

Robson Fernandes de Farias \*

Departamento de Química - Universidade Federal de Roraima - UFRR - 69310-270 - Boa Vista - RR

Recebido em 7/8/97; aceito em 22/10/97

**ESTIMATIVE OF  $\Delta_D H_m^0$  FOR ADDUCTS BY THERMOGRAVIMETRY.** An empirical equation:  $\Delta_D H_m^0 = t_i / 2.2^{2-n}$  is obtained and tested for 102 adducts (mainly adducts with zinc group halides). In the equation,  $t_i$  is the Kelvin temperature of the beginning of the thermal decomposition of the adduct, (obtained by thermogravimetry), and  $n$  is the number of ligands. For 1/3 of the tested adducts the difference between experimental and calculated values was less than 5%. For about 1/3 of the adducts that difference exceeds 15%.

**Keywords:** adducts; thermochemical parameters; empirical equation; thermogravimetry.

## INTRODUÇÃO

No estudo termoquímico de adutos, um dos parâmetros calculados é a chamada entalpia de decomposição  $\Delta_D H_m^0$ , associada ao processo:  $MX_2 \cdot nL_{(cr)} = MX_2_{(cr)} + nL_{(g)}$ , onde  $MX_2$  é um haleto metálico e  $L$  é o ligante.

O valor de  $\Delta_D H_m^0$  pode ser calculado utilizando-se a equação:  $\Delta_D H_m^0 = -\Delta_r H_m^0 + n \Delta_{s,l} H_m^0(L)$ , onde  $\Delta_{s,l} H_m^0(L)$  é a entalpia de sublimação (ou de vaporização) do ligante (que nem sempre é encontrada na literatura, e portanto precisa ser estimada) e  $\Delta_r H_m^0$  é a entalpia de reação ácido (haleto metálico) - base (ligante) em fase condensada, cujo valor é obtido calorimetricamente através de medidas de entalpia de dissolução, utilizando-se ciclos termodinâmicos adequados.

Uma vez que os experimentos calorimétricos são, com frequência, laboriosos, e uma vez que nem sempre tem-se um calorímetro à disposição, seria realmente útil dispor-se de alguma forma alternativa de se estimar os valores dos parâmetros termoquímicos para adutos. Além disso, ao estabelecer-se correlações de natureza quantitativa entre os parâmetros termoquímicos e outros parâmetros experimentais ou teóricos, certamente estaremos abrindo vias estimulantes e promissoras para o estudo do comportamento físico-químico de adutos.

Como um primeiro passo na tentativa de se buscarem equações empíricas para o cálculo de parâmetros termoquímicos de adutos, tentou-se estabelecer correlações entre estes parâmetros e termogravimetria, tendo sido obtida uma equação para a estimativa da entalpia reticular ( $\Delta_M H_m^0$ )<sup>1</sup>.

Neste trabalho, é apresentada e testada para 102 adutos uma equação para a estimativa de  $\Delta_D H_m^0$ .

Uma vez que os valores de  $t_i$  não costumam ser apresentados nos artigos, mas apenas nas teses ou dissertações, estas últimas foram utilizadas preferencialmente como referências. Nos casos em que os valores experimentais dos parâmetros termoquímicos apresentados nas teses ou dissertações não são os mesmos apresentados nos artigos (caso das referências 9 e 10 por exemplo, onde existem grandes diferenças entre os valores), os valores presentes nestes últimos é que foram considerados como corretos.

Os valores de  $t_i$  apresentados são os fornecidos pelos respectivos autores, não se sabendo qual foi, em cada caso, o critério adotado para o seu estabelecimento. Porém, como já comentado anteriormente<sup>1</sup>, pequenas diferenças de critério para o estabelecimento de  $t_i$  ou variações nas condições experimentais utilizadas na obtenção das curvas TG, parecem ter bem pouca influência nos valores calculados através da equação proposta.

## DIMETILFORMAMIDA : COMPOSTOS MODELO PARA A EQUAÇÃO

Como na obtenção da equação para  $\Delta_M H_m^0$ <sup>1</sup>, os compostos entre haletos do grupo do zinco e dimetilformamida (dmf)<sup>2,3</sup> foram utilizados como modelo (ponto de partida para a obtenção da equação), por simples questão de opção.

Analisando-se as relações numéricas possíveis entre os dados termoquímicos e termogravimétricos para os compostos entre haletos do grupo do zinco e dmf, chegou-se à seguinte equação empírica:  $\Delta_D H_m^0 = t_i / 2.2^{2-n}$ , onde  $t_i$  é a temperatura Kelvin do início da degradação térmica do aduto e  $n$  é o número de ligantes. Com exceção do aduto  $CdI_2 \cdot 2dmf$ <sup>2,3</sup>, para os adutos entre dmf e haletos de Cd e Hg, o primeiro fator no denominador da equação é 2,5 e não 2, sugerindo que o raio do metal e /ou a geometria do aduto são fatores que influenciam o valor de  $\Delta_D H_m^0$ , o que parece algo bastante plausível. Optou-se por utilizar a equação com o fator 2 para obter-se os valores calculados apresentados na tabela 1. Uma alternativa válida seria utilizar-se a média dos dois fatores obtidos, ou seja, 2,25.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A equação  $\Delta_D H_m^0 = t_i / 2.2^{2-n}$  foi testada para um total de 102 adutos: adutos entre haletos do grupo do zinco e dimetilenoúria (dmeu)<sup>4</sup>,  $\epsilon$ -caprolactama (cl)<sup>5,6</sup>, tioacetamida (ta)<sup>7</sup> e tiobenzamida (tb)<sup>7</sup>, metiluréia (mu)<sup>8</sup>, dimetiluréia (dmu)<sup>8</sup> e tetrametiluréia (tmu)<sup>8</sup>, uréia (u)<sup>9,10</sup>, hexametilfosforamida (hmpa)<sup>11</sup>, trifenilfosfinóxido (tppo)<sup>11,12</sup>, N-(2-piridil)acetamida (aaph)<sup>13</sup>, anilina (an)<sup>14,15</sup> e dimetilacetamida (dma)<sup>16</sup>; adutos entre triiodetos de Sb e Bi e tetrametilúria (tmtu)<sup>17</sup>, dimetilúria (dmu)<sup>18</sup> e dimetilúria (dmu)<sup>18</sup>; adutos entre haletos do grupo do As e piridina (py)<sup>19</sup>,  $\beta$ -picolina ( $\beta$ -mpy)<sup>19</sup> e  $\gamma$ -picolina ( $\gamma$ -mpy)<sup>19</sup>. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 1:

\*Endereço atual: Pós-Graduação-Instituto de Química - Unicamp - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP  
E-mail: rffarias@iqm.unicamp.br

**Tabela 1.** Valores calculado e experimental de  $\Delta_D H_m^\circ$  para alguns adutos com haletos de Zn, Cd, Hg, Sb e Bi e As.

Aduto	$t_i$ (K)	$\Delta_D H_m^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		$\Delta\%$ *
		Experimental	Calculado	
ZnCl <sub>2</sub> . 2dmeu	366	187	183	-2,1 %
ZnBr <sub>2</sub> . 2dmeu	377	204	189	-7,4 %
ZnCl <sub>2</sub> . 3cl	371	335	371	10,7 %
ZnCl <sub>2</sub> . 2cl	415	242	208	-14,0 %
ZnBr <sub>2</sub> . 3cl	356	320	356	11,3 %
ZnBr <sub>2</sub> . 2cl	403	209	202	-3,4 %
ZnI <sub>2</sub> . 3cl	368	318	368	15,7 %
ZnI <sub>2</sub> . 2cl	414	205	207	1,0 %
ZnCl <sub>2</sub> . 2u	412	235	206	-12,3 %
ZnBr <sub>2</sub> . 2u	402	235	201	-14,5 %
ZnI <sub>2</sub> . 2u	409	257	205	-20,2 %
ZnCl <sub>2</sub> . 2 hmpa	388	226	194	-14,2 %
ZnBr <sub>2</sub> . 2 hmpa	398	249	199	-20,1 %
ZnI <sub>2</sub> . 2 hmpa	418	245	209	-14,7 %
ZnCl <sub>2</sub> . 2 aaph	375	230	188	-18,3 %
ZnBr <sub>2</sub> . 2aaph	407	233	204	-12,4 %
ZnI <sub>2</sub> . 2aaph	412	231	206	-10,8 %
ZnCl <sub>2</sub> . 2an	380	194	190	-2,1 %
ZnBr <sub>2</sub> . 1,5 an	393	161	139	-13,7 %
ZnBr <sub>2</sub> . 2 tppo	498	202	249	23,3 %
ZnI <sub>2</sub> . 2 tppo	508	195	254	30,3 %
ZnCl <sub>2</sub> . 2ta	468	228	234	2,6 %
ZnCl <sub>2</sub> . 2tb	450	259	225	-13,1 %
ZnCl <sub>2</sub> . 2tmu	364	185	182	-1,6 %
ZnCl <sub>2</sub> . 2dmu	454	226	227	-0,44 %
ZnCl <sub>2</sub> . 2mu	441	193	221	14,5 %
ZnBr <sub>2</sub> . 2tmu	390	191	195	2,1 %
ZnBr <sub>2</sub> . 2dmu	467	227	234	3,1 %
ZnBr <sub>2</sub> . 2mu	441	194	221	13,9 %
ZnI <sub>2</sub> . 2tmu	386	230	193	-16,1 %
ZnCl <sub>2</sub> . 2dma	386	175	184	-5,1 %
ZnBr <sub>2</sub> . 2dma	374	187	187	0,0 %
ZnI <sub>2</sub> . 2dma	388	188	194	3,2 %
CdCl <sub>2</sub> . 1,5dmeu	393	111	139	25,2 %
CdBr <sub>2</sub> . 1,5dmeu	360	125	128	2,4 %
CdI <sub>2</sub> . 2dmeu	343	172	172	0,0 %
CdCl <sub>2</sub> . u	496	109	124	13,8 %
CdBr <sub>2</sub> . u	464	102	116	13,7 %
CdI <sub>2</sub> . u	399	118	100	-15,3 %
CdBr <sub>2</sub> . 2u	445	200	222	11,0 %
CdI <sub>2</sub> . 2u	387	195	193	-1,0 %
CdCl <sub>2</sub> . 2hmpa	343	168	172	2,4 %
CdBr <sub>2</sub> . 2hmpa	368	191	184	-3,7 %
CdI <sub>2</sub> . 2hmpa	373	208	187	-10,1 %
CdBr <sub>2</sub> . 2tppo	468	148	234	58,1 %
CdI <sub>2</sub> . 2tppo	458	163	229	40,5 %
CdCl <sub>2</sub> . 2aaph	409	192	205	6,8 %
CdBr <sub>2</sub> . 2aaph	403	194	202	4,1 %
CdI <sub>2</sub> . 2aaph	391	198	196	-1,0 %
CdCl <sub>2</sub> . 2an	380	157	190	21,0 %
CdI <sub>2</sub> . 2an	393	172	197	14,5 %
CdCl <sub>2</sub> . cl	453	111	113	1,8 %
CdBr <sub>2</sub> . 2cl	377	205	189	-7,8 %
CdBr <sub>2</sub> . cl	433	97	108	11,3 %
CdI <sub>2</sub> . 2cl	398	191	199	4,2 %
CdCl <sub>2</sub> . tmu	428	96	107	11,5 %
CdCl <sub>2</sub> . dmu	367	115	92	-20,0 %
CdCl <sub>2</sub> . mu	493	101	123	21,8 %
CdBr <sub>2</sub> . tmu	349	83	87	4,8 %
CdBr <sub>2</sub> . dmu	453	97	113	16,5 %
CdBr <sub>2</sub> . mu	472	88	118	34,1 %
CdBr <sub>2</sub> . 3dmu	428	273	428	56,8 %
CdI <sub>2</sub> . 2tmu	355	165	178	7,9 %

Continuação Tabela 1.

Aduto	t <sub>i</sub> (K)	$\Delta_D H_m^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		$\Delta\%$ *
		Experimental	Calculado	
CdCl <sub>2</sub> . dma	354	75	89	18,7 %
CdBr <sub>2</sub> . dma	418	82	105	28,0 %
CdCl <sub>2</sub> . tb	493	123	123	0,0 %
CdCl <sub>2</sub> . 2ta	410	211	205	-2,8 %
CdI <sub>2</sub> . 2dma	338	153	169	10,5 %
HgCl <sub>2</sub> . u	440	97	110	13,41 %
HgBr <sub>2</sub> . u	432	87	108	24,1 %
HgCl <sub>2</sub> . 2hmpa	328	177	164	-7,3 %
HgBr <sub>2</sub> . 2hmpa	348	179	174	-2,8 %
HgI <sub>2</sub> . 2hmpa	333	167	167	0,0 %
HgBr <sub>2</sub> . 2tppo	408	148	204	37,8 %
HgCl <sub>2</sub> . 1,5dmeu	344	116	122	5,2 %
HgCl <sub>2</sub> . cl	411	97	103	6,2 %
HgBr <sub>2</sub> . 2cl	367	199	184	7,5 %
HgBr <sub>2</sub> . cl	407	102	102	0,0 %
HgI <sub>2</sub> . 4cl	341	412	682	65,5 %
HgCl <sub>2</sub> . tmu	369	88	92	4,5 %
HgCl <sub>2</sub> . dmdu	426	102	107	4,9 %
HgCl <sub>2</sub> . 2dmu	413	186	207	11,3 %
HgCl <sub>2</sub> . mu	416	92	104	13,0 %
HgBr <sub>2</sub> . tmu	365	81	91	12,3 %
HgBr <sub>2</sub> . dmdu	426	100	107	7,0 %
HgBr <sub>2</sub> . mu	429	92	107	16,3 %
HgCl <sub>2</sub> . dma	333	71	83	16,9 %
HgBr <sub>2</sub> . dma	333	68	83	22,1 %
AsCl <sub>3</sub> . Py	311	150	78	-48,0 %
AsCl <sub>3</sub> . $\beta$ mpy	298	165	75	-54,5 %
AsCl <sub>3</sub> . $\gamma$ py	409	166	102	-38,6 %
AsBr <sub>3</sub> . 3 $\beta$ mpy	298	350	298	-14,8 %
AsBr <sub>3</sub> . 2 $\gamma$ mpy	298	235	149	-36,6 %
AsI <sub>3</sub> . 2py	439	187	220	17,6 5
AsI <sub>3</sub> . $\beta$ mpy	429	104	107	2,9 %
AsI <sub>3</sub> . $\gamma$ mpy	448	118	112	5,1 5
SbI <sub>3</sub> . tmtu	428	103	107	3,9 %
SbI <sub>3</sub> . dmta	373	89	93	4,5 %
SbI <sub>3</sub> . dmtf	373	91	93	2,2 %
BiI <sub>3</sub> . tmtu	476	96	119	24,0 %
BiI <sub>3</sub> . dmta	373	89	93	4,5 %
BiI <sub>3</sub> . dmtf	373	91	93	2,2 %

\*  $\Delta = [(\text{calculado-experimental})/\text{experimental}] \times 100$

Os resultados obtidos podem ser sumarizados da seguinte forma : para 1/3 dos compostos testados, a diferença entre o valor experimental e o calculado através da equação proposta, foi inferior a 5%. Para um pouco menos de 1/3 dos compostos testados, esta diferença foi superior a 15%. Ou seja, se considerarmos 15% como uma diferença aceitável para este tipo de estimativa, para um pouco mais de 2/3 dos compostos a equação proposta se mostrou confiável, validando então sua utilização.

Analisando-se os dados da tabela 1, podemos verificar que, para os adutos com haletos do grupo do Zn, na maior parte das vezes, os adutos que apresentam um valor elevado para  $\Delta\%$  (acima de 25%) apresentam um valor de t<sub>i</sub> acima de 400 K, indicando que, nestes casos, o Cp<sub>(cr)</sub> do aduto era maior do que o implicitamente assumido (incluído) na equação utilizada. Uma vez que, em todos os casos, a degradação térmica do aduto se inicia com a saída dos ligantes, a capacidade calorífica vibracional da ligação metal-ligante, era então maior do que a considerada (incluída) na equação.

Da forma como se encontra formulada, a equação proposta determina que, quanto maior o valor de t<sub>i</sub> maior será o valor de  $\Delta_D H_m^\circ$  ou vice-versa, comparando-se dois adutos com mesmo número de ligantes.

Diferentemente da equação obtida para  $\Delta_M H_m^{o1}$ , a equação para a estimativa de  $\Delta_D H_m^\circ$  não apresenta nada que seja característico de um aduto haleto metálico, o que indica que a entalpia reticular é mais sensível à variações no raio do metal e/ou geometria do haleto do que a entalpia de decomposição, ou seja, a geometria do aduto formado parece afetar pouco o valor de  $\Delta_D H_m^\circ$ . O fato da equação ter funcionado relativamente bem para adutos com haletos de Sb, Bi e As (embora tenha sido obtida à partir de dados para adutos com haletos do grupo do Zn), parece reforçar esta hipótese.

Embora disponhamos de um único exemplo (HgI<sub>2</sub> . 4cl), a equação parece falhar para compostos com muitos ligantes (quatro ou mais), o que pode também, em princípio, ser explicado em termos de uma sub-estimação da capacidade calorífica vibracional metal-ligante.

Uma vez que, na determinação calorimétrica de  $\Delta_D H_m^\circ$  muitas vezes faz-se necessário estimar o valor da entalpia de sublimação ou de vaporização do ligante, uma grande discrepância entre os valores experimental e calculado através da equação proposta não significa, necessariamente, uma falha da equação, dependendo da qualidade da estimativa efetuada para  $\Delta_{S,1} H_m^\circ$  (L).

Como tanto  $\Delta_D H_m^\circ$  como  $\Delta_M H_m^\circ$  associam-se à processos em que ou os reagentes ou os produtos (ou parte deles) se encontram no estado gasoso, situação reproduzida quando o aduto é aquecido e degrada-se termicamente, seria de se esperar uma maior facilidade em se correlacionar numericamente (o que é consequência de uma correlação físico-química) com dados de termogravimetria, estes parâmetros, do que, por exemplo,  $\Delta_r H_m^\circ$ , que se associa a um processo em que tanto reagentes (haletos e ligantes) quanto o produto (aduto) se encontram em fase condensada. Tal fato realmente se verifica, não tendo sido possível obter, até o momento, uma equação correlacionando termogravimetria e  $\Delta_r H_m^\circ$  que forneça resultados satisfatórios<sup>20</sup>.

## REFERÊNCIAS

1. Farias, R. F. de; *Quím. Nova* **1997**, *20*, 478.
2. Oliveira, O. A. de; Tese de Doutorado; I. Q., Unicamp 1981.
3. Oliveira, O. A. de; Airoidi, C.; Chagas, A. P.; *Inorg. Cem.* **1983**, *22*, 136.
4. Farias, R. F. de; Oliveira, O. A.; de; *Quím. Nova* **1996**, *19*, 100.
5. Silva, Z. R. da; Dissertação de Mestrado; UFC 1993.
6. Silva, Z. R. da; Queiroz, J. C.; de; Vieira, E. F. S.; Dias, F. S.; *Thermochim. Acta* **1996**, *285*, 289.

7. Airoidi, C.; Digiampietri, E. A.; *J. Chem. Thermo* **1992**, *24*, 33.
8. Assunção, F. P.; Tese de Doutorado; I. Q., Unicamp 1980.
9. Santos, M. R. M. C.; Dissertação de Mestrado; I. Q., Unicamp 1985.
10. Santos, M. R. M. C.; Airoidi, C.; *Thermochim. Acta* **1988**, *125*, 295.
11. Queiroz, J. C. de; Tese de Doutorado; I. Q., Unicamp 1983.
12. Queiroz, J. C. de; Airoidi, C.; Chagas, A. P.; *J. Chem. Thermo* **1986**, *18*, 709.
13. Gonçalves, A. S.; Dissertação de Mestrado; I. Q., Unicamp 1976.
14. Silva, U. G. da Jr.; Dissertação de Mestrado; UFRN 1996.
15. Silva, U. G. da Jr.; Oliveira, O. A. de; *Principia (Órgão de divulgação científica e tecnológica da ETEPB)* **1996**, *1*, 45.
16. Simoni, J. de A.; Tese de Doutorado; I. Q., Unicamp 1978.
17. Santos, L. C. R.; dos; Oliveira, S. F.; de; Espínola, J. G. P.; Airoidi, C.; *Thermochim. Acta* **1992**, *206*, 13.
18. Santos, L. C. R. de; Oliveira, S. F. de; Espínola, J. G. P.; *J. Chem. Thermo.* **1993**, *25*, 1319.
19. Dustan, P. O.; Airoidi, C.; *J. Chem. Eng. Data* **1988**, *33*, 93.
20. Farias, R. F. de; (resultados não publicados).