

LAVOISIER, HESS E OS PRIMÓRDIOS DA TERMOQUÍMICA

Aécio Pereira Chagas e Claudio Airoidi

*Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 1170 - 13.100, Campinas, São Paulo, Brasil*

(Recebido em 22/04/81)

A energia, nos dias de hoje, é algo muito falado e discutido, como nunca o fora antes. Fala-se em crise de energia, fontes de energia, utilização, etc. Sua real importância foi salientada, passando a ter um destaque não apenas técnico, mas também, econômico, social, político, psicológico, etc.. As chamadas "fontes de energia química" têm um lugar todo especial na discussão, seja como algo a ser substituído (petróleo), seja como algo que vai substituir (hidrogênio, álcool, etc.). De qualquer modo, as leis fundamentais que governam os processos envolvidos são as mesmas e vale a pena conhecer alguma coisa sobre os homens que as descobriram.

Dentro de nossos propósitos podemos dizer que, a Termoquímica é o estudo e as aplicações das leis que governam as relações entre as transformações químicas, com todos os aspectos energéticos a ela associados.

A preocupação de se conhecer estas relações deve provir desde os tempos que os homens começaram a utilizar os metais. Os químicos práticos conheciam muitas regras empíricas utilizadas em pirotécnica, em metalurgia, etc.. Com o desenvolvimento científico do século XVIII, envolvendo conceitos teóricos e técnicas experimentais, foi possível estabelecer os fundamentos da calorimetria. Dentre esses pioneiros podemos citar, entre outros, os nomes de Gabriel Fahrenheit, Joseph Black e Henry Cavendish.

Antoine Laurent Lavoisier (nascido em 26/8/1743) foi um dos mais brilhantes homens de seu tempo, não apenas como químico, mas também como agricultor, economista, educador e homem público. Considerado o fundador da Química moderna, Lavoisier, juntamente com o grande físico-matemático Pierre Simon de Laplace (1749-1827) foram os primeiros, que se tem notícia, a determinarem o calor envolvido numa reação química. Ambos, por sugestão da Academia de Ciências de Paris, iniciaram uma série de estudos em calorimetria. Construíram um calorímetro de gelo e nele fizeram determinações de calores específicos de várias substâncias, do calor de combustão do carvão, dando gás carbônico, do hidrogênio, dando água, e de muitas outras substâncias. Depois, Lavoisier, sem a colaboração de Laplace, mas com a de Seguin, determinou o calor desprendido por animais (cobaias), bem como o consumo de oxigênio e a quantidade de gás carbônico formado, iniciando assim os estudos do metabolismo animal. Condenado sem provas, Lavoisier foi guilhotinado em 8 de maio de 1794, vítima do terror.

Lavoisier esteve sempre interessado pela combustão e fenômenos semelhantes, tanto nos seus aspectos teóricos como nos seus aspectos práticos. Sua obra na Química é toda no sentido de esclarecer estes fenômenos e profissionalmente Lavoisier era, entre outras coisas, administrador do Arsenal de Paris, encarregado de suprir a França de pólvora (dizem que o fez com sucesso, permitindo inclusive a França a ajudar seus aliados: os colonos norte-americanos na luta pela independência).

Dos estudos realizados por Lavoisier, Laplace e Seguin, podemos resumir os seguintes resultados e conclusões:

1) Enunciaram a lei que a quantidade de calor absorvido na formação de um composto era a mesma desprendida na sua decomposição. Esta lei foi apresentada sem a necessária base experimental; parece ter sido intuitiva da observação dos fatos e é predecessora das idéias de reversibilidade e irreversibilidade que surgiram setenta anos mais tarde com a Termodinâmica.

2) O fenômeno da respiração animal, o calor deste, seu metabolismo enfim, é resultante de um processo de combustão lento realizado no interior do organismo.

3) O calor específico de uma substância é função da temperatura.

Germain Henri Hess, ao contrário de Lavoisier, é muito menos conhecido. Apesar da grande utilização de suas descobertas, seu nome foi por muito tempo esquecido e graças a Ostwald, em 1880, que ele foi novamente lembrado.

Hess nasceu em Genebra, Suíça, em 26 de Julho de 1802, mas com três anos de idade foi para São Petersburgo (hoje Leningrado), então capital da Rússia, onde seu pai era professor, vivendo aí toda sua vida. Em 1825 doutorou-se em Medicina na Universidade de Dorpat (hoje Tartu, na Estônia), com a tese: "Estudo da composição química e da ação medicinal das águas minerais da Rússia". Durante pouco tempo trabalhou com o grande químico sueco Berzelius, em Estocolmo (Suécia). A seguir exerceu a Medicina durante algum tempo, dedicando-se depois apenas à Química, em intensas atividades de ensino e de pesquisa, tanto teórico como aplicada. Por volta de 1848 sua saúde começou a declinar, vindo a falecer em 30 de novembro de 1850, com apenas 48 anos.

Em 1838 Hess começou suas investigações termoquímicas. Não havia tido anteriormente nenhum preparo em calorimetria, como todos os químicos de seu tempo, mas seu trabalho é laudado pela simplicidade, engenhosidade e

precisão. Verificou ele que o calor de neutralização entre um ácido e uma base, ambos em solução aquosa, era o mesmo, quer se adiciona a ácido concentrado à água e depois à base, ou se fizesse o contrário, primeiro a base em água e depois o ácido. A soma dos calores obtidos à várias concentrações do ácido ou da base (fixando-se um deles) era constante dentro de um erro de 1% (!)

Estes estudos levaram-no, em 1840, a enunciar a lei hoje conhecida como "lei de Hess", ou seja: "a quantidade de calor envolvida durante a formação de um dado composto é constante, independentemente se o composto é formado direta ou indiretamente em uma série de etapas". A lei de Hess é considerada, hoje, um aspecto de uma lei mais geral, ou melhor, de um conjunto de leis, que tem o nome da "1ª lei da Termodinâmica", também conhecida com o nome da "Princípio de conservação da energia".

Hess, como Lavoisier, esteve sempre envolvido com problemas práticos, assim, logo que percebeu o alcance de sua lei recém-descoberta, não hesitou em aplicá-la. Em seu tempo, o poder calorífico de um carvão era determinado pela quantidade de oxigênio necessária a sua combustão. O químico inglês Ure observou que em carvões com maior teor de hidrogênio, menos calor ele fornecia, atribuindo isto à formação de vapores que absorviam uma "parte do calor". Hess chama a atenção para este engano e escreve:

"A soma do calor correspondente a uma certa quantidade de água e de ácido carbônico, que supomos provir da combustão, *estando constante*, é evidente que se o hidrogênio encontrando-se previamente combinado ao carbono, esta combinação não poderia ter-se formado sem desprendimento de calor; esta quantidade já eliminada, não pode mais ser recuperada na quantidade desprendida na combustão definitiva. Isto resulta na prática na simples regra: *um combustível compacto desprende sempre menos calor que seus elementos tomados separadamente*. ... Quando conhecemos melhor as quantidades de calor desprendidas pela

combinação de vários elementos, a quantidade de calor desprendida pela combustão de uma substância orgânica revelar-se-á um dado importante, e que nos conduzirá a um conhecimento mais íntimo de sua constituição. Tenho plena convicção que teremos uma idéia precisa dos fenômenos químicos, quando pudermos indicar nas fórmulas as relações de calorífico, como indicamos hoje as proporções relativas dos átomos ponderáveis. Pelo menos a termoquímica nos promete revelar as leis então secretas da afinidade química". (os grifos encontram-se no original).

Este trecho faz parte de uma carta que Hess enviou a Arago em 1840 e publicada no "Comptes Rendus de l'Académie de Sciences, 10(19), 759(1840)" e ilustra bem, inclusive, sua visão quase profética do futuro de suas descobertas.

O que de comum há na vida desses dois homens é de um lado, a dedicação ao estudo visando esclarecer e compreender os fenômenos observados, e de outro, o envolvimento sempre constante com problemas de ordem prática, seja por própria iniciativa, seja a convite de outros interessados, principalmente o poder público.

¹George T. Armstrong. "The calorimeter and its influence on the development of Chemistry". J. Chem. Ed. 41, 297 (1964).

²Denis I. Duveen. "Lavoisier" in "Cientistas Famosas (Scientific American)", trad. José Reis, Ibrasa, São Paulo (1961), p. 101-11.

³G. H. Hess. "Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons chimiques". Comptes rend. 10, 759-63 (1840).

⁴Antoine Laurent Lavoisier. (1743-1794), "Oeuvres de Lavoisier", publiées par les soins de Son Excellence le Ministre de l'Instruction Publique et des Cultes. Paris, Imprimerie Imperiale, (1862-1868), 4v.

⁵H. M. Leicester. "Germain Henry Hess and The Foundations of Thermochemistry", J. Chem. Ed. 28, 581 (1951).

⁶Virginia M. Schelar. "Thermochemistry and Animal Metabolism". J. Chem. Ed., 41, 226 (1964).

ASSUNTO GERAL

HEINRICH RHEINBOLDT – (1981-1955)

Ernesto Giesbrecht

Instituto de Química, USP – Cx. Postal 20780
Universidade de São Paulo, S. P., Brasil

(Recebido em 10/02/81)

A 5 de dezembro de 1955 falecia Heinrich Rheinboldt, o querido mestre, que chegou ao Brasil em 1934 para instalar o Departamento de Química da recém fundada Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo. Permaneceu como Diretor do Departamento de Química até a sua morte, dirigindo-o de maneira sábia e humana, e propiciando condições didáticas e científicas aos seus discípulos de maneira a poder ser considerado o verdadeiro iniciador da pesquisa química no Brasil.

Nasceu Heinrich Rheinboldt a 11 de agosto de 1891 em Karlsruhe (Baden), Alemanha; iniciou os seus estudos universitários na Escola Técnica Superior de Karlsruhe, tendo-os completado em Estrasburgo. Doutorou-se a 4 de dezembro de 1918, e em seguida transferiu-se para Karlsruhe onde permaneceu até 1922. Contraiu matrimônio a 3 de abril de 1923 com Emmi Rheinboldt, sua companheira dedicada e inseparável até os últimos dias. Transferiu-se a seguir para Bonn, onde obteve o título de Livre-Docente em 1924.