Universidade de Aveiro

1. Objectivos:

- Efectuar uma medição de entalpia de reacção de neutralização.
- Compreender princípios de funcionamento da calorimetria e factores que influenciam a sua precisão.
- Estimar erros de leitura e utilizar uma calibração para correcção de resultados.

2. Fundamentos

Muitas reacções químicas espontâneas são exotérmicas ($\Delta H_{\text{R}}^{\circ} < 0.0$), isto é, libertam calor, provocando subida de temperatura no sistema ou no meio circundante. Estes efeitos permitem a utilização de métodos de calorimetria baseadas na medição do calor libertado ou na detecção de variações de temperatura. Além das reacções de queima de combustíveis, existem outros exemplos de reacções exotérmicas com muita importância científica e tecnológica tais como as reacções de oxidação de metais e as reacções de neutralização de um par base-ácido:



A entalpia desta neutralização é

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = - 57,3 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

O seu valor pode ser medido por uma técnica de calorimetria em condições praticamente adiabáticas, isto é, mantendo desprezáveis as perdas de calor para o exterior. Nestas condições, a entalpia de neutralização será igual em valor absoluto ao calor sensível da solução neutralizada, com sinal contrário, isto é, $Q_{\text{sol}} + \Delta H_{\text{R}}^{\circ} \approx 0$, ou

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = - m C_p \Delta T = - V \rho C_p \Delta T \quad (3)$$

sendo m a massa de solução neutralizada, C_p a sua calor específico e $\Delta T = T_2 - T_1$ a variação de temperatura. A Tabelas I e II mostra valores típicos de calor específico e a Tabela II mostra os valores de massa específica necessários para calcular a massa a partir dos volumes utilizados.

A precisão destas medidas calorimétricas pode ser determinada por limitações nos instrumentos de medida de temperatura (termómetros, termopares, ou outros tipos de sensores) ou pela perda de calor para o exterior, que depende da qualidade do isolamento e da duração das medições. Deste modo, poderá ser aceitável uma metodologia experimental que permita efectuar o ensaio num curto intervalo de tempo, sem cuidados especiais com o isolamento. Neste caso, é provável que a condutividade térmica do recipiente onde ocorre a reacção possa influenciar os resultados.

Comparando recipientes típicos de poliestireno (isolante), vidro e metal (bom condutor térmico) verifica-se que os desvios da condição adiabática são mínimos no caso do recipiente de poliestireno, intermédios no recipiente de vidro e máximos no recipiente de metal. Note-se ainda que a aplicação de melhores condições de isolamento tende a dificultar e atrasar a leitura, com os consequentes desvios da condição adiabática.

Tabela I : Valores do calor específico C_p de soluções aquosas de NaCl, NaOH e HCl

obtidos a partir de dados da literatura (R.H. Perry e C.H. Chilton, Chemical Engineers' Handbook, Mc.Graw-Hill, 4ª Ed., 1973)

Concentração	Cp ((kJ kg ⁻¹ K ⁻¹))		
(mol/dm ³)	NaCl (25°C)	NaOH (20°C)	HCl (20°C)
0,5	4,05	4,08	4,05
1,0	3,92	3,99	3,92
2,0	3,71	3,84	3,68
4,0	3,44	3,58	3,26

Tabela II : Valores de massa específica (ρ) de soluções aquosas de NaCl, NaOH e HCl obtidos a partir de dados da literatura (R.H. Perry e C.H. Chilton, Chemical Engineers' Handbook, Mc.Graw-Hill, 4ª Ed., 1973)

Concentração	ρ (g/cm ³)		
(mol/dm ³)	NaCl (25°C)	NaOH (20°C)	HCl (20°C)
0,5	1,017	1,020	1,002
1,0	1,037	1,040	1,007
2,0	1,076	1,079	1,017
4,0	1,156	1,158	1,037

3. Equipamento, materiais e reagentes

- Solução aquosa de HCl 2 mol/dm³
- Solução aquosa de NaOH 2 mol/dm³
- Termómetro
- Material de vidro (copos, bureta, funil)
- Copos de poliestireno, preferencialmente com tampa.

4. Procedimento experimental

1. Prepare 150 ml de solução aquosa de NaOH com concentração 2,0 mol/dm³ e 150 ml de solução de HCl com igual concentração. Faça uma leitura de temperatura em cada uma dessas soluções e assegure-se que essas leituras são idênticas ou muito próximas. Registe o valor médio como a temperatura inicial T₁.
2. Meça 50 ml de solução de NaOH para um copo de vidro de 150 ml.
3. Meça 50 ml da solução de HCl para um copo de 100 ml e verta os 50 ml da solução de HCl sobre os 50 ml de solução de NaOH, usando a bureta e o funil.

Agite durante cerca de 1 minuto, contado a partir do início da neutralização, e meça a temperatura num ponto próximo do centro da solução neutralizada. Efectue outras medições de temperatura com intervalos de 2 em 2 minutos. Registe os seus resultados na tabela III.

4. Estime a massa específica ρ e o seu calor específico C_p (Tabelas I e II), calcule o número de moles e estime o valor da entalpia de neutralização, admitindo que as medições de temperatura são efectuada em condições quase adiabáticas.

$$\Delta H = - V \rho C_p \Delta T/n \quad (4)$$

5. Calcule a diferença relativa entre os valores de entalpia por si obtidos e o valor de referência -57,3 kJ/mol, isto é, $\varepsilon = 100\% \times (\Delta H + 57,3)/57,3$. Avalie também o erro

relativo da medição do termómetro tendo em conta a precisão de $\pm 0,5^\circ\text{C}$, isto é,

$\varepsilon_{\text{term}} = 100\% \times 1 / \Delta T$. Compare os valores de ε e $\varepsilon_{\text{term}}$ e verifique que a precisão do instrumento de medida pode ser determinante.

6. Recalcule os valores de entalpia de neutralização para cada uma das restantes medições de temperatura e verifique que a falta de isolamento (ou isolamento imperfeito) resulta em erros crescentes com o tempo.

7. Meça 50 ml de solução 2 mol/dm³ para um copo de poliestireno e repita os passos 3 a 6 efectuando a neutralização no copo de poliestireno. Caso disponha de agitador magnético poderá melhorar a realização experimental seguindo as instruções abaixo indicadas (*).

8. Dilua as soluções aquosas de NaOH e HCl de forma a obter soluções com concentrações 1 mol/cm³ e repita os passos 2 a 6 com estas soluções. Verifique que, neste caso, a precisão dos resultados obtidos pode ser limitada pela precisão do instrumento de medida da temperatura.

9. Estime os erros cometidos nas suas medidas misturando 50 ml de água à temperatura ambiente (T_1) e 50 ml de água quente, a uma temperatura T_3 entre 45° e 50°C. Agite durante 1 minuto, meça a temperatura resultante T_4 e avalie a diferença entre esta temperatura lida e o valor médio das temperaturas da água fria e da água quente, isto é:

$$\delta T = T_4 - (T_3 - T_1)/2.$$

Tabela III: Tabela de registo de resultados, cálculo da entalpia de neutralização e

