

DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DE UM LÍQUIDO VOLÁTIL

META

Determinar a massa molar de um líquido volátil.

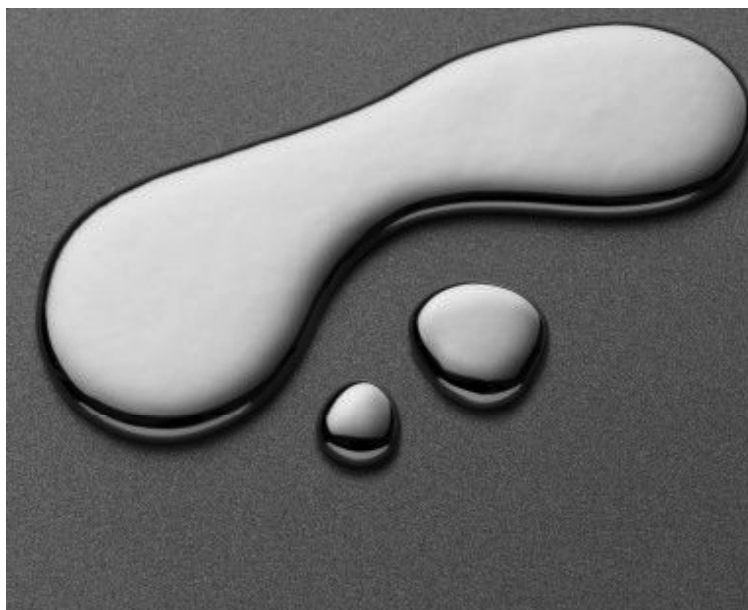
OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

a partir do Experimento de Dumas vamos utilizar a equação dos gases ideais para determinar a massa molar de um líquido orgânico volátil.

PRÉ-REQUISITOS

Conhecer o comportamento dos gases e a equação dos gases ideais.



Merúrio
(Fonte: <http://www.gettyimages.com>).

INTRODUÇÃO

A *massa molar* de uma substância é a massa de um mol de moléculas ($N = 6.10^{23}$) expressa em gramas. Por exemplo, a massa molecular da amônia (NH₃) é igual a 17,03 g mol⁻¹, ou seja, 6 10²³ moléculas de amônia equivalem a 17,03 g.

De maneira geral, a determinação da massa molecular de uma substância tem por objetivo estabelecer sua fórmula molecular. Se conhecermos a composição centesimal de uma substância e dadas as massas atômicas dos elementos constituintes, obtêm-se apenas a fórmula empírica. Assim, a análise química do etano (C₂H₆) mostra que a substância é constituída de carbono e hidrogênio na proporção de um átomo de carbono para três átomos de hidrogênio, o que nos leva a fórmula empírica do etano para CH₃. Todavia, temos que ter em mente que essa mesma proporção (1:3) corresponde a qualquer molécula (CH₃)_n sendo $n = 1,2,3,\dots$. Só a determinação da massa molecular do etano permite decidir sobre o valor de n , de modo a obter-se a fórmula molecular, mas para tanto um valor aproximado da massa molecular é suficiente.

O método de Dumas é um dos procedimentos mais simples para determinar a massa molar de um líquido volátil desconhecido. Neste método, aquecemos uma amostra do líquido em um frasco com um pequeno orifício até que toda a amostra se vaporize. Devido ao volume ocupado pelo vapor sob pressão atmosférica ser muito maior que o volume ocupado pelo líquido, parte do vapor irá escapar do frasco. No entanto, o vapor que permanece no frasco irá conter o número de mols de uma substância que preencha o volume do frasco sob pressão constante e temperatura de vapor.

A relação entre pressão (p), temperatura (T), e o número de mols de uma substância (n) no estado vapor ou gás é expresso pela equação dos gases ideais, como vimos na Aula 1:

$$pV = nRT \quad (\text{Eq. 1})$$

O valor de R na Equação 1 é a constante de proporcionalidade, ou seja, é o valor do qual dependem as unidades envolvidas.

Quando a pressão é expressa em atmosferas e o volume em litros, R é $8,21 \times 10^{-2} \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

O químico Jean Baptiste Dumas (1800-1884) (Ver Figura 1) foi um dos primeiros a reconhecer que se poderia usar a equação de gás ideal para determinar a massa molar de gases, como descrito acima.



**Jean Baptiste
André Dumas**

Químico Francês (14 julho 1800 - 10 abril 1884). Conhecido pelo seu trabalho em sínteses e análise de compostos orgânicos, assim como na determinação de pesos atômico pela medida de da densidade de vapor. Figura 1: Foto de Jean B. A. Dumas.

Para começar, nós precisamos expressar o número de mols de uma substância (n) presente em uma amostra de gás utilizando a Equação 2:

$$\text{mols do gás} = \frac{\text{massa da amostra (g)}}{\text{massa molar (g mol}^{-1}\text{)}} = \frac{m}{MM} \quad (\text{Eq. 2})$$

Sendo m é a massa da amostra de gás em gramas, e MM é a massa molar da substância em g mol^{-1} .

Substituindo $\left(\frac{m}{MM}\right)$ por n na Equação 1, obtemos a Equação 3:

$$pV = \left(\frac{m}{MM}\right)RT \quad (\text{Eq. 3})$$

Que podemos rearranjar para produzir a Equação 4, para expressar em termos de massa molar:

$$MM = \left(\frac{RT}{p}\right)\left(\frac{m}{V}\right) \quad (\text{Eq. 4})$$

A densidade ($\tilde{\rho}$) de uma substância é a razão entre a massa e o seu volume, como mostra a Equação 5:

$$\tilde{\rho} = \frac{m}{V} \quad (\text{Eq. 5})$$

Podemos substituir $\tilde{\rho}$ por $\left(\frac{m}{V}\right)$ na Equação 4, resultando na Equação 6:

$$MM = \left(\frac{RT}{p}\right)\tilde{\rho} \quad (\text{Eq. 6})$$

A Equação 6 é bastante significativa: se pudermos determinar a massa de um volume conhecido de vapor ou gás a uma temperatura e pressão também conhecidas, podemos então calcular a densidade do gás e então determinar sua massa molar. O modo mais simples de determinar a massa de uma amostra vaporizada de um líquido volátil é condensar o vapor para líquido, e então pesá-lo. O líquido volátil possui a mesma massa molar esteja ele na fase sólida, gasosa ou líquida.

Suponha então que vamos utilizar o método de Dumas para determinar a massa molar de uma amostra de um líquido volátil desconhecido. A partir de dados experimentais obtidos em laboratório, chegamos aos seguintes valores: massa do líquido condensado, 1,03g, volume do frasco, 272 mL, temperatura de vapor, 370 K e pressão atmosférica de 758 mm Hg.

Primeiramente precisamos sempre estar atentos nas unidades envolvidas. Normalmente se utiliza pressão expressa em atmosferas, volume em Litros e temperatura em Kelvin. Para expressar a pressão em unidades de atmosferas, seguimos como mostra a Equação 7:

$$\begin{aligned} \text{pressão (atm)} &= \text{pressão (mmHg)} \left(\frac{0,001316 \text{ atm}}{1 \text{ mm Hg}} \right) \\ &= (758 \text{ mmHg}) \left(\frac{0,001316 \text{ atm}}{1 \text{ mm Hg}} \right) = 0,9975 \text{ atm} \end{aligned} \quad (\text{Eq.7})$$

E para o volume de mL para Litros, podemos usar a Equação 8.

$$\begin{aligned} \text{Volume (L)} &= \text{Volume (mL)} \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) \\ &= 272 \text{ mL} \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) = 0,272 \text{ L} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 8})$$

Uma vez que a massa de vapor contido no frasco é idêntica à massa do líquido condensado, nós podemos calcular a densidade do vapor usando a Equação 5:

$$\rho \text{ (g L}^{-1}\text{)} = \frac{1,083 \text{ g}}{0,272 \text{ L}} = 3,98 \text{ g L}^{-1} \quad (\text{Eq.9})$$

E finalmente podemos então calcular a massa molar da substância usando a Equação 6:

$$MM = \left[\frac{(8,21 \times 10^{-2} \text{ L atm mol}^{-1} \text{K}^{-1})(370 \text{ K})}{0,9975 \text{ atm}} \right] (3,98 \text{ g L}^{-1}) = 121 \text{ g mol}^{-1} \quad (\text{Eq.10})$$

Neste experimento, você colocará aproximadamente 5 mL de um líquido volátil desconhecido em um frasco de Erlenmeyer previamente pesado e que contém um pequeno orifício na sua abertura. Será então aquecido sob a pressão atmosférica do laboratório até uma temperatura onde todo o líquido se vaporize. O líquido vaporizado forçará o ar originalmente presente no frasco a sair através do pequeno orifício. O Erlenmeyer deve ser resfriado imediatamente, fazendo com que o vapor que está dentro do frasco se condense na fase líquida. Você então determinará a massa de vapor que estava ocupando todo o interior do Erlenmeyer pela subtração da massa do frasco vazio pela massa do frasco que contém o vapor condensado. O volume do frasco pode ser determinado preenchendo-o com um volume de água conhecido. Então, usando o volume

do frasco e a massa, poderá calcular a densidade do vapor para finalmente encontrar a massa molar do líquido desconhecido, utilizando a temperatura e a pressão atmosférica do laboratório.

Um exemplo prático do uso da massa molar calculado a partir do método de Dumas é a determinação da porcentagem dos elementos constituintes da substância. O Cicloexano possui a seguinte composição centesimal:

$$\% \text{ Carbon} = 85,63\%$$

$$\% \text{ Hydrogen} = 14,37\%$$

Com esses dados, podemos determinar a fórmula empírica (F.E.) do composto a partir das massas atômicas dos constituintes, nesse caso, carbono ($12,011 \text{ g mol}^{-1}$) e hidrogênio ($1,008 \text{ g mol}^{-1}$). Se considerarmos 100 g do composto:

$$\text{mols C} = \left(\frac{85,63 \text{ g}}{12,011 \text{ g mol}^{-1}} \right) = 7,129 \text{ mols C} \quad (\text{Eq. 11})$$

$$\text{mols H} = \left(\frac{14,37 \text{ g}}{1,008 \text{ g mol}^{-1}} \right) = 14,26 \text{ mols H} \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\frac{\text{mols H}}{\text{mols C}} = \left(\frac{14,26 \text{ mols H}}{7,129 \text{ mols C}} \right) = 2 \quad (\text{Eq. 11}) \quad (\text{Eq. 13})$$

Podemos chegar a Fórmula Empírica = CH_2 ($14,027 \text{ g mol}^{-1}$)

Se a massa molecular (MM) do composto é determinada pelo experimento, ela pode ser utilizada em conjunto com os resultados apresentados acima para obter a correta fórmula química do composto. Por exemplo, suponha que para o cicloexano foi encontrado experimentalmente o valor de $86,3 \text{ g/mol}$. Sabendo da massa molecular empírica (MME) ($14,027 \text{ g mol}^{-1}$):

$$\frac{MM}{FE} = \frac{86,3 \text{ g mol}^{-1}}{14,027 \text{ g mol}^{-1}} = 6,15 \quad (\text{Eq. 14})$$

Este é um valor aproximado mas suficiente para mostrar que a molécula em questão possui 6 vezes a fórmula empírica (CH_2), ou seja, a fórmula molecular do cicloexano é : C_6H_{12} .

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL MATERIAIS E REAGENTES

- Erlenmeyer de 250 mL;
- Papel alumínio;
- Placa de aquecimento;
- Suporte universal;
- Garras;
- Fio de cobre;
- Gotas de vidro;
- Termômetro.

PREPARAÇÃO

A essência desse experimento consiste em criar um recipiente com um volume reprodutível e um pequeno orifício pelo qual o líquido volátil será vaporizado pela água em ebulição do banho térmico a pressão atmosférica ambiente. Após o resfriamento, a massa do recipiente deverá ser maior pela presença do líquido que permaneceu no frasco, representando a quantidade de vapor que estava preenchendo o volume do recipiente. Um frasco de Erlenmeyer de 250 mL, limpo e seco, deverá ter um peso suficiente para pesar na balança analítica e com um volume tal de modo que a massa de vapor seja possível de ser pesada. Um tampão deve ser feito com folha de alumínio e preso a boca do Erlenmeyer de modo a deixá-lo totalmente selado. O excesso de alumínio preso ao pescoço do frasco deve ser eliminado com a ajuda de um estilete a fim de evitar o acúmulo de água proveniente da condensação do vapor do banho termostático. Adicione algumas gotas de vidro ao Erlenmeyer. Todo o conjunto (Erlenmeyer + folha de alumínio + fio de cobre + gotas de vidro) deve ser preparado cuidadosamente de modo a poder ser usado diversas vezes. Uma vez preparado, o conjunto deve ser pesado em balança analítica. Determine a massa com precisão de 0,001g.

1.3 A Amostra

A amostra de um líquido volátil é introduzida no interior do frasco com a ajuda de uma seringa. (O líquido pode ser: metanol, etanol, ciclohexadecano, ou qualquer outro solvente orgânico de baixo ponto de ebulição que houver disponível no laboratório). A própria agulha é usada para fazer um pequeno orifício no tampão feito de folha de alumínio e aproximadamente de 3 a 4 mL do líquido é então injetado. Muito cuidado para não alargar o orifício, isto pode introduzir sérios erros na determinação final da massa molar do líquido.

O EXPERIMENTO

O frasco é fixado com o uso de uma garra e imerso em um béquer com água suficiente para cobrir a maior parte do Erlenmeyer, mas tendo o cuidado para que não entre água através do orifício. A água do béquer é aquecida com o auxílio de um bico de Bunsen ou uma placa de aquecimento. Suspenda o termômetro tomando cuidado de não tocar o fundo do béquer. Veja Figura 2:

Cuidado: os líquidos voláteis são inflamáveis, tóxicos e irritantes. Não os use próximos a chama. Evite contato com os olhos, pele e roupas. Evite a inalação de vapores.

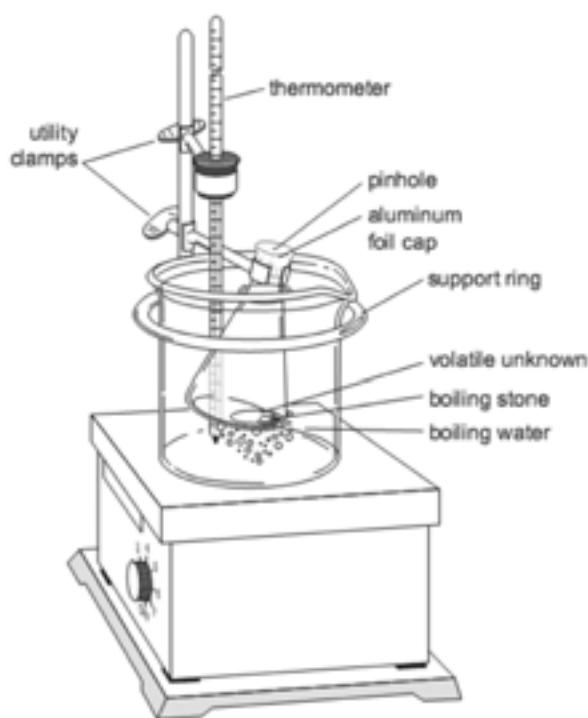


Figura 2: Exemplo do aparato utilizado para a determinação da massa molar de líquidos voláteis.

Aqueça a água até a ebulição permitindo assim que o líquido dentro do frasco vaporize completamente. Imediatamente após a completa vaporização, retire o frasco de dentro do banho e resfrie a temperatura ambiente segurando-o sob o fluxo de água corrente. Isso fará com que o vapor se condense de volta a líquido. Cuidadosamente seque com o auxílio de papel higiênico todo o frasco e também o tampão.

Atenção: Com a vaporização do líquido, seu volume diminuirá. Logo antes da total vaporização, você verá um “anel” ao redor das gotas de vidro. O desaparecimento desse anel indica que a vaporização esta completa. Assuma que a temperatura do banho no momento da completa vaporização é igual a temperatura do líquido vaporizado.

Determine a massa de todo o conjunto, levando em consideração que agora estará presente a massa do líquido condensado.
Repita todo o procedimento adicionando 5 mL do mesmo líquido volátil.

VOLUME DO FRASCO E PRESSÃO ATMOSFÉRICA

Cuidadosamente enxágüe o frasco com água e preencha-o totalmente com água destilada. Com a ajuda de uma pipeta transfira todo o volume presente no interior do Erlenmeyer para um cilindro graduado a fim de se determinar o volume total do frasco. Este valor será utilizado nos cálculos de massa molar de líquidos voláteis, como discutidos na introdução.

Por fim, não se esqueça também de encontrar a pressão atmosférica.

Atenção: Lave suas mãos com água e sabão em abundância antes de sair do laboratório.



ATIVIDADES

Faça os seguintes cálculos para cada determinação e não se esqueça de sempre escrever os resultados no seu caderno de anotações.

1. Calcule a massa do líquido condensado no frasco
 2. Expresse a temperatura do banho em Kelvin.
 3. Expresse a pressão atmosférica em unidades de atmosferas, usando para isso, se necessário, a Equação 7.
 4. Expresse o volume do frasco em litros, usando a Equação 8.
 5. Calcule a densidade do líquido vaporizado usando a Equação 5.
 6. Calcule a massa molar do líquido volátil usando a Equação 6, sendo T a temperatura do banho e p a pressão atmosférica.
 7. Se o experimento foi realizado em duplicata, calcule a massa molar média.
 8. Explique brevemente porque não foi necessário determinar a massa do líquido volátil que você transferiu para o Erlenmeyer antes de aquecê-lo.
2. Discuta se a massa do líquido volátil, calculado pelo método de Dumas seria afetado de modo significativo ou não a partir das seguintes mudanças no procedimento experimental:
- a) Você não esperou a completa vaporização do líquido presente no interior do Erlenmeyer.

- b) O tampão feito com folha de alumínio se mantém molhado após o seu resfriamento em água corrente.
- c) Você adicionou as gotas de vidro ao Erlenmeyer após já ter sido determinada a massa do Erlenmeyer e do tampão.
- d) Você se esqueceu de medir o volume do Erlenmeyer e resolveu então usar aquele que vem impresso no próprio frasco.
- e) O líquido volátil escolhido possui um ponto de ebulição superior a 105 °C.
9. Um estudante seguindo o procedimento desse experimento obteve os seguintes dados para a determinação de um líquido volátil desconhecido:

Conjunto	
Massa do (Erlenmeyer + folha de alumínio + fio de cobre + gotas de vidro)	82.657 g
Massa (Erlenmeyer + folha de alumínio + fio de cobre + gotas de vidro + líquido condensado)	83.350 g
Temperatura do banho	95 °C
Pressão atmosférica	758,2 mm Hg
Volume do Erlenmeyer	270 mL
Massa molar do Líquido Desconhecido	86,2 g mol ⁻¹

Calcule:

- a) a massa do líquido condensado;
- b) a densidade do vapor;
- c) a massa molar do líquido desconhecido.
- d) O valor da massa molar encontrado experimentalmente é muito diferente daquele já conhecido?

CONCLUSÃO

Nesta aula vimos que a partir de um aparato relativamente simples foi possível determinar a massa molar de um líquido volátil. Para isso vimos o conceito de densidade a fim de podermos inserir na equação dos gases ideais.

RESUMO

A aula começa desenvolvendo o conceito de massa molar e como ela está inserida na equação dos gases ideais. A partir daí passamos à parte experimental a fim de determinarmos a massa molar de um líquido volátil.





PRÓXIMA AULA

Na próxima aula veremos os conceitos gerais envolvidos na primeira lei da termodinâmica que será extremamente útil nas aulas seguintes.

REFERÊNCIAS

PILLA, L. **Físico-Química I**. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora 1979.

BALL, D.W., **Físico Química**. V 1., São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.

ATKINS, P. W., **Physical Chemistry**. 6 ed. Oxford: Oxford University Press, 1998.

_____. **Físico-Química e Fundamentos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora 2003.