

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?

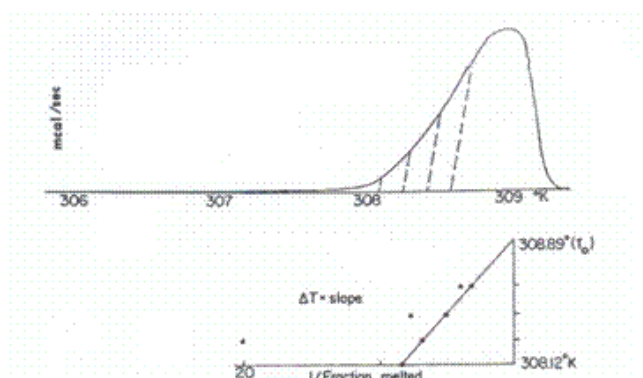


Figura 1

- 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;
 $M(\text{CaCl}_2) = 110.9840 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0153 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

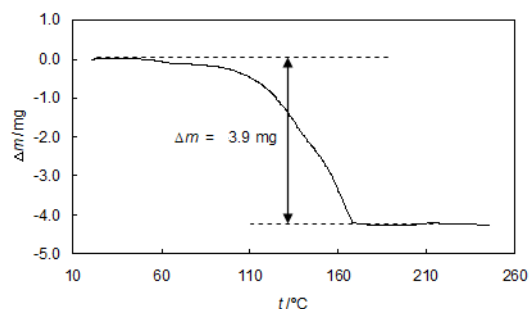
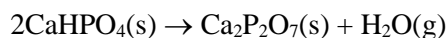


Figura 2

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

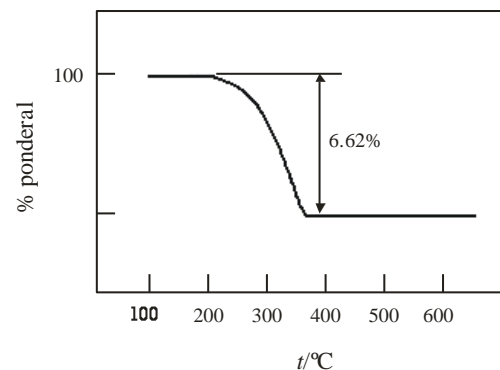
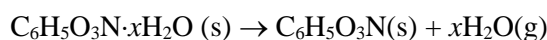


Figura 3

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



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

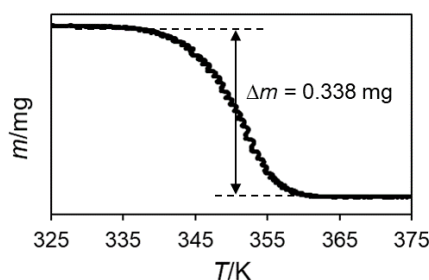
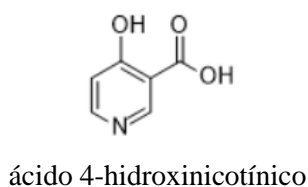


Figura 4

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.

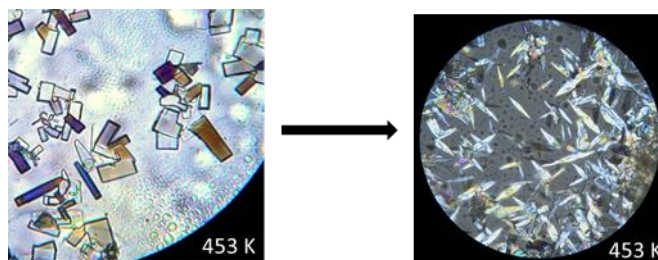
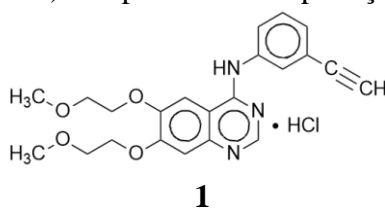


Figura 5

8) As massas de CaCl_2 e H_2O contidas na amostra são, respetivamente:

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

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

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 CaHPO_4 é:

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

A massa de H_2O 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 H_2O 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.