

A ENTALPIA DE SUBLIMAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO (UM EXPERIMENTO SIMPLES ENVOLVENDO GELO-SECO)

J. A. Simoni

*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
Campinas (SP) - CEP 13.081*

Recebido em 11/04/89

ABSTRACT

A simple experiment for determination of the sublimation heat of the solid carbon dioxide by using the direct calorimetry is described.

The experiment can easily be carried out in a period of 4 hours. It can be offered to freshmen and advanced chemistry students.

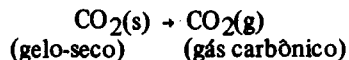
The results obtained by 23 students showed (26.4 ± 1.3) kJ/mol for the heat of sublimation (mean value $\pm$ one standard deviation), which agrees, within experimental error, with the value calculated from literature data of vapour pressure.

1. INTRODUÇÃO

Experimentos de calorimetria são utilizados frequentemente em disciplinas introdutórias como Química Geral e em estágios mais adiantados como Físico-Química Experimental, por sua importância conceitual e pela sua utilidade prática.

Muitos experimentos sobre este assunto têm sido desenvolvidos, bastando observar livros de Química Geral¹ e de Físico-Química² e revistas voltadas ao ensino da Química³⁻¹¹.

O rigor com que é realizado o experimento e o tratamento dos dados experimentais dependem do estágio em que se encontra o aluno e dos objetivos da disciplina. Descreve-se neste artigo um experimento que pode ser realizado em 4 horas, podendo ser oferecido aos ingressantes e aos alunos mais adiantados. Trata-se da determinação da variação de entalpia de sublimação do dióxido de carbono sólido (gelo-seco), cujo processo pode ser descrito como:



2. REAGENTES E MATERIAL

1 termômetro de vidro com divisões de até 0,2°C
1 balança semi-analítica (0,01 g)
copos plásticos, tipo descartável de ~ 180 ml
gelo-seco em barrinhas
bloco ou chapas de "ISOPOR" para envolver o copo e tapá-lo.

3. PROCEDIMENTO

Pese cerca de 100 g de água no copo plástico e coloque-o dentro do bloco de "ISOPOR", onde, previamente, um buraco para tal finalidade tenha sido feito. Ao invés de se utilizar inicialmente um único bloco, e daí construir-se a cavidade para o copo e a tampa, pode-se também utilizar uma chapa de "ISOPOR" e construir em torno do copo o isolamento térmico necessário e também a tampa.

Meça a temperatura inicial (T_i) da água e anote-a. Pese de 5 a 7 g de gelo-seco (uma barrinha de ~ 2cm) em um outro copo plástico. Transfira-a ao copo com água e tape-o. A tampa deve estar preso o termômetro, cujo bulbo deve situar-se no centro do volume de água. Todos os passos devem ser completados o mais rapidamente possível.

Observe e anote a temperatura de tempos em tempos, sem retirar o termômetro da posição; ao final da sublimação o borbulhamento cessa e a temperatura atinge um valor constante (temperatura final, T_f). O processo de sublimação leva de 5 a 8 minutos para se completar.

Neste experimento agitação externa não é necessária; o próprio desprendimento do gás é suficiente para a homogeneização da temperatura. O procedimento deve ser repetido por mais duas vezes.

A diferença ($T_f - T_i$) pode ser obtida por subtração simples ou, de uma maneira mais correta, construindo-se a curva temperatura x tempo para determiná-la, como nos experimentos usuais de calorimetria¹².

Mais a frente, em "sugestões", tem-se um procedimento alternativo e mais completo para realizar o experimento.

4. TEORIA E TRATAMENTO DOS DADOS

Considerando que o calorímetro seja adiabático (o que não é) e sendo a sublimação um processo endotérmico, há uma transferência de energia da água (principalmente), do termômetro e do copo, para o gelo-seco. Como o processo é realizado a pressão constante, a função termodinâmica mais conveniente para o caso é a entalpia, e a variação desta ($\Delta_{\text{sub}} H$) pode ser calculada como:

$$\Delta_{\text{sub}} H = -q/n \quad \text{equação 1}$$

onde n é a quantidade de CO_2 sublimado ($n = \text{massa}(\text{CO}_2)/$

massa molar (CO_2) e q é o calor transferido durante o processo. Este pode ser calculado pela expressão:

$$q = \int_{T_i}^{T_f} C \, dT \quad \text{equação 2}$$

onde T é a temperatura e C é a capacidade calorífica do sistema. Esta pode ser calculada, aproximadamente, como a soma das capacidades caloríficas da água, do copo e do termômetro, ou seja:

$$C = C(\text{água}) + C(\text{copo}) + C(\text{termômetro}) \quad \text{equação 3}$$

sendo $C = m.c$, onde m é a massa e c é o calor específico do material (água, poliestireno, vidro e mercúrio). A utilização das equações 1, 2 e 3 pode ser feita de maneira distinta de acordo com o nível dos alunos e os objetivos da disciplina.

5. ALUNOS INICIANTE (QUÍMICA GERAL)

Neste caso a equação 2 pode ser simplificada considerando-se como capacidade calorífica do sistema (C), somente a contribuição da água pois, esta representa ~98% de C , ou seja: $C = C(\text{água}) = m(\text{água}) \cdot c(\text{água})$

Aqui também pode-se tomar o calor específico da água como constante no intervalo de temperatura utilizado, de modo que a equação 2 integrada pode ser usada como:

$$q = m(\text{água}) \cdot c(\text{água}) \cdot \Delta T = m(\text{água}) \cdot c(\text{água}) (T_f - T_i) \quad \text{equação 4}$$

6. ALUNOS ADIANTADOS (FÍSICO-QUÍMICA)

Aqui é possível trabalhar com muito mais rigor, pois os alunos já possuem um maior conhecimento de Termodinâmica, e já trabalharam com integrações semelhantes quando trataram da determinação da variação de entalpia de reação em função da temperatura¹³ (equação de Kirchhoff).

O aluno deve ser estimulado a procurar as capacidades caloríficas da água, do plástico (poliestireno), do vidro e do mercúrio, e a avaliar a massa de vidro e de mercúrio no termômetro. Discussões sobre a temperatura em que está ocorrendo a transformação, qual a influência da solubilidade do CO_2 em água e da adiabaticidade do calorímetro no valor de $\Delta_{\text{sub}} H$, são interessantes para estes alunos. Além destes aspectos o aluno pode calcular o valor de $\Delta_{\text{sub}} H$ através da Segunda Lei da Termodinâmica utilizando dados de pressão de vapor existentes na literatura¹⁴.

A utilização de um sistema de calibração elétrica é uma maneira bem mais exata e elegante de determinar a capacidade calorífica do sistema. Sua construção e uso são relativamente simples e serão brevemente detalhados em futuro artigo deste mesmo autor. Onde não se tem equipamento elétrico disponível, uma calibração por reação química pode ser utilizada na determinação de C ^{2,12}.

7. RESULTADOS

Este experimento foi realizado por alunos ingressantes no curso de Química em 1988, no IQ-UNICAMP. Em 23 determinações obtiveram-se valores de $\Delta_{\text{sub}} H$ variando na faixa de 24,4 a 29,6 kJ/mol, sendo que 70% dos resultados apresentaram uma diferença em relação ao valor médio, menor que 3%. O valor de $\Delta_{\text{sub}} H$ encontrado foi de $(26,4 \pm 1,3)$ kJ/mol (valor médio $\pm$ desvio padrão), que corresponde a um desvio padrão relativo de 5%.

O valor calculado para a $\Delta_{\text{sub}} H$ a partir de dados de pressão de vapor¹⁴, utilizando-se a equação de Clausius-Clapeyron é de 25,88 kJ/mol, portanto o valor experimental e o da literatura são concordantes dentro do erro experimental.

8. SUGESTÕES

Combinando-se as equações 4 (simplificada) e 1, eliminando-se n e resolvendo-se para ΔT , obtém-se uma expressão que serve de base para um procedimento alternativo:

$$\Delta T = - \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{m(\text{água}) \cdot c(\text{água}) \cdot M(\text{CO}_2)} \cdot m(\text{CO}_2) \quad \text{equação 5}$$

onde $M(\text{CO}_2)$ é a massa molar de CO_2 e $m(\text{CO}_2)$ é a massa de CO_2 que sublimou.

Neste caso adota-se o seguinte procedimento: coloca-se todo o sistema sobre uma balança eletrônica com leitura digital. Tira-se e anota-se a temperatura inicial da água. Em seguida, adiciona-se uma barrinha de gelo-seco ao calorímetro e, de tempos em tempos, faz-se a leitura da temperatura e da massa de CO_2 existente. Cada ponto experimental corresponde a um valor de T e a um valor $m'(\text{CO}_2)$ (massa de CO_2 que ainda não sublimou). Assim, construindo-se um gráfico de $T \times m'(\text{CO}_2)$ obtém-se uma reta cuja inclinação é $(T_i - T)/(m'_i(\text{CO}_2) - m'(\text{CO}_2))$, que nada mais é, senão $-\Delta T/m(\text{CO}_2)$, que é igual a $\Delta_{\text{sub}} H/(m(\text{água}) \cdot c(\text{água}) \cdot M(\text{CO}_2))$, conforme mostra a equação 5.

A tabela 1 e a figura 1 mostram os dados obtidos em um experimento realizado desta forma.

Uma correlação mais pobre dos dados ocorre no início do experimento, uma vez que a temperatura e a quantidade de CO_2 variam muito rapidamente.

Utilizando-se o método dos mínimos quadrados e desprezando-se o ponto inicial (7,10 g e 22,1°C), obteve-se um valor para $\Delta_{\text{sub}} H = (26,2 \pm 0,2)$ kJ/mol. O coeficiente de correlação foi de 0,99986, demonstrando a aplicabilidade da equação 5 a esses dezesseis pontos experimentais. Outra vez o valor de $\Delta_{\text{sub}} H$ encontrado coincide com o calculado por dados de pressão de vapor, dentro do erro experimental.

Este procedimento tem a vantagem de fornecer um número relativamente grande de dados experimentais, possibilitando um tratamento estatístico com um único experimento, o que é impossível no caso anterior, a menos que se repita várias vezes o procedimento.

TABELA 1. Temperatura e massa de CO₂ não sublimado (m' (CO₂)).

Temperatura/°C	Massa de CO ₂ /g (m' (CO ₂))
22,1	7,10
20,4	6,30
19,0	5,33
17,8	4,44
16,7	3,75
15,8	3,10
14,9	2,47
14,2	1,99
13,8	1,63
13,2	1,30
12,8	1,00
12,5	0,79
12,3	0,60
12,1	0,44
11,9	0,32
11,8	0,24
11,7	0,17

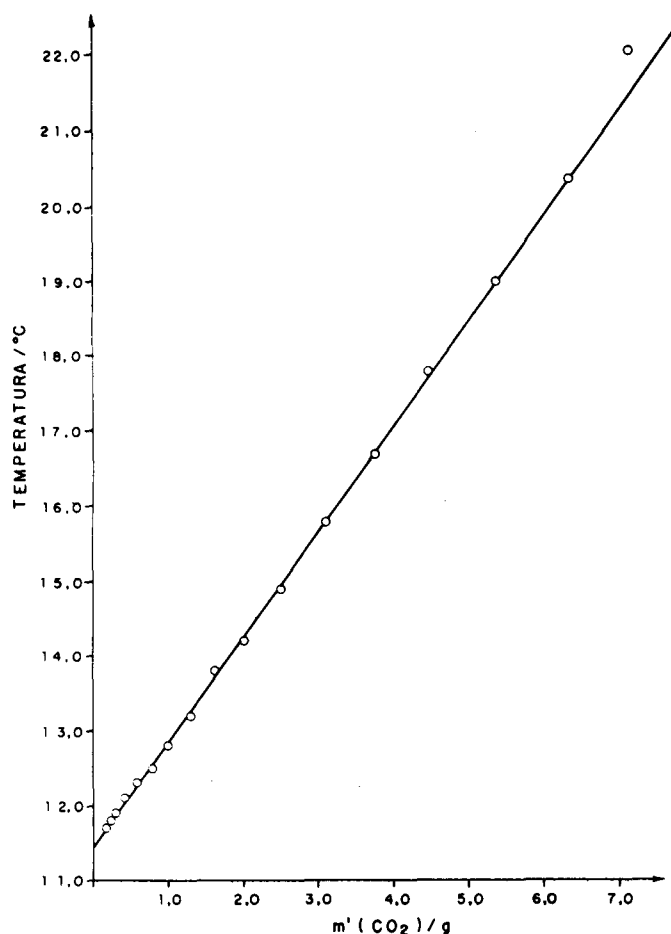


Figura 1. Relação entre a temperatura da água no calorímetro e a massa de CO₂ não sublimado.

9. COMENTÁRIOS GERAIS

Qualquer que seja o procedimento adotado, é possível explorar outros aspectos relacionados com a substância CO₂, como por exemplo: comparações qualitativas entre as transições do gelo-seco e do gelo comum (água), a “sublimação” do CO₂ em água contendo hidróxido de cálcio, a formação do carbonato e sua dissolução com soluções ácidas, a sublimação do CO₂ em água contendo indicadores ácido-base, indo até a brincadeira como a sua sublimação em água contendo detergente.

Como recomendação final, deve-se tomar cuidado com o seu manuseio; o toque rápido e leve com os dedos não causa nenhum dano; porém deve-se evitar seu contato com adornos metálicos como anéis e pulseiras pois a alta condutividade térmica dos metais pode levar a lesões sérias.

REFERÊNCIAS

- 1 Sacks, L.J.; “Experimental Chemistry”, The Macmillan Company, New York, 1st ed, (1971).
- 2 Daniels, F.; Williams, J.W.; Bender, P.; Alberty, R.A.; Cornwell, C.D.; Harriman, J.E.; “Experimental Physical Chemistry”, McGraw-Hill Book Company, 7th ed., (1970)
- 3 Johnson, D.A.; *J. Chem. Educ.* (1968) 45, 236
- 4 Stevenson, G.R.; *J. Chem. Educ.* (1972) 49, 781
- 5 Banks, R.C.; Carter, L.; Peterson, E.R.; *J. Chem. Educ.*, (1975) 52, 235
- 6 Raw, I.; Bromley, A.; Holleman, G.; Pariser, E.R.; Vournakis, J.; *J. Chem. Educ.* (1974) 51, 829
- 7 Baffier, N.; Letellier, P.; Labbe, J.P.; *J. Chem. Educ.* (1976) 53, 597
- 8 Smith, R.L.; Pinnick, H.R.; *J. Chem. Educ.* (1980) 57, 154
- 9 Mahoney, D.W.; Sweeney, J.A.; Davenport, D.A.; Rame-tte, R.W.; *J. Chem. Educ.* (1981) 58, 730
- 10 Bailey, R.A.; Zubrick, J.W.; *J. Chem. Educ.* (1981) 58, 732
- 11 Wentworth, R.A.D.; *J. Chem. Educ.* (1988) 65, 1022
- 12 Shoemaker, D.P.; Garland, C.W.; Steinfeld, J.I.; Mibler, J.W.; “Experiments in Physical Chemistry”, Mc Graw-Hill Book Company, 4th ed., (1981).
- 13 Moore, W.J.; “FísicoQuímica”, Editora Edgard Blucher Ltda., tradução da 4a. edição americana, (1976) 1, 60.
- 14 Boublik, T.; Fried, V.; Hala, E.; “The Vapour Pressure of Pure Substances”, Elsevier Scientific Publishing Company, (1973), 43.