

## 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 termogravimetria<sup>1-4</sup> e espectroscopia na região do infravermelho<sup>5</sup>, 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).

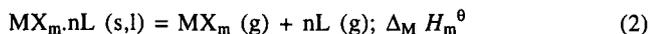
### UM POUCO SOBRE TERMOQUÍMICA DE ADUTOS

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<sup>6,7</sup>. 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 fusão<sup>8</sup>.

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

### 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<sup>18,19</sup>. 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  $C_p(dmeu) \cong C_p(\text{eu} = \text{etilenouréia}) = 0,130 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ }^{21}$ . 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 ( $334,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>19</sup>, 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 [ $\Delta_M H_m^\theta / \Delta H_{fus}(T_{fus})$ ] =  $\gamma$ , e a relação  $\gamma/M$ , onde  $M$  é a massa molar do ligante, são apresentados na Tabela 1. A grandeza  $\gamma$  (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  $\gamma/M$  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  $\gamma$  possam variar de forma ao menos aparentemente irregular para os adutos estudados, a razão  $\gamma/M$ , 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

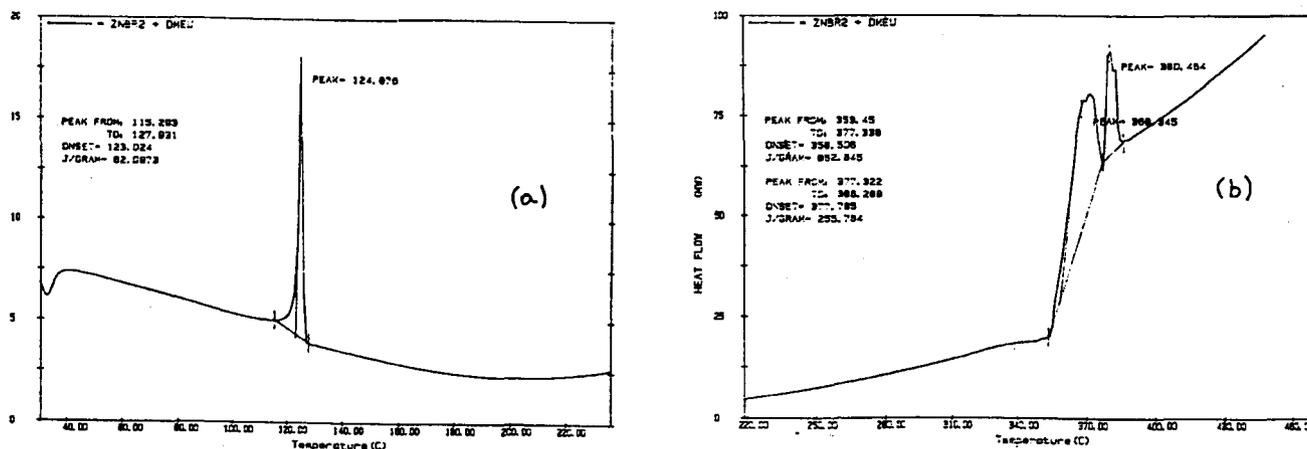


Figura 1. Curva DSC do aduto  $ZnBr_2 \cdot 2dmeu$ : (a) 40-220°C; (b) 220-460°C.

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 <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{fus}(T_{fus})$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\gamma$	$\gamma/M$
$ZnBr_2 \cdot 2hmpa$	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<sup>-1</sup>), hmpa = 179,5, dmeu = 114. \* estimado por termogravimetria<sup>1</sup>.

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

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

forma pelo menos aparentemente irregular para um dado grupo de adutos, os valores de  $\varphi$  aumentam de cloreto para iodeto, refletindo o efeito do aumento do raio do ânion. Além disso, para conjuntos de compostos similares, o valor de  $\varphi$  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  $\varphi$ , como podemos assinalar, comparando os valores de  $\varphi$  para adutos com haletos de zinco e dmf (1 e 2 ligantes), adutos com  $\epsilon$ -caprolactama e  $\gamma$ -butirolactama (a caprolactama é mais volumosa), os adutos AsCl<sub>3</sub>.βmpy e AsCl<sub>3</sub>.γmpy (menor impedimento estérico com o grupo metil na posição  $\gamma$ ), e os adutos ZnCl<sub>2</sub>.2ta e ZnCl<sub>2</sub>.2tb (a tiobenzamida é mais volumosa). Ao menos como uma primeira estimativa, os valores de  $\Delta_M H_m^\ominus$  para adutos ainda não estudados calorimetricamente, poderiam ser estimados à partir apenas da temperatura de fusão, utilizando-se os valores de  $\varphi$  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  $\varphi$  não como  $T_{fus} / \Delta_M H_m^\ominus$  (definiu-se  $\varphi$  dessa forma para que seus valores sejam sempre próximos da unidade, o que torna mais fácil compará-los) mas como seu inverso, ou seja,  $\Delta_M H_m^\ominus / T_{fus}$ , teríamos uma expressão similar à regra de Trouton<sup>22</sup>, 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<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Como o valor de  $\Delta_M H_m^\ominus$  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  $\Delta_M H_m^\ominus$ , 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, Airoldi, 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. Airoldi, C.; Chagas, A. P.; *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *119*, 29.
9. Silva, M. L. C. P. da; Chagas, A. P.; Airoldi, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2113.
10. Queiroz, J. C. de; Airoldi, C.; Chagas, A. P.; *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, *18*, 709.
11. Santos, M. R. M. C.; Airoldi, C.; *Thermochim. Acta* **1988**, *125*, 295.
12. Airoldi, 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.