

Análise Térmica: Problemas

- 1) Explique sumariamente o princípio de funcionamento de um calorímetro diferencial de varrimento (DSC) do tipo compensação de potência.
- 2) Qual a principal razão que torna necessária a calibração da escala de temperatura de um DSC em função da velocidade de aquecimento ou arrefecimento?
- 3) Quais das seguintes propriedades podem ser determinadas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC)?
 - (i) Condutividade elétrica.
 - (ii) Temperatura de fusão.
 - (iii) Temperatura de cristalização.
 - (iv) Expansão térmica.
 - (v) Capacidade calorífica.
 - (vi) Pureza.
- 4) Indique, justificando, se a temperatura de fusão obtida por DSC durante um processo de aquecimento será, tipicamente:
 - a) Menor do que a temperatura de cristalização obtida em modo de arrefecimento.
 - b) Igual à temperatura de cristalização.
 - c) Maior do que a temperatura de cristalização.
- 5) Como se diferenciam os processos endotérmicos dos exotérmicos por calorimetria de diferencial de varrimento (DSC)?
- 6) Explique sucintamente o método utilizado na determinação da pureza de amostras sólidas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC), esquematizado na Figura 1. Por que razão esse método só deve ser aplicado quando a fração molar de impurezas é baixa?

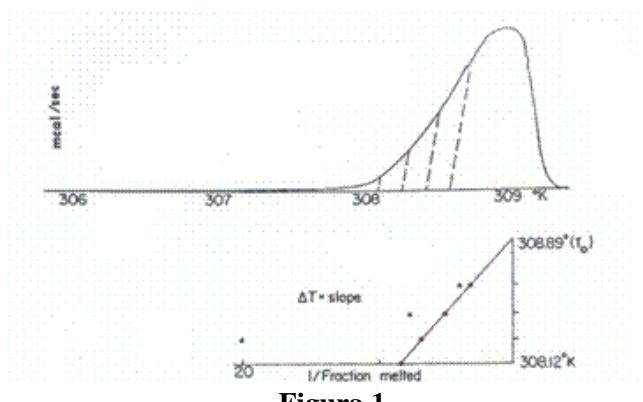


Figura 1

- 7) O ácido polilático (PLA) é um polímero biodegradável de fórmula $-\left[\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{HO}\right]_n-$. Numa experiência de DSC uma amostra de PLA foi sujeita ao seguinte programa: (i) Aquecimento de 25°C a 5 K min⁻¹ até se observar o pico de fusão a 170°C; (ii) arrefecimentos a 5 K min⁻¹ até 25°C; (iii) novo aquecimento de 25°C a 170°C a 5 K min⁻¹
 - a) Por que razão não se observa um pico de cristalização (exotérmico) durante o arrefecimento do PLA fundido?
 - b) Por que razão não se volta a observar um pico de fusão (endotérmico) quando a temperatura atinge 170°C durante o segundo aquecimento do PLA?

- 8) A Figura 2 mostra resultados de uma experiência de termogravimetria destinada a determinar o número de águas de hidratação (x) do composto $\text{CaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Sabendo que no final da experiência a amostra se encontra completamente desidratada determine o valor de x compatível com os resultados da Figura 2.

Dados: Massa inicial de amostra utilizada = 16.1 mg; $M(\text{CaCl}_2) = 110.9840 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0153 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

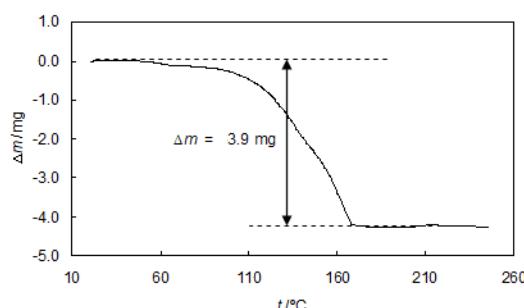
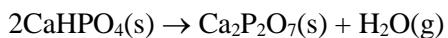


Figura 2

9) A decomposição térmica de uma amostra de monetite (CaHPO_4) com 20 mg de massa foi estudada por termogravimetria, tendo-se obtido o resultado indicado na Figura 3. Verifique se esse resultado é compatível com a seguinte reação de decomposição:



(Dados: $M(\text{CaHPO}_4) = 136.0573 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7) = 254.0993 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0153 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

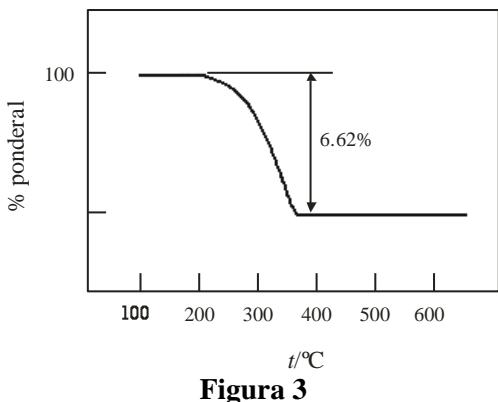


Figura 3

10) A reação de perda de água por parte de um hidrato do ácido 4-hidroxinicótínico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}\cdot x\text{H}_2\text{O}$):



foi estudada por termogravimetria, tendo-se obtido o resultado indicado na Figura 4. Sabendo que a massa inicial de hidrato era $m = 5.565 \text{ mg}$, determine o número de águas de hidratação (x) correspondentes.

Dados: $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}) = 139.111 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

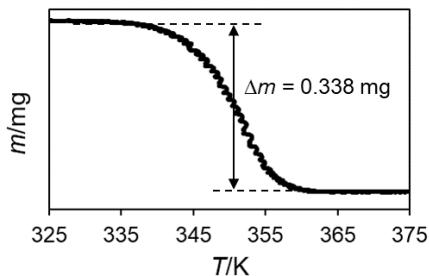
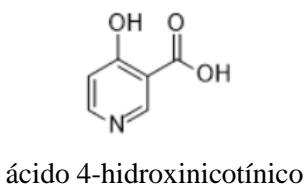


Figura 4

11) O hidrocloreto de Erlotinib **1** é um fármaco muito importante no tratamento de neoplasias do pâncreas e do pulmão. Pode ser obtido em diferentes formas cristalinas (polimorfos), dependendo das condições experimentais usadas na sua cristalização. Um estudo de termomicroscopia em que uma dessas formas foi aquecida de 298 K a 491 K, a uma velocidade de 2 K min^{-1} , permitiu observar uma clara mudança na morfologia dos cristais a 453 K (Figura 5). Proponha uma explicação breve para essa observação.

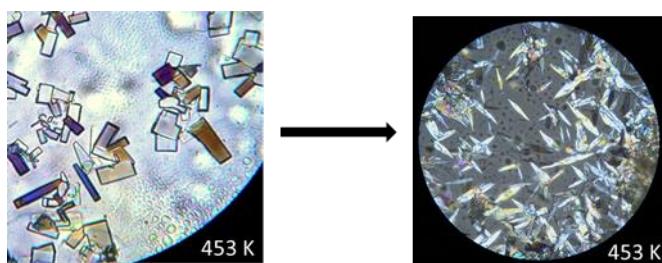
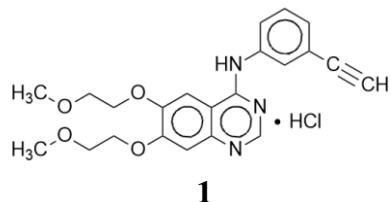


Figura 5

8) As massas de CaCl₂ e H₂O contidas na amostra são, respectivamente:

$$m(\text{CaCl}_2) = 16.1 - 3.9 = 12.2 \text{ mg}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 3.9 \text{ mg}$$

e correspondem aos seguintes números de moles:

$$n(\text{CaCl}_2) = \frac{12.2 \times 10^{-3}}{110.9840} = 1.099 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{3.9 \times 10^{-3}}{18.0153} = 2.1648 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Logo:

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2.1648 \times 10^{-4}}{1.0993 \times 10^{-4}} = 1.97 \sim 2$$

9) O número de moles inicial de CaHPO₄ é:

$$n(\text{CaHPO}_4) = \frac{0.02}{136.0573} = 1.46997 \times 10^{-4}$$

A massa de H₂O libertada se a reação for total é:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0.5 \times (1.46997 \times 10^{-4}) \times 18.0153 = 1.3241 \times 10^{-3} \text{ g}$$

Esta massa corresponde a:

$$\frac{1.3241}{20} = 0.0662 \equiv 6.62\%$$

Logo, os resultados da Figura 2 são compatíveis com a reação indicada para a decomposição térmica da monetite.

10) A massa de H₂O libertada é $m(\text{H}_2\text{O}) = \Delta m = 0.338 \text{ mg}$, o que corresponde à quantidade de substância:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{3.38 \times 10^{-4}}{18.015} = 1.88 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

A massa de ácido 4-hidroxinicotínico existente no hidrato é $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}) = 5.565 - 0.338 = 5.227 \text{ mg}$ e, neste caso:

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}) = \frac{5.227 \times 10^{-3}}{139.111} = 3.76 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Logo, os resultados conduzem a:

$$x = \frac{1.88 \times 10^{-5}}{3.76 \times 10^{-5}} = 0.5$$

Trata-se, pois, de um hemihidrato.

11) A mudança de morfologia sugere a ocorrência de uma transição de fase entre duas formas cristalinas, uma estável abaixo de 453 K e outra estável acima de 453 K.