

## DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR DE UM LÍQUIDO VOLÁTIL

### META

Determinar a massa molar de um líquido volátil.

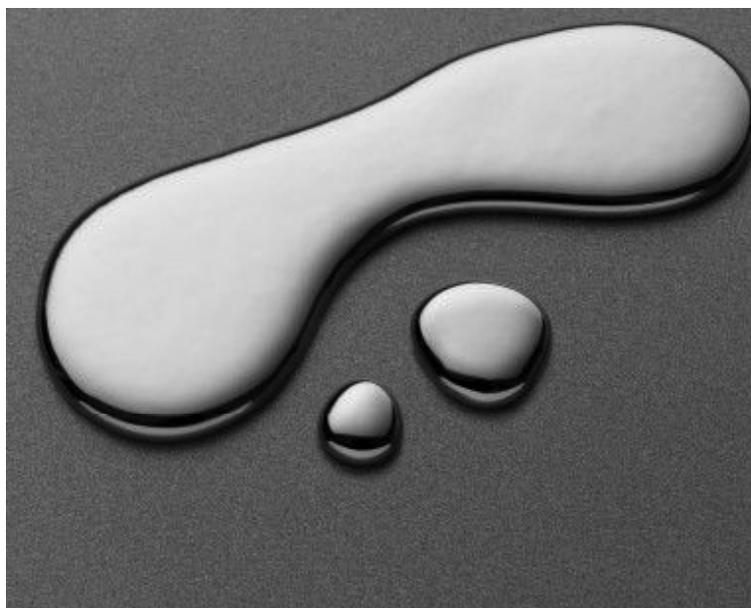
### OBJETIVOS

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 (NH<sub>3</sub>) é igual a 17,03 g mol<sup>-1</sup>, ou seja, 6 10<sup>23</sup> 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 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) 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 CH<sub>3</sub>. Todavia, temos que ter em mente que essa mesma proporção (1:3) corresponde a qualquer molécula (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 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  $\text{g mol}^{-1}$ .

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.

$$\begin{aligned} \text{Volume (L)} &= \text{Volume (mL)} \left( \frac{1L}{1000\text{mL}} \right) \\ &= 272 \text{ mL} \left( \frac{1L}{1000\text{mL}} \right) = 0.272L \end{aligned} \quad (\text{Eq. 8})$$

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 =  $\text{CH}_2$  ( $14,027 \text{ g mol}^{-1}$ )

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 ( $\text{CH}_2$ ), ou seja, a fórmula molecular do cicloexano é :  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .

## 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.

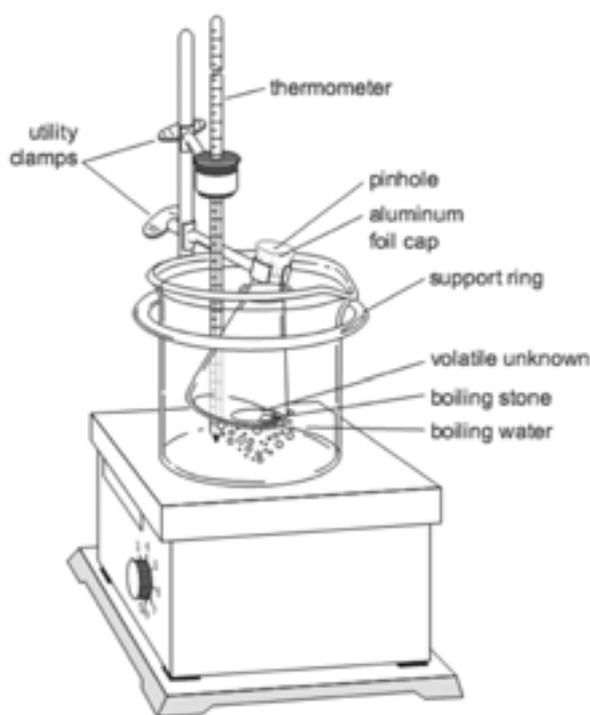


Figura 2: Exemplo do aparato utilizado para a determinação da massa molar de líquidos voláteis.

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 <sup>-1</sup>

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.