

ENTALPIA RETICULAR, ENTALPIA DE FUSÃO E TEMPERATURA DE FUSÃO DE ADUTOS: ALGUMAS CORRELAÇÕES EMPÍRICAS UTILIZANDO DSC

Robson Fernandes de Farias*

Departamento de Química, Universidade Federal de Roraima - UFRR - 60310-270 - Boa vista - RR

Recebido em 26/2/98; aceito em 6/7/98

LATTICE ENTHALPY, MELTING ENTHALPY AND MELTING TEMPERATURE FOR ADDUCTS: SOME EMPIRICAL CORRELATIONS BY USING DSC DATA. By using DSC data is shown that there are empirical correlations between lattice enthalpy, melting enthalpy and the temperature of melting for adducts, and that is possible, using only a single DSC curve, estimate the value of $\Delta_M H_m^\theta$.

Keywords: lattice enthalpy; DSC; adducts.

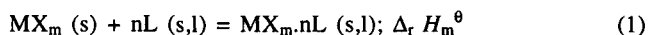
INTRODUÇÃO

O estabelecimento de correlações empíricas entre parâmetros termoquímicos (e.g. entalpia de decomposição; $\Delta_D H_m^\theta$) e termogravimetria¹⁻⁴ e espectroscopia na região do infravermelho⁵, tem se mostrado um procedimento valioso para o estudo físico-químico de adutos, não apenas por possibilitar a obtenção de equações empíricas que permitam estimar os valores dos parâmetros termoquímicos sem recorrer-se ao uso de um calorímetro, o que quase sempre significa economia de tempo e material, mas principalmente por demonstrar a existência de relações entre entalpias de ligação, de decomposição e frequências vibracionais.

Neste trabalho apresentam-se algumas correlações empíricas entre diferentes grandezas termoquímicas, obtidas por diferentes técnicas: calorimetria em solução e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

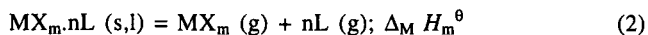
UM POUCO SOBRE TERMOQUÍMICA DE ADUTOS

No estudo termoquímico de adutos, a chamada entalpia de reação ácido-base em fase condensada, encontra-se associada ao processo:



onde MX_m é um haleto metálico e L é uma molécula ligante. O valor de $\Delta_r H_m^\theta$ é determinado por calorimetria de dissolução, utilizando-se ciclos termodinâmicos adequados^{6,7}. A partir do valor experimental de $\Delta_r H_m^\theta$, e das entalpias de sublimação do haleto e do ligante, os demais parâmetros termoquímicos (e.g. $\Delta_M H_m^\theta$) podem ser calculados.

A entalpia reticular associa-se ao processo:



O processo acima, pode ser visualizado como ocorrendo em duas etapas: aduto sólido \rightarrow aduto líquido; aduto líquido \rightarrow haleto gasoso + ligante gasoso. A primeira dessas etapas ocorre quando a energia fornecida ao aduto sob forma de calor é suficiente para possibilitar a superação das forças atrativas intermoleculares que mantêm as moléculas no estado de agregação sólido, ou, em outras palavras, quando é atingida a temperatura de fusão. Assim pode-se supor a existência de algum tipo de correlação entre $\Delta_M H_m^\theta$ e a temperatura de fusão e/ou entalpia de fusão dos adutos.

Uma vez que, ao aquecer-se o aduto sólido, os produtos obtidos (não importando quantas espécies intermediárias possam haver entre os estados inicial e final) serão o haleto e o ligante no estado gasoso, em princípio bastaria apenas somar-se todos os valores de entalpia ao longo da curva DSC para obter-se o valor de $\Delta_M H_m^\theta$.

Óbviamente, a fim de testar-se a validade das idéias propostas, será necessário escolher-se adutos que fundam antes de iniciar-se sua degradação térmica. Uma vez que encontram-se na literatura vários trabalhos tratando da termoquímica de adutos envolvendo haletos do grupo do zinco e do arsênio, dados da literatura ($\Delta_M H_m^\theta$ e temperatura de fusão) serão utilizados. Além disso, efetua-se a síntese e caracterização de cinco adutos já descritos na literatura, a fim de obter-se para estes as curvas DSC necessários para efetuarem-se os cálculos. No caso dos adutos com haletos do grupo do zinco, apenas aqueles com haletos de zinco serão utilizados como objeto de estudo, uma vez que os adutos com haletos de cádmio e mercúrio usualmente degradam-se termicamente antes de iniciar-se sua fusão⁸.

Os valores de $\Delta_M H_m^\theta$ e T_{fus} foram coletados na literatura para os adutos entre haletos de zinco e γ -butirolactama (bul)⁶, ϵ -caprolactama (cl)⁷, piridina N-óxido (pyo)⁹, 2,2'-bipiridina N,N'-dióxido (bipyo)⁹, trifetilfosfina óxido (tppo)¹⁰, uréia (u)¹¹, tioacetamida (ta)¹², tiobenzamida (tb)¹², e dimetilformamida (dmf)¹³, e para adutos entre haletos do grupo do arsênio e dimetilformamida (dmf)¹⁴, dimetilacetamida (dma)¹⁴, tetrametiluréia (tmu)¹⁴, tiouréia(tu)¹⁵, tetrametiltiouréia (tmtu)^{15,16}, dimetiltiacetamida (dmta)¹⁷ e dimetiltiouréia (dmtf)¹⁷.

EXPERIMENTAL

Os adutos $ZnX_2 \cdot 2hmpa$ ($X = Br$ ou I , $hmpa =$ hexametilfosforamida) e $ZnX_2 \cdot 2dmeu$ ($X = Cl$, Br ou I , $dmeu =$ dimetiletile-nouréia) foram sintetizados conforme descrito na literatura^{18,19}. A fim de se confirmar a estabilidade térmica dos adutos, além das curvas DSC foram obtidas também curvas termogravimétricas (TG). As curvas TG foram obtidas num TGA-50 da Shimadzu e as curvas DSC num equipamento Du Pont 2000. Todas as curvas foram obtidas em atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de $8,3 \times 10^{-2} Ks^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

$\Delta_M H_m^\theta$ como um somatório na curva DSC

A fim de se testar a validade de se calcular $\Delta_M H_m^\theta$, simplesmente somando-se os valores de entalpia obtidos através

* endereço atual: Instituto de Química - Unicamp - CP 6154 - 13083 970 - Campinas - SP. e-mail: rffarias@iqm.unicamp.br

da curva DSC, apenas o aduto $ZnBr_2 \cdot 2dmeu$ foi utilizado como modelo, pois apenas para este aduto obteve-se uma curva DSC bem definida em toda a sua extensão (Figura 1). Para se efetuar o somatório, as seguintes aproximações foram efetuadas: $C_p(\text{aduto}) \cong C_p(\text{haletos}) = 6,968 \times 10^{-2} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (400 \text{ K})^{20} + 2 C_p(\text{ligante})$, e $C_p(dmeu) \cong C_p(\text{eu} = \text{etilenouréia}) = 0,130 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Assim, o C_p do aduto $ZnBr_2 \cdot 2dmeu$ é igual a $6,968 \times 10^{-2} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 0,26 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,33 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. O C_p do ligante foi multiplicado por 2, uma vez que existem duas moléculas de $dmeu$ no aduto considerado. Uma vez que à 589 K este aduto já tem perdido seus dois ligantes (mostrado pela curva TG), à partir dessa temperatura, os cálculos de entalpia são efetuados considerando-se apenas a presença do haletos, e não mais do aduto. O somatório inicia-se à 313 e termina à 660 K. Assim:

$$\Delta_M H_m^\theta / \text{kJ mol}^{-1} = (388-313) / \text{K} \times 0,33 / \text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 28,1 / \text{kJ mol}^{-1} + (589-400) / \text{K} \times 0,33 / \text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + (626-589) / \text{K} \times 6,968 \times 10^{-2} / \text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 251,8 / \text{kJ mol}^{-1} = 369,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

O valor $28,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ corresponde à fusão do aduto e o valor $251,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ corresponde aos dois últimos picos da curva DSC, sendo atribuídos à sublimação do haletos. A despeito das aproximações efetuadas, o valor calculado encontra-se em muito boa concordância com o valor obtido por calorimetria de solução ($334,8 \text{ kJ mol}^{-1}$)¹⁹, demonstrando a validade do procedimento utilizado.

$\Delta_M H_m^\theta$ a partir de $\Delta H_{fus}(T_{fus})$

Os valores calorimétricos de $\Delta_M H_m^\theta$ (obtidos da literatura) e da entalpia de fusão na temperatura de fusão $\Delta H_{fus}(T_{fus})$ (conforme obtido pelas curvas DSC) bem como as relações entre estes dois parâmetros [$\Delta_M H_m^\theta / \Delta H_{fus}(T_{fus})$] = γ , e a relação γ/M , onde M é a massa molar do ligante, são apresentados na Tabela 1. A grandeza γ (ainda não definida na literatura), pode ser entendida como uma grandeza associada à

entalpia de vaporização do aduto, bem como à entalpia envolvida na ruptura das ligações metal-ligante, uma vez que a diferença observada entre os valores de $\Delta_M H_m^\theta$ e $\Delta H_{fus}(T_{fus})$, deve-se, basicamente, à esses processos. Assim, parece natural que a razão γ/M mostre-se praticamente constante mesmo para um dado grupo de adutos envolvendo ligantes diferentes, já que o valor da entalpia de vaporização de um determinado aduto é grandemente influenciada pela entalpia de vaporização dos ligantes (uma vez que, tanto no ligante puro quanto no aduto, o que se tem, basicamente, são interações intermoleculares ligante-ligante), sendo esta por sua vez, quase sempre função de sua massa molar.

Como podemos constatar analisando os dados da Tabela 1, embora os valores de $\Delta_M H_m^\theta$, $\Delta H_{fus}(T_{fus})$ ou de γ possam variar de forma ao menos aparentemente irregular para os adutos estudados, a razão γ/M , onde M é a massa molar do ligante, apresenta-se praticamente constante, com um valor médio de 0,11. Assim, à partir dos dados da Tabela 1, encontra-se a seguinte equação empírica:

$$\Delta_M H_m^\theta = 0,11 \times M \times \Delta H_{fus}(T_{fus})$$

que permitiria estimar com facilidade o valor de $\Delta_M H_m^\theta$ à partir de uma única curva DSC. Conforme formulada, a equação implica que, na eventualidade de dois adutos possuírem aproximadamente o mesmo valor para $\Delta H_{fus}(T_{fus})$, aquele que possuir o ligante com maior massa molar, terá o maior valor de $\Delta_M H_m^\theta$, o que pode ser entendido como consequência do aumento da entalpia de sublimação do ligante, à medida que sua massa molar aumenta.

$\Delta_M H_m^\theta$ e T_{fus}

Os valores de $\Delta_M H_m^\theta$ e T_{fus} bem como a relação $T_{fus} / \Delta_M H_m^\theta = \phi$ são apresentados na Tabela 2, para uma série de adutos com haletos de zinco e com haletos do grupo do arsênio.

Analisando-se os dados da Tabela 2, podemos constatar que, embora os valores de $\Delta_M H_m^\theta$ ou de T_{fus} possam variar de

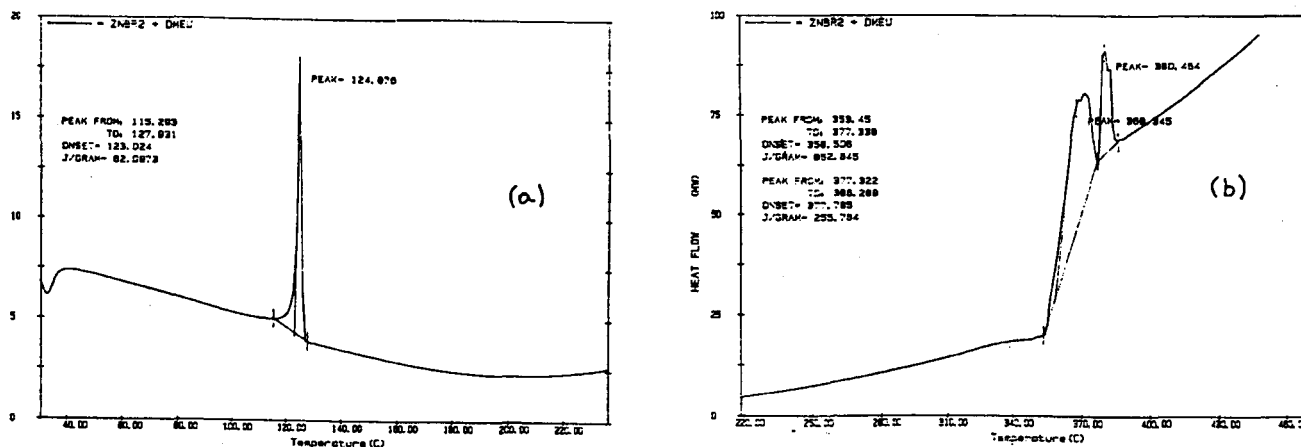


Figura 1. Curva DSC do aduto $ZnBr_2 \cdot 2dmeu$: (a) 40-220°C; (b) 220-460°C.

Tabela 1. Relações entre $\Delta_M H_m^\theta$, $\Delta H_{fus}(T_{fus})$ e massa molar do ligante para adutos entre hmpa e dmeu com haletos de zinco.

Aduto	$\Delta_M H_m^\theta$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H_{fus}(T_{fus})$ (kJ mol ⁻¹)	γ	γ/M
$ZnBr_2 \cdot 2hmpa$	380	19,52	19,46	0,11
$ZnI_2 \cdot 2hmpa$	365	16,46	22,17	0,12
$ZnCl_2 \cdot 2dmeu$	336	28,58	11,76	0,10
$ZnBr_2 \cdot 2dmeu$	335	28,14	11,90	0,10
$ZnI_2 \cdot 2dmeu$	313 *	23,50	13,32	0,12

$\gamma = \Delta_M H_m^\theta / \Delta H_{fus}(T_{fus})$; M = massa molar do ligante (g mol⁻¹), hmpa = 179,5, dmeu = 114. * estimado por termogravimetria¹.

Tabela 2. Valores de $\Delta_M H_m^\theta$ (kJ mol⁻¹), T_{fus} (K) e de $T_{fus} / \Delta_M H_m^\theta = \varphi$, para alguns adutos com haletos de zinco, e adutos com haletos do grupo do arsênio.

aduto	T_{fus}	$\Delta_M H_m^\theta$	j	aduto	T_{fus}	$\Delta_M H_m^\theta$	j
ZnCl ₂ .2dmeu	389	336	1,16	SbCl ₃ .tmu	325	164	1,98
ZnBr ₂ .2dmeu	396	335	1,18	SbCl ₃ .2tmu	348	274	1,27
ZnI ₂ .2dmeu	410	313	1,31	BiCl ₃ .2dmf	338	271	1,25
ZnCl ₂ .2dmf	387	326	1,19	BiCl ₃ .2dma	374	297	1,26
ZnBr ₂ .2dmf	391	317	1,23	BiCl ₃ .3dma	364	358	1,02
ZnI ₂ .2dmf	376	302	1,25	BiCl ₃ .2tmu	338	300	1,13
ZnCl ₂ .dmf	368	249	1,48	BiCl ₃ .3tmu	353	381	0,93
ZnBr ₂ .dmf	350	232	1,51	SbBr ₃ .tu	363	193	1,88
ZnI ₂ .dmf	368	225	1,64	SbBr ₃ .tmtu	370	162	2,28
ZnCl ₂ .2hmpa	379	375	1,01	BiBr ₃ .tu	379	229	1,66
ZnBr ₂ .2hmpa	395	380	1,04	BiBr ₃ .tmtu	386	199	1,94
ZnI ₂ .2hmpa	395	365	1,08	SbI ₃ .dmta	403	191	2,11
ZnCl ₂ .2u	398	384	1,04	SbI ₃ .dmtf	393	193	2,04
ZnBr ₂ .2u	395	366	1,08	BiI ₃ .dmta	408	223	1,83
ZnI ₂ .2u	408	377	1,08	BiI ₃ .dmtf	373	226	1,65
ZnCl ₂ .2ta	442	377	1,17	SbI ₃ .tmtu	418	205	2,04
ZnCl ₂ .2tb	401	408	0,98	BiI ₃ .tmtu	423	231	1,83
ZnCl ₂ .2pyo	433	385	1,12	AsCl ₃ .py	387	194	1,99
ZnCl ₂ .1,5bipyo	522	525	0,99	AsCl ₃ .βmpy	363	209	1,74
ZnBr ₂ .2tppo	496	333	1,49	AsCl ₃ .γmpy	404	209	1,93
ZnI ₂ .2tppo	504	315	1,60	AsBr ₃ .3βmpy	364	417	0,87
ZnCl ₂ .2cl	383	391	0,98	AsBr ₃ .2γmpy	377	303	1,24
ZnCl ₂ .3cl	342	485	0,71	AsI ₃ .2py	435	282	1,54
ZnBr ₂ .2cl	379	339	1,12	AsI ₃ .βmpy	363	199	1,82
ZnBr ₂ .3cl	354	451	0,78	AsI ₃ .γmpy	383	212	1,81
ZnI ₂ .2cl	383	325	1,18				
ZnI ₂ .3cl	404	438	0,92				
ZnCl ₂ .2bul	365	306	1,19				
ZnCl ₂ .3bul	362	379	0,96				
ZnBr ₂ .2bul	396	286	1,38				
ZnBr ₂ .3bul	373	357	1,04				
ZnI ₂ .2bul	366	279	1,31				
ZnI ₂ .3bul	365	351	1,04				

forma pelo menos aparentemente irregular para um dado grupo de adutos, os valores de φ aumentam de cloreto para iodeto, refletindo o efeito do aumento do raio do ânion. Além disso, para conjuntos de compostos similares, o valor de φ diminui com o aumento do número de ligantes, ou com o aumento do tamanho da molécula do ligante, ficando claro que, quanto maior for o volume ocupado pelas moléculas do ligante em torno do íon metálico, menor será o valor de φ , como podemos assinalar, comparando os valores de φ para adutos com haletos de zinco e dmf (1 e 2 ligantes), adutos com ϵ -caprolactama e γ -butirolactama (a caprolactama é mais volumosa), os adutos AsCl₃.βmpy e AsCl₃.γmpy (menor impedimento estérico com o grupo metil na posição γ), e os adutos ZnCl₂.2ta e ZnCl₂.2tb (a tiobenzamida é mais volumosa). Ao menos como uma primeira estimativa, os valores de $\Delta_M H_m^\theta$ para adutos ainda não estudados calorimetricamente, poderiam ser estimados à partir apenas da temperatura de fusão, utilizando-se os valores de φ apresentados na tabela 2, tendo-se como critério de escolha as semelhanças de estrutura/massa molar existentes entre aqueles ligantes e as novas moléculas utilizadas.

Podemos perceber que se definíssemos φ não como $T_{fus} / \Delta_M H_m^\theta$ (definiu-se φ dessa forma para que seus valores sejam sempre próximos da unidade, o que torna mais fácil compará-los) mas como seu inverso, ou seja, $\Delta_M H_m^\theta / T_{fus}$, teríamos uma expressão similar à regra de Trouton²², que estabelece que a entropia de vaporização ($\Delta H_{vap} / T_b$), para uma série de substâncias (excluindo-se os chamados líquidos associados, tais como água e aminas) é aproximadamente igual à 90 J K⁻¹ mol⁻¹. Como o valor de $\Delta_M H_m^\theta$ encontra-se associado ao processo: $MX_m.nL (s,l) = MX_m (g) + nL (g)$, que, por sua vez, pode ser

visualizado como ocorrendo em duas etapas: $MX_m.nL (s,l) \rightarrow MX_m.nL (l,g) \rightarrow MX_m (g) + nL (g)$, podemos constatar que o valor da entalpia de fusão (ou de vaporização) do aduto encontra-se incluída no valor de $\Delta_M H_m^\theta$, advindo daí a similaridade matemática com a regra de Trouton.

REFERÊNCIAS

1. Farias, R. F. de, *Quím. Nova* **1997**, *20*, 478.
2. Farias, R. F. de, *An. Assoc. Bras. Quím.* **1997**, *46*, 172.
3. Farias, R. F. de, *Quím. Nova* **1998**, *21*, 437.
4. Farias, R. F. de, *Internacional Conference on Calorimetry and Chemical Thermodynamics*, Campinas, SP, Brasil 1998.
5. Farias, R. F. de, Airoidi, C.; *Internacional Conference on Calorimetry and Chemical Thermodynamics*, Campinas, SP, Brasil 1998.
6. Vieira, E. F. S.; Queiroz, J. C. de, Dias, F. S.; *Thermochim. Acta* **1995**, *256*, 249.
7. Silva, Z. R. da; Queiroz, J. C. de; Vieira, E. F. S.; Dias, F. S.; *Thermochim. Acta* **1996**, *285*, 289.
8. Airoidi, C.; Chagas, A. P.; *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *119*, 29.
9. Silva, M. L. C. P. da; Chagas, A. P.; Airoidi, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2113.
10. Queiroz, J. C. de; Airoidi, C.; Chagas, A. P.; *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, *18*, 709.
11. Santos, M. R. M. C.; Airoidi, C.; *Thermochim. Acta* **1988**, *125*, 295.
12. Airoidi, C.; Digiampietri, E. A.; *J. Chem. Thermodyn.* **1992**, *24*, 33.

13. Oliveira, O. A. de; Chagas, A. P.; Airoldi, C.; *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 136.
14. Airoldi, C.; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 998.
15. Santos, L. C. R. dos; Caluête, J. de Q.; Souza, A. G. de, *Thermochim. Acta* **1997**, *292*, 71.
16. Santos, L. C. R. dos; Oliveira, S. F. de; Espínola, J. G. P.; Airoldi, C.; *Thermochim. Acta* **1992**, *206*, 13.
17. Santos, L. C. R. dos; Oliveira, S. F. de; Espínola, J. G. P.; Airoldi, C.; *J. Chem. Thermodynamics* **1993**, *25*, 1319.
18. Queiroz, J. C. de; Airoldi, C.; Chagas, A. P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1103.
19. Farias, R. F. de; Oliveira, O. A. de; *Quím. Nova* **1996**, *19*, 100.
20. Barin, I.; *Thermochemical data of Pure Substances*, VCH, Weinheim 1993.
21. Farias, R. F. de; Oliveira, O. A. de; Medeiros, J. V. de; Airoldi, C.; *Thermochim. Acta*, no prelo.
22. Castellan, G. W.; *Fisicoquímica*, Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington 1987.