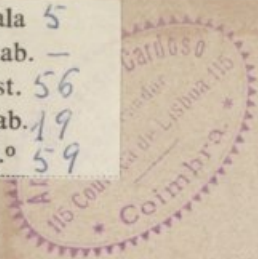


Sala 5
Gab. —
Est. 56
Tab. 19
N.º 59

Sala 5
Gab. —
Est. 56
Tab. 19
N.º 59

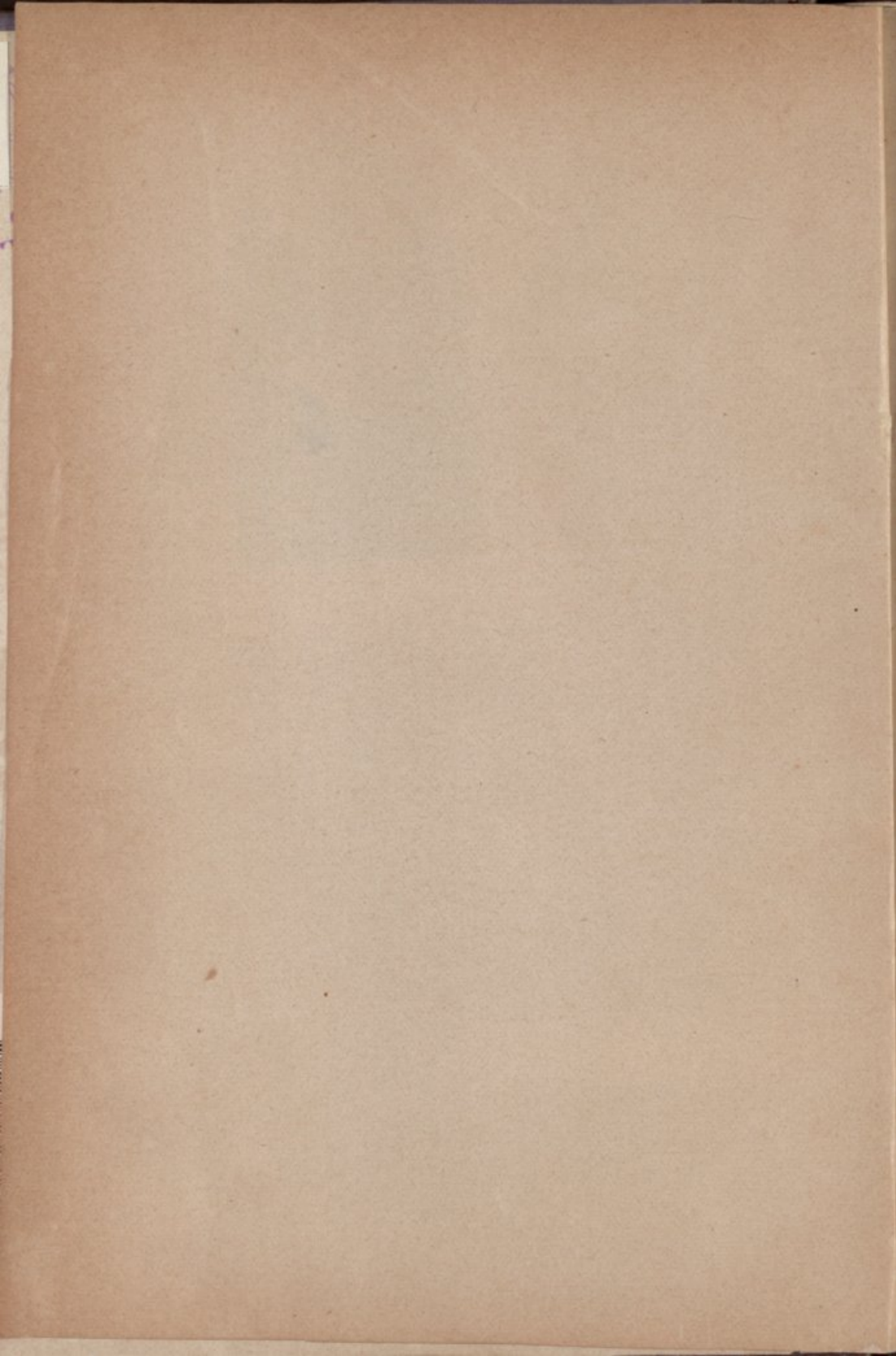


UNIVERSIDADE DE COIMBRA
Biblioteca Geral



1301500243

b24486279



ELEMENTOS

DE

THERMOCHIMICA

POR

LUIZ DOS SANTOS VIÉGAS

Licenciado em Philosophia



—*—

COIMBRA

IMPRESA DA UNIVERSIDADE

1890

DISSERTAÇÃO INICIAL

ACTO DE COMPLEIÇÃO DE VIGÉSIMA

FACULDADE DE PHILOSOFIA

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DISSERTAÇÃO INAUGURAL
PARA O
ACTO DE CONCLUSÕES MAGNAS
NA
FACULDADE DE PHILOSOPHIA
DA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

PRELUDIO

A primeira parte do livro trata da história da música, desde os tempos antigos até os dias atuais, passando pelos diversos estilos e correntes que se sucederam ao longo dos séculos. O autor aborda também a evolução dos instrumentos musicais e a influência da cultura popular na música erudita.

No segundo capítulo, o autor discute a importância da música na formação da identidade cultural de um povo, bem como o papel da música na educação e na terapia. São abordados também os aspectos sociais e políticos da música, desde o uso da música como instrumento de protesto até a sua utilização em campanhas de conscientização.

O terceiro capítulo trata da música contemporânea, abordando os diversos estilos que surgiram a partir da segunda metade do século XX, como o rock, o jazz, o funk, o soul e o reggae. O autor também discute a influência da tecnologia na música, desde a invenção do gravador até o surgimento da música eletrônica e da música digital.

Por fim, o autor discute o futuro da música, abordando as tendências atuais e as possibilidades de inovação. Ele defende que a música continuará a ser uma das formas de expressão mais importantes da humanidade, capaz de transcender barreiras culturais e linguísticas, unindo as pessoas e criando uma verdadeira linguagem universal.

PREFACIO

A thermochimica é um dos ramos da chimica geral, a que ultimamente se tem ligado com justa razão maior importancia; por esse motivo o escolhemos para assumpto do presente trabalho, que dividimos em seis capitulos.

No primeiro tractamos da descripção dos apparatus indispensaveis para as investigações thermochimicas e do modo de representar com simplicidade os resultados obtidos, por meio de equações e de uma notação especial.

No segundo capitulo estudamos os phenomenos thermicos, que acompanham a formação dos compostos a partir dos elementos e a combustão dos corpos.

Faz objecto do terceiro a formação dos saes. Na primeira parte d'este capitulo tractamos da neutralisação dos acidos e das bases e da classificação thermochimica d'estes compostos; e na segunda parte estudamos o modo como um acido se reparte por duas bases, actuando sobre ellas simultaneamente.

Dividimos do mesmo modo o capitulo quarto em duas partes: na primeira estudamos os phenomenos thermicos que se produzem na solução e na hydratação, e apresentamos as classificações thermochimicas dos saes, fundadas nos calores de solução e de hydratação; a segunda parte tem por objecto os phenomenos da dissociação.

No capitulo seguinte expomos e discutimos as leis que regulam as manifestações thermicas das reacções chemicas, leis vulgarmente conhecidas pelo nome de *principios de Berthelot*.

Finalmente, no capitulo sexto, estudamos as causas do desenvolvimento ou da absorpção de calor, que acompanha as transformações chemicas.

São numerosos os trabalhos de investigação e os escriptos publicados sobre o assumpto d'este nosso trabalho; no estudo que fizemos socorremo-nos principalmente aos excellentes tractados de NAUMANN, *Lehr-und Handbuch der Thermochemie*; de Patisson Muir and Muir Wilson, *The Elements of Thermal Chemistry*; e de Berthelot, *Essai de Mécanique Chimique*.

Além d'estes, porém, compulsámos muitos outros, que adeante enumeramos.

Junho, 1890.

PRELIMINARES

LEI DA CONSERVAÇÃO DA MATERIA. LEI DA CONSERVAÇÃO DA ENERGIA. — Os corpos da natureza são formados de particulas identicas entre si, denominadas *moleculas*, cada uma das quaes é constituida por um ou mais *atomos*, da mesma ou de diversas substancias, segundo o corpo é *simples* ou *composto*.

Todos os corpos possuem um certo numero de propriedades, que se manifestam em determinadas circumstancias; á manifestação das propriedades dos corpos dá-se nas sciencias phisicas o nome de *phenomeno*. Estas manifestações podem produzir-se sem alterar profundamente a natureza dos corpos, sem que se modifique a especie, o numero e a disposição dos atomos em cada molecula: o phenomeno então é de ordem *physica*. Outras vezes a natureza do corpo é profundamente alterada, as modificações produzidas são essenciaes e persistentes, e n'esse caso o phenomeno é de ordem *chimica*.

Porém, quer a modificação experimentada pelo corpo seja de ordem *physica*, quer de ordem *chimica*, a quantidade total de materia conserva-se sempre a mesma; não ha em caso algum creação nem aniquilamento de materia. N'este facto constante da natureza consiste a chamada «lei da conservação da materia», que se resume no seguinte aphorismo: *a materia é indestructivel*.

As modificações que se observam nos corpos consistem uni-

camente em mudanças de posição das particulas que os formam, em deslocamentos das moleculas e dos atomos. Estes movimentos ou são devidos a causas internas, dependentes da propria natureza dos corpos, ou a agentes exteriores, que sobre elles obram; estas causas, capazes de produzirem alteração no estado de movimento ou de repouso de um corpo, chamam-se *forças*: são caracterizadas pela sua *intensidade* e pela *direcção* em que actuam.

Ao producto da intensidade de uma força pelo espaço percorrido pelo seu ponto de applicação, projectado na direcção da força, chama-se *trabalho*; e ao semi-producto da massa de um corpo pelo quadrado da velocidade de que elle se acha animado, dá-se o nome de *força viva*.

Os corpos têm a faculdade de em certas circumstancias adquirirem força viva e produzirem trabalho; Rankine designa essa faculdade pela palavra *energia*. Quando um corpo não executa trabalho algum, diz-se que toda a sua energia se acha debaixo da forma de *energia potencial*; á energia que se manifesta como trabalho ou força viva, chama-se *energia cinetica*, *actual* ou de *movimento*.

Como a materia, a *energia de um corpo é indestructivel*, não se pode crear nem aniquilar; e n'isso consiste a «lei da conservação da energia».

As duas leis que acabamos de enunciar são fundamentaes; formam a base de todas as theorias modernas da physica e da chimica. Inutil é, pois, encarecer a sua importancia.

NATUREZA DO CALOR. — O calor, que por muito tempo se considerou como a manifestação de um fluido especial, o *calorico*, é hoje considerado como um movimento particular da materia ponderavel. As moleculas dos corpos, e dentro d'estas os atomos, acham-se animadas de um movimento vibratorio mais ou menos rapido, que determina o estado calorifico do corpo. D'este movi-

mento das moléculas, combinado com a atracção intermolecular, resultam os diversos estados de aggregação da materia, que se explicam do seguinte modo. 1) Se a força viva dos movimentos moleculares é excedida pela atracção que se exerce entre as moléculas visinhas, cada molécula oscilla em torno de uma determinada posição de equilibrio, dentro da esphera de atracção das moléculas proximas; o corpo está no *estado solido*. Se a força viva dos movimentos moleculares, porém, vence a atracção que se exerce entre duas moléculas proximas, sem que todavia exceda a atracção total do conjuncto das moléculas sobre uma d'ellas, não existem para cada molécula determinadas posições de equilibrio; o corpo está no *estado liquido*. Finalmente, pode a força viva dos movimentos moleculares vencer mesmo a atracção do conjuncto das moléculas do corpo, e então cada molécula se acha animada continuamente de movimentos de translação rectilíneos, cujo sentido muda por effeito do choque com as outras moléculas ou contra quaesquer obstaculos exteriores; é o caso do *estado gazoso*.

A energia calorifica pode transformar-se em energia mecanica, sonora, luminosa, electrica ou chimica, e inversamente qualquer d'estas pode transformar-se n'aquella. N'estas transformações ha sempre equivalencia entre a energia gasta e a produzida. Uma dada quantidade C de energia calorifica transforma-se n'uma certa porção E de energia electrica, a qual pode ser igualmente produzida por uma quantidade T de energia mecanica equivalente á primeira; a quantidade de trabalho T , transformando-se em calor, produz a mesma quantidade C de energia calorifica, e reciprocamente C pode transformar-se em T ; e do mesmo modo em todos os casos.

Como as unidades, adoptadas para exprimir as quantidades de

1) A. NAUMANN, *Lehr- und Handbuch der Thermochemie*, 1882, pag. 31.

energia debaixo das suas diferentes formas, foram escolhidas independentemente umas das outras, comprehende-se a necessidade de estabelecer relações numericas entre as diversas unidades, de determinar os seus *equivalentes*. Estas determinações porém estão sujeitas a graves difficuldades experimentaes. Por diversos methodos chegou-se a determinar com bastante exactidão o *equivalente mecanico do calor*, isto é, a quantidade de trabalho mecanico produzido pela transformação de uma *caloria*: achou-se egual a 425 kilogrammetros. Inversamente o equivalente calorifico do trabalho é $\frac{1}{425}$, o que quer dizer que um kilogrammetro, transformado em calor, produz $\frac{1}{425}$ de caloria.

OBJECTO DA THERMOCHIMICA. — O estudo das relações que existem entre os phenomenos chimicos e os phenomenos thermicos faz o objecto da thermochemica.

É sabido que as reacções chimicas são sempre acompanhadas de phenomenos calorificos, cuja origem está evidentemente no augmento ou diminuição de força viva, que experimentam os atomos e as moleculas dos corpos, em virtude dos movimentos que executam para se unirem ou se separarem. D'aqui se conclue que o principio da equivalencia do calor e do trabalho mecanico se applica egualmente ao trabalho chimico, e portanto deve haver equivalencia «entre a quantidade de calor, desenvolvido ou absorvido n'uma transformação chimica, e a somma dos «trabalhos chimicos necessarios para produzir a reacção inversa.

Este principio é de grande importancia; d'elle se deduz a denominada *lei do estado inicial e do estado final*, que em seguida enunciamos.

LEI DO ESTADO INICIAL E DO ESTADO FINAL. — Esta lei, que tem applicação constante no calculo dos valores thermochemicos, pode formular-se do seguinte modo: *Quando um systema de corpos,*

simples ou compostos, soffre transformações physicas ou chemicas, que o conduzem a um novo estado, sem que intervenham ou se produzam acções mecanicas exteriores, a quantidade de calor, absorvido ou desenvolvido n'essas transformações, depende unicamente do estado inicial e do estado final do systema, quaesquer que sejam a especie e a sequencia dos estados intermediarios.

D'esta lei se deduzem os seguintes corollarios, applicaveis a casos particulares.

1.º — A quantidade de calor desenvolvido na decomposição de um corpo é igual á do absorvido na sua formação, se os estados final e inicial forem os mesmos.

2.º — A quantidade de calor desenvolvido n'uma serie de transformações chemicas consecutivas é igual á somma das quantidades de calor desenvolvido em cada reacção de per si.

3.º — Quando, partindo de dois estados iniciaes diversos, se chega ao mesmo estado final, a differença entre as quantidades de calor desenvolvido nos dois casos é igual á quantidade de calor desenvolvido na transformação dos dois estados iniciaes um no outro.

4.º — Similhantermente, se partindo do mesmo estado inicial se chega a estados finaes diversos, a differença entre as quantidades de calor desenvolvido nos dois casos é igual á quantidade de calor necessario para a transformação dos estados finaes um no outro.

CAPÍTULO I

Apuntes para el estudio de la fisiología de la respiración en el hombre.
por el Dr. D. J. G. de la Cruz.

Introducción. — La fisiología de la respiración es una de las más importantes de la fisiología humana, y su estudio es necesario para comprender los fenómenos que se producen en el organismo durante la vida.

La respiración es el proceso por el cual el organismo toma el oxígeno del aire y lo utiliza para producir energía. Este proceso se realiza en los pulmones, donde el oxígeno se difunde a través de la membrana alveolar y es transportado por la sangre a los tejidos.

El estudio de la respiración es importante porque nos permite comprender cómo el organismo obtiene la energía necesaria para vivir. Además, el conocimiento de los mecanismos de la respiración puede ser útil en el diagnóstico y tratamiento de ciertas enfermedades.

M. Herrero, en su obra sobre la fisiología de la respiración, ha estudiado los aspectos más importantes de este proceso. Su trabajo es una excelente introducción al estudio de la fisiología de la respiración.

CAPITULO I

Apparelhos empregados nas medições thermoquímicas. — Methodo para representar os resultados obtidos: equações thermoquímicas. — Notação de Thomsen

THERMOMETROS E CALORIMETROS. — Na investigação dos phenomenos caloríficos, que acompanham as reacções químicas, são necessarias determinações de temperatura e das quantidades de calor absorvido ou desenvolvido nas transformações químicas; tem pois de empregar-se *thermometros* e *calorimetros*.

Os thermometros precisam de ser bastante sensiveis para accusarem pequenas fracções de grau. Berthelot fez construir para as suas experiencias alguns d'estes instrumentos, que permittiam avaliar differenças de temperatura de $0^{\circ},005$; são por elle denominados — *thermometros calorimetricos*.

Emquanto aos calorimetros, poderia em rigor empregar-se qualquer dos modelos conhecidos; mas os que dão melhores resultados são os calorimetros de agua e especialmente o de Regnault.

M. Berthelot modificou o aparelho de Regnault, aperfeiçoando-o consideravelmente e tornando-o preferivel a qualquer outro para as delicadas investigações da thermoquímica.

De um modo geral ¹⁾, o calorimetro de Berthelot compõe-se de um vaso cylindrico de platina, de 120 millimetros de alto por 85 de diametro, de paredes muito finas e cujo peso é de 63 grammas proximamente. Este vaso cobre-se com uma tampa, tambem de platina, de peso approximado a 12 grammas, furada em differentes pontos para dar passagem ao thermometro, ao agitador e aos tubos adductores dos liquidos ou gazes; e colloca-se sobre um supporte triangular de madeira, munido de tres cones de cortiça, sobre cujos vertices assenta o calorimetro propriamente dicto.

O supporte está collocado dentro de um cylindro de latão, de paredes delgadas, prateado na parte interna e coberto com uma tampa do mesmo metal, munida de orificios correspondentes aos da tampa do calorimetro.

Finalmente este primeiro vaso de protecção assenta por intermedio de tres rodellas de cortiça sobre o fundo de um outro vaso, constituido por um cylindro de lata de paredes duplas, entre as quaes se lança uma quantidade conveniente de agua; o fundo d'este cylindro é tambem duplo, e entre as duas paredes que o formam existe do mesmo modo uma camada de agua; a tampa é de cartão e tem os orificios necessarios para a passagem do thermometro, do agitador ordinario, dos tubos adductores e além d'isso de um agitador circular, cujo fim é remexer constantemente a agua existente entre as duas paredes do cylindro exterior.

O agitador do calorimetro propriamente dicto é tambem invenção de Berthelot; é formado de quatro laminas helicoidaes, muito delgadas, inclinadas de 45° sobre a vertical e normaes á superficie interna do cylindro calorimetrico; estão ligadas por

¹⁾ A descripção minuciosa d'este aparelho e o modo de usar d'elle acha-se exposto com a maxima clareza no livro de BERTHELOT, *Essai de Mécanique Chimique*, tom. 1, pag. 136 a 216, e nos *Ann. de Ch. et de Phy.*, serie 4.^a, tom. 29, pag. 170 e serie 5.^a, tom. 5, pag. 1.

meio de dois aneis horizontaes e de quatro hastes verticaes, tendo duas d'ellas um comprimento superior á distancia entre os aneis, de modo que sahem para fóra do calorimetro e unem-se na parte superior por um semi-arco de madeira, que serve para mover o agitador. Este pode ser feito de platina ou de latão, e assenta no fundo do calorimetro por quatro pequenos pés, de que é munido o anel inferior.

Taes são resumidamente as principaes modificações que Berthelot introduziu no calorimetro de Regnault, e que tornam este apparatus muito superior a qualquer outro.

Nem sempre se pode empregar o calorimetro; ha muitas reacções, para as quaes é necessario usar de disposições especiaes.

Berthelot, no seu livro já citado, apresenta muitas d'essas disposições debaixo da designação de «*camaras especiaes de reacção*». São apparatus de uso muito particular; servem, por exemplo, para estudar as combustões vivas, as decomposições bruscas, as reacções energicas dos acidos e das bases concentradas, as reacções entre corpos gazosos com formação de gazes ou liquidos, etc. A sua descripção pode ver-se no *Essai de Mécanique Chimique* de BERTHELOT, tom. 1, pag. 233 e seguintes.

Muitas vezes o calorimetro com tampa não satisfaz, sendo necessario usar de calorimetros fechados; para estudar, por exemplo, a dissolução de um liquido muito volatil na agua, como o chloreto de boro, a dissolução de um corpo n'um liquido alteravel ao contacto do ar, como as soluções de hydrosulfitos, etc., torna-se indispensavel empregar como calorimetros frascos especiaes convenientemente fechados.

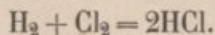
EQUAÇÕES THERMOCHIMICAS. — As reacções chemicas exprimem-se por meio de equações, nas quaes o primeiro membro representa os corpos que entram na reacção e o segundo os que d'ella sahem. São estas as denominadas *equações chemicas*.

Os resultados das investigações thermoquímicas exprimem-se

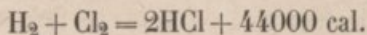
tambem por equações, em que, além dos corpos em presença, se escrevem, em unidades proprias ¹⁾, as quantidades de calor desenvolvido ou absorvido nas reacções.

A estas equações dá-se o nome de *equações thermoquímicas*.

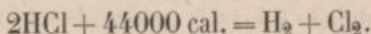
Assim, por exemplo, a formação do ácido chlorhídrico é expressa pela equação química



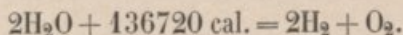
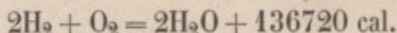
Como porém esta reacção é acompanhada de um desenvolvimento de 44000 calorias, a equação thermoquímica será



Inversamente a equação thermoquímica da decomposição do ácido chlorhídrico é



As da formação e da decomposição da água são



NOTAÇÃO DE THOMSEN. — A quantidade de calor desenvolvido ou absorvido n'uma reacção química chama Thomsen *tonalidade thermica*.

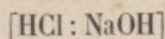
No caso de haver um desenvolvimento calorífico, isto é, quando

¹⁾ No nosso trabalho adoptamos como unidade de calor a *pequena caloria*, isto é, a quantidade de calor necessario para elevar a temperatura de um gramma d'água de 0° a 1° C.

ha transformação de energia potencial em energia cinetica, a tonalidade thermica é positiva; no caso contrario é negativa.

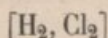
A notação adoptada por Thomsen para designar as tonalidades thermicas é a seguinte:

I. A tonalidade thermica da acção reciproca de dois corpos indica-se escrevendo as suas formulas entre parenthesis, separadas pelo signal (:). Assim



designa a acção calorifica produzida na reacção do acido chlorhydrico sobre o hydrato de sodio.

II. A tonalidade thermica da união de dois corpos representa-se de modo semelhante, substituindo o signal (:) por uma virgula; d'esta forma



representa a tonalidade thermica produzida na formação do acido chlorhydrico.

Segundo esta notação as equações da formação e da decomposição do acido chlorhydrico e da agua são

$$[\text{H}_2 : \text{Cl}_2] = 2[\text{H}, \text{Cl}] - [\text{H}, \text{H}] - [\text{Cl}, \text{Cl}] = 44000 \text{ cal.}$$

$$2[\text{H}, \text{Cl}] = [\text{H}, \text{H}] + [\text{Cl}, \text{Cl}] - 2[\text{H} : \text{Cl}] = -44000 \text{ cal.}$$

$$[2\text{H}_2 : \text{O}_2] = 2[\text{H}_2, \text{O}] - 2[\text{H}, \text{H}] - [\text{O}, \text{O}] = 136720 \text{ cal.}$$

$$2[\text{H}_2, \text{O}] = 2[\text{H}, \text{H}] + [\text{O}, \text{O}] - 2[\text{H}_2 : \text{O}] = -136720 \text{ cal.}$$

CAPITULO II

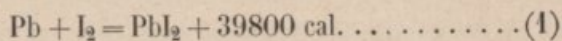
Calores de formação.— Sua determinação.— Influencia da temperatura.— Valores obtidos por Thomsen.— Calores de combustão.— Influencia da temperatura sobre os calores de combustão.

CALORES DE FORMAÇÃO.—Em geral, quando dois ou mais elementos se combinam para formar um composto, as moleculas de cada um d'elles dividem-se primeiramente nos atomos de que são formadas, e em seguida os atomos heterogeneos unem-se, em determinadas proporções, constituindo um corpo composto.

Assim, em regra, a formação dos compostos exige dois trabalhos chimicos, um de separação dos atomos que constituem as moleculas dos elementos reagentes, e outro de união em novas moleculas dos atomos heterogeneos separados. O primeiro d'estes dois trabalhos é acompanhado de absorpção, e o segundo de desenvolvimento de uma certa quantidade de calor.

A tonalidade thermica da formação dos compostos representa portanto a differença entre o calor desenvolvido pelo segundo trabalho e o absorvido pelo primeiro: a esta differença ou tonalidade dá-se o nome de *calor de formação*.

Assim, o calor de formação do iodeto de chumbo é de 39800 calorias:



*

o que significa que a energia interior de 206,9 gr. de chumbo sommada com a de 126,9 gr. de iodo excede a de 333,8 gr. de iodeto de chumbo em 39800 calorias.

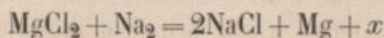
Tomando para ponto de partida das medições de energia a energia dos elementos no estado de liberdade, então a igualdade (1) toma a fórma

$$\text{PbI}_2 = -39800 \text{ cal.} \dots\dots\dots (2)$$

que mostra igualmente que 333,8 gr. de iodeto de chumbo contém, em energia, 39800 calorias a menos do que as suas partes componentes.

Além d'isso, se n'uma equação thermoquímica quizermos substituir cada corpo pelo seu equivalente em energia, a equação (2) mostra que, escrevendo em lugar dos corpos simples o valor zero, os corpos compostos deverão ser substituídos pelos calores de formação respectivos, tomados com signal contrario.

O conhecimento dos calores de formação é de grande importancia no calculo das tonalidades thermicas das reacções chemicas. Para conhecermos, por exemplo, a quantidade x de calor que se desenvolve na reacção do chloreto de magnésio sobre o sodio:



basta substituir cada corpo pelo seu equivalente em energia. Como 451000 cal. é o calor de formação do chloreto de magnésio e 390800 cal. o do chloreto de sodio, obteremos a expressão:

$$-451000 \text{ cal.} = -390800 \text{ cal.} + x$$

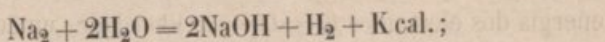
e portanto

$$x = 239800 \text{ cal.}$$

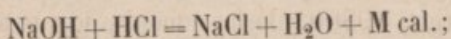
A determinação directa do valor de x era muito complicada;

cómo a reacção se passa entre soluções aquosas dos corpos que n'ella entram, seria necessario conhecêrmos:

1.º o calor de hydratação do sodio, segundo a equação

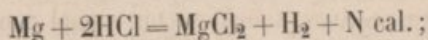


2.º o calor que se desenvolve na acção do acido chlorhydrico sobre o hydrato de sodio:



3.º a quantidade de calor produzido na solução aquosa do chloreto de sodio;

4.º a tonalidade thermica da reacção



5.º o calor de formação do acido chlorhydrico;

6.º o calor de formação da agua;

7.º finalmente, o calor de solução do chloreto de magnesio.

Da applicação que têm os calores de formação nos calculos thermochimicos deriva a sua principal importancia e a necessidade de os determinar com o maximo rigor possivel; é d'este problema que nos vamos occupar.

DETERMINAÇÃO DOS CALORES DE FORMAÇÃO.— Os calores de formação podem determinar-se directamente por meio do calorimetro, ou indirectamente por calculos convenientes.

O processo directo nada tem de particular; é muito trabalhoso e envolve todas as difficuldades e causas de erro de qualquer medição calorimetrica.

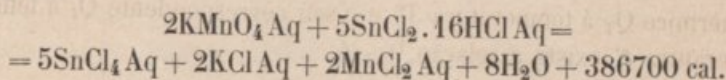
Em quanto aos processos para calcular indirectamente os calores de formação, ha dois mais geralmente usados, um para os

compostos da chimica mineral, e outro para os compostos organicos.

Os calores de formação dos compostos mineraes obtêm-se facilmente por um calculo identico ao que serve para a determinação da quantidade de calor que se desenvolve n'uma reacção chimica; este processo pode applicar-se sempre que n'uma reacção, em que entra o corpo cujo calor de formação queremos calcular, são conhecidos os restantes dados thermoquimicos.

Como exemplo, vejamos o modo de calcular o calor de formação do permanganato de potassio hydratado.

Este corpo, tractado pelo chloreto estannoso e pelo acido chlorhydrico diluido, dá logar á formação de agua e dos chloretos estannico, de potassio e de manganez, segundo a equação thermoquimica



Ora o

calor de formação de	5SnCl_2	=	405700 cal.
» » » »	16HCl Aq	=	629000 cal.
» » » »	$5\text{SnCl}_4 \text{ Aq}$	=	785900 cal.
» » » »	2KCl Aq	=	202300 cal.
» » » »	$2\text{MnCl}_2 \text{ Aq}$	=	250000 cal.
» » » »	$8\text{H}_2\text{O}$	=	546900 cal.

Teremos pois, substituindo os corpos de reacção acima pelos seus equivalentes em energia,

$$- 2x - 1034700 \text{ cal.} = - 1785100 \text{ cal.} + 386700 \text{ cal.} \\ = 1398400 \text{ cal.}$$

Assim se obtem para calor de formação do permanganato de

potassio hydratado o valor

$$x = 181850 \text{ cal.}$$

Este methodo applica-se quasi exclusivamente aos compostos mineraes.

Para os compostos organicos emprega-se um processo especial fundado nos calores de combustão, que adeante occuparemos.

INFLUENCIA DA TEMPERATURA SOBRE OS CALORES DE FORMAÇÃO.
— Comprehende-se que a temperatura exerça uma acção particular sobre os calores de formação, isto é, que os valores dos calores de formação sejam diversos conforme a temperatura a que são determinados. Com effeito, sabe-se que entre um valor thermico Q_T á temperatura T° e o seu correspondente Q_t á temperatura t° existe a relação ¹⁾

$$Q_T = Q_t + U - V$$

em que U e V representam as quantidades de calor necessario para produzir uma variação de $T^\circ - t^\circ$ na temperatura dos sistemas inicial e final dos corpos que entram na reacção.

Esta equação define a acção da temperatura sobre os calores de formação, e por meio d'ella podem transformar-se com facilidade os seus valores obtidos a qualquer temperatura nos que teriam a uma temperatura determinada.

A temperatura a que costumam referir-se os calores de formação é a temperatura ordinaria, isto é, uma temperatura comprehendida entre 15° e 20° .

Nas tabellas que se seguem apresentamos os valores dos ca-

¹⁾ Veja-se o capitulo vi a proposito da influencia do estado molecular sobre as manifestações thermicas que acompanham as reacções chimicas.

lores de formação de varios compostos importantes de metalloides, de alguns chloretos, brometos, iodetos, sulfatos, azotatos e carbonatos mais vulgares; as determinações foram feitas por Thomsen á temperatura de 18°, e referem-se ás quantidades de cada composto indicadas nas expressões das tonalidades thermicas.

Tabella dos calores de formação de varios compostos de metalloides, segundo as investigações de Thomsen¹⁾

FORMULAS	CALOR DE FORMAÇÃO	FORMULAS	CALOR DE FORMAÇÃO
[Cl, H]	+ 22 000	[KCl, O ₃] ³⁾	- 9 750
[Br, H]	8 440	[I, O ₃ , H]	+ 57 960
[I, H]	- 6 040	[I, O ₆ , H ₃]	185 780
[O, H ₂]	+ 68 360	[S, O ₄ , H ₂]	192 920
[S, H ₂]	4 740	[SO ₂ , O, H ₂ O]	53 480
[N, H ₃]	11 890	[SO ₂ , O ₂ , H ₂]	121 840
[C, H ₄]	20 130	[SO ₃ , H ₂ O]	21 320
[C ₂ , H ₆]	25 670	[S, O ₃ , H ₂ O]	124 560
[C ₂ , H ₄]	- 4 160	[NH ₃ , Ag]	8 430
[C ₂ , H ₂]	- 48 170	[NH ₃ , HCl]	41 900
[C ₆ , H ₆]	+ 6 090	[N, H ₄ , Cl]	75 790
[C ₆ , H ₆] ²⁾	- 1 110	[NH ₃ , H ₂ S]	22 440
[N ₂ , O]	- 17 470	[N, H ₅ , S]	39 070
[N, O]	- 21 575	[N, O ₃ , H]	44 610
[N, O ₂]	- 2 005	[NO, O ₂ , H]	63 185
[C, O]	+ 29 000	[NO ₂ , O, H]	43 615
[C, O ₂]	96 960	[C ₂ , N ₂]	- 65 700
[S, O ₃]	103 240	[P, Cl ₃ , O]	+ 145 960
[P, Cl ₃]	75 300	[P, O ₂ , H ₃] ³⁾	139 970
[P, Cl ₅]	104 990	[P, O ₃ , H ₃] ³⁾	227 700
[K, Cl, O ₃] ³⁾	95 860	[P, O ₄ , H ₃] ³⁾	302 600

¹⁾ *Thermochemische Untersuchungen*, II, 397.

²⁾ Formando-se a benzina no estado gazoso.

³⁾ Obtendo-se os corpos em crystaes.

Tabella dos calores de formação de alguns clorretos, brometos e iodetos, segundo as investigações de Thomsen ¹⁾

FORMULAS	CALOR DE FORMAÇÃO	FORMULAS	CALOR DE FORMAÇÃO
[K ₂ , Cl ₂]	+ 211 220	[Sn, Cl ₄]	+ 127 250
[Na ₂ , Cl ₂]	195 380	[Pt, Cl ₂ , 2KCl]	45 170
[Li ₂ , Cl ₂]	187 620	[Pt, Cl ₂ , 2NH ₄ Cl]	42 550
[Ba, Cl ₂]	194 740	[Pt, Cl ₄ , 2KCl]	89 500
[Ba, Cl ₂ , 2H ₂ O]	201 740	[Pt, Cl ₄ , 2NaCl]	73 720
[Sr, Cl ₂]	184 550	[Sb, Cl ₃]	91 380
[Ca, Cl ₂]	169 820	[Sb, Cl ₅]	104 870
[Ca, Cl ₂ , 6H ₂ O]	194 980	[K ₂ , Br ₂]	190 620
[Mg, Cl ₂]	151 010	[Na ₂ , Br ₂]	171 540
[Mg, Cl ₂ , 6H ₂ O]	183 980	[Hg ₂ , Br ₂]	68 290
[Zn, Cl ₂]	9 7210	[Hg, Br ₂]	50 550
[Fe, Cl ₂]	82 050	[Ag ₂ , Br ₂]	45 400
[Fe, Cl ₂ , 4H ₂ O]	97 200	[Au, Br ₃]	8 850
[Fe ₂ , Cl ₆]	192 080	[Pt, Br ₂ , 2KBr]	32 310
[Cu ₂ , Cl ₂]	65 750	[Pt, Br ₄ , 2KBr]	59 260
[Cu, Cl ₂]	51 630	[Pt, Br ₄ , 2NaBr]	46 790
[Pb, Cl ₂]	82 770	[Pt, Br ₄ , 2NaBr, 6H ₂ O]	65 330
[Hg ₂ , Cl ₂]	82 550	[K ₂ , I ₂]	160 260
[Hg, Cl ₂]	63 160	[Na ₂ , I ₂]	138 160
[Hg, Cl ₂ , 2KCl, H ₂ O]	69 290	[Zn, I ₂]	49 230
[Ag ₂ , Cl ₂]	58 760	[Cd ₂ , I ₂]	32 520
[Au, Cl ₃]	22 820	[Pb, I ₂]	39 800
[Au, Cl ₃ , 2H ₂ O]	28 960	[Hg, I ₂]	48 440
[Sn, Cl ₂]	80 790	[Hg, I ₂]	34310
[Sn, Cl ₂ , 2H ₂ O]	86 560	[Hg, I ₂ , 2KI]	37 350
[Sn, Cl ₂ , 2KCl, H ₂ O]	85 680	[Ag ₂ , I ₂]	27 600

¹⁾ *Therm. Untersuchungen*, III, 505—515.

Tabella dos calores de formação de varios sulfatos, nitratos,
e carbonatos, segundo Thomsen

FORMULAS	CALOR DE FORMAÇÃO	FORMULAS	CALOR DE FORMAÇÃO
[K ₂ , O ₂ , SO ₂]	+ 273 560	[Na ₂ , N ₂ , O ₆]	+ 222 500
[Na ₂ , O ₂ , SO ₂]	257 510	[Ag ₂ , N ₂ , O ₆]	57 480
[Pb, O ₂ , SO ₂]	145 130	[Ba, N ₂ , O ₆]	226 240?
[Ba, O ₂ , SO ₂]	266 990?	[Sr, N ₂ , O ₆]	219 820
[Sr, O ₂ , SO ₂]	259 820	[Ca, N ₂ , O ₆]	202 630
[Ca, O ₂ , SO ₂]	247 290	[Pb, N ₂ , O ₆]	105 500
[Mg, O ₂ , SO ₂]	231 230	[K ₂ , O ₂ , CO]	252 090
[Zn, O ₂ , SO ₂]	158 990	[Na ₂ , O ₂ , CO]	243 640
[Zn, O ₂ , SO ₂ , H ₂ O]	167 470	[Ba, O ₂ , CO]	254 420?
[Zn, O ₂ , SO ₂ , 7H ₂ O]	181 680	[Sr, O ₂ , CO]	252 170
[Fe, O ₂ , SO ₂ , 7H ₂ O]	169 040	[Ca, O ₂ , CO]	241 410
[Cu, O ₂ , SO ₂]	141 490	[Mn, O ₂ , CO]	181 840
[Cu, O ₂ , SO ₂ , H ₂ O]	147 950	[Cd, O ₂ , CO]	152 890
[Cu, O ₂ , SO ₂ , 5H ₂ O]	130 040	[Pb, O ₂ , CO]	140 840
[K ₂ , N ₂ , O ₆]	238 960	[Ag ₂ , O ₂ , CO]	93 920

CALORES DE COMBUSTÃO.— Qualquer combinação chimica acompanhada de incandescencia designa-se pelo nome geral de *combustão*. Em thermochemica, porém, costuma applicar-se este termo unicamente ás combinações dos corpos com o oxygenio, tomando-se assim a palavra combustão como synonymo de *oxydação*.

Evidentemente não pode haver combustão sem que o corpo comburente e o combustivel sejam susceptiveis de se unirem directamente, dando origem a compostos estaveis; além d'isso a experiencia mostra que o producto da combustão é sempre o

1) *Therm. Untersuchungen*, III, 545—522.

composto mais estavel que pode formar-se. Na combustão do carbone, por exemplo, forma-se o anhydride carbonico CO_2 , que é mais estavel do que o oxydo de carbone CO .

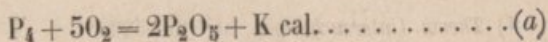
Como qualquer combinação chimica, o phenomeno da combustão exige uma temperatura conveniente e variavel com os corpos empregados; assim o phosphoro arde no oxygenio á temperatura de 60° , o enxofre a 250° e o carbone á temperatura do rubro sombrio, isto é, a mais de 500° C. Além d'isso, é indispensavel que o proprio acto da combustão produza o calor sufficiente para manter as differentes partes do combustivel á temperatura a que ella se effectua; de contrario a reacção termina.

Um contacto intimo entre o combustivel e o comburente, um excesso do comburente e a eliminação dos productos da combustão, são outras tantas causas que favorecem este phenomeno.

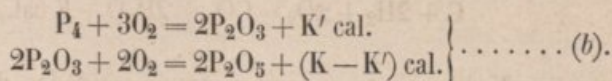
Posto isto, e em conformidade com o objecto da thermochemica, passamos ao estudo dos phenomenos calorificos que acompanham a combustão, sem nos determos nas manifestações luminosas e electricas que se produzem quasi sempre.

A quantidade de calor produzido n'uma combustão depende da natureza dos corpos em presença, e tem um valor constante caracteristico dos corpos a que se refere; é esta quantidade que se chama *calor de combustão*. Em thermochemica, como o corpo comburente é o oxygenio, podemos definir *calor de combustão* de um corpo *a quantidade de calor que se desenvolve na sua oxydação completa*.

O calor de combustão depende unicamente do estado inicial e final do systema, isto é, do estado dos corpos combustivel e comburente, e do estado dos productos da combustão; os estados intermedios em nada influem. Assim é que na oxydação do phosphoro



se desenvolve a mesma quantidade de calor, quer a reacção se passe n'uma só phase (a), quer em duas (b):



A somma das quantidades de calor desenvolvido nas duas phases da reacção (b) é egual á quantidade de calor desenvolvido na reacção (a).

O calor de combustão é tambem independente da maior ou menor rapidez da oxydação.

A importancia practica dos calores de combustão é evidente, pois que nos fornecem dados seguros sobre a quantidade de calor que se desenvolve conforme os combustiveis empregados.

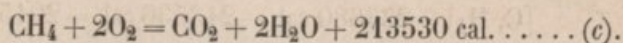
Por outro lado já atraz dissemos que nos calores de combustão se funda um processo para a determinação dos calores de formação dos compostos organicos; n'isto consiste a sua principal importancia scientifica.

As investigações thermoquimicas relativas aos corpos organicos são extremamente difficeis; a alta temperatura e o longo espaço de tempo que as reacções d'estes compostos exigem quasi sempre, bem como os numerosos productos accessorios que as acompanham impedem ou difficultam determinações thermicas exactas.

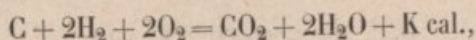
A combustão das substancias organicas, porém, é um phenomeno de mais facil observação; e d'ahi a vantagem do emprego dos calores de combustão para o calculo dos calores de formação d'estes compostos.

Como exemplo vamos vêr o modo de calcular o calor de formação da methana por meio do seu calor de combustão.

A equação thermoquimica da combustão da methana é



A oxydação dos elementos da methana traduz-se por uma equação da forma



em que K representa a somma das quantidades de calor desenvolvido na combustão de um atomo C de carbone e de quatro $2H_2$ de hydrogenio; portanto sendo conhecido o calor de combustão do carbone

$$[C, O_2] = 96960 \text{ cal.}$$

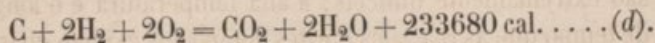
e o do hydrogenio

$$[H_2, O] = 68360 \text{ cal.}$$

obteremos facilmente o valor de K, que é

$$K = 96960 \text{ cal.} + 2 \times 68350 \text{ cal.} = 233680 \text{ cal.}$$

Assim a equação thermochemica da combustão dos elementos da methana é



Ora as equações (c) e (d) mostram que, quer a combustão se faça empregando a methana, quer empregando os seus elementos, os productos da oxydação são os mesmos — uma molecula de anhydride carbonico e duas de agua. Podemos portanto applicar a estas reacções a lei do estado inicial e do estado final, para o caso de estados iniciaes diferentes e estado final identico (pag. 44, 3.º); e assim teremos para valor do calor de formação da methana:

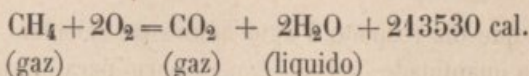
$$[C, H_4] = 233680 \text{ cal.} - 213530 \text{ cal.} = 20150 \text{ cal.}$$

Os calores de combustão são dados thermicos fundamentaes; a sua determinação faz-se directamente por meio do calorimetro.

INFLUENCIA DA TEMPERATURA SOBRE OS CALORES DE COMBUSTÃO.

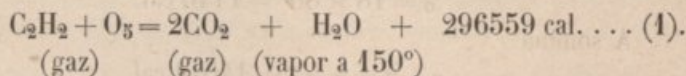
— Os calores de combustão referem-se á temperatura ordinaria (15° a 20°); d'esta fôrma o comburente, o combustivel e os productos da combustão acham-se no estado de aggregação em que se encontram á temperatura ordinaria.

Assim na determinação do calor da combustão da methana, esta emprega-se no estado gazoso; o anhydride carbonico, producto da combustão, está tambem no estado gazoso e a agua no estado liquido:



Se a temperatura final da reacção é superior ou inferior á temperatura ordinaria, para termos o calor de combustão devemos junctar ou subtrahir á tonalidade thermica obtida a quantidade de calor necessario para produzir nos productos de combustão uma variação de temperatura igual á differença entre a temperatura final e inicial (ordinaria) da reacção. Essa variação de temperatura é acompanhada quasi sempre de mudanças no estado de aggregação de todos ou parte dos productos da combustão, a que se torna necessario attender tambem. Exemplifiquemos.

Supponhamos que na combustão da acetylena a temperatura inicial é de 20° e a final de 150°; a experiencia mostra que n'estas condições a tonalidade thermica da reacção é 296559 cal., e portanto a equação thermochimica da reacção é a seguinte:



A tonalidade thermica (296559 cal.) não é o calor de com-

bustão; para obter este valor thermoquímico é necessário reduzir os productos da combustão à temperatura inicial (20°). Para isso temos de attender:

1.º — à capacidade calorifica do anhydride carbonico;

2.º — à capacidade calorifica da agua.

Pelo que toca ao anhydride carbonico o seu calor especifico é 0,217; e portanto para elevar de 130° (150° — 20°) a temperatura de duas moleculas d'este corpo será necessário empregar a quantidade de calor

$$\alpha = 2 \times 44 \times 130 \times 0,217 = 2482 \text{ cal.}$$

Pelo que diz respeito à agua temos de calcular:

1.º a quantidade de calor β necessário para elevar a temperatura de uma molecula de vapor de agua de 150° — 100° = 50°;

2.º o calor γ desenvolvido na transformação de uma molecula de vapor de agua em agua liquida;

3.º a quantidade de calor δ necessário para elevar a temperatura de uma molecula de agua liquida de 20° a 100°.

Como o calor especifico do vapor de agua é de 0,4805, teremos:

$$\beta = 18 \times 50 \times 0,4805 = 432 \text{ cal.}$$

A experiencia dá para γ o valor

$$\gamma = 9657 \text{ cal.}$$

O valor de δ é dado pela equação

$$\delta = 18 \times 80 = 1440 \text{ cal.}$$

A somma

$$\alpha + \beta + \gamma + \delta = 14011 \text{ cal.}$$

representa a quantidade de calor que se deve junctar à tonalidade

thermica da reacção (1) para obter o calor de combustão da acetylena; assim se obtem o valor

$$[C_2H_2, O_3] = 310570 \text{ cal.}$$

A tabella seguinte contém os calores de combustão de diferentes substancias organicas e de outros corpos importantes; os valores n'ella inscriptos foram determinados por diferentes chimicos, cujos nomes abaixo indicamos.

Tabella dos calores de combustão de varios corpos

SUBSTANCIAS	QUANTIDADES	CALOR DE COMBUSTÃO
Diamante ¹⁾	1 atomo	93 240
Graphite ¹⁾	"	93 560
Carvão de madeira ¹⁾	"	96 960
Carvão de assucar ¹⁾	"	96 480
Carvão de retortas ¹⁾	"	96 568
Methana ²⁾	1 mol.	213 530
Acetylena ²⁾	"	310 570
Dextrose ³⁾	"	709 000
Lactose ³⁾	"	701 000
Maltose ³⁾	"	1 424 000
Assucar de leite ³⁾	"	1 423 000
Amido ³⁾	"	726 000
Inulina ³⁾	"	712 000
Cellulose ³⁾	"	721 000
Acido stearico ³⁾	"	2 808 000
Hydrogenio ²⁾	1 atomo	34 180
Enxofre rhomb. ²⁾	"	71 080
Enxofre monocl. ²⁾	"	71 720
Phosphoro verm. ⁴⁾	"	163 430

¹⁾ FAVRE U. SILBERMANN.—²⁾ J. THOMSEN.—³⁾ C. v. RECHENBERG.—⁴⁾ L. TROOST e P. HAUTEFEUILLE.

CAPITULO III

I. Calores de neutralisação dos acidos. — Classificação thermochemica d'estes compostos. — Calores de neutralisação das bases. — Classificação thermochemica. — Influencia da temperatura sobre os calores de neutralisação. — Casos particulares de neutralisação. — II. Avidez dos acidos.

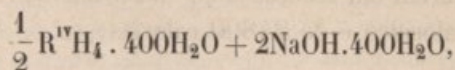
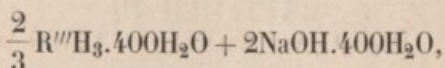
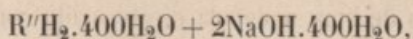
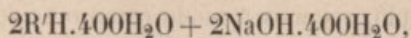
I

CALORES DE NEUTRALISAÇÃO DOS ACIDOS. — A neutralisação dos acidos pelas bases é acompanhada de um desenvolvimento calorifico variavel com a natureza do acido e da base que entram em reacção; quando esta se passa entre quantidades equivalentes de soluções aquosas do acido e da base, e os productos da neutralisação são soluveis na agua, a tonalidade thermica observada denomina-se *calor de neutralisação*.

Para a determinação dos calores de neutralisação dos acidos costuma empregar-se como base uma solução de soda contendo 200 moleculas de agua para cada uma de soda; a solução dos acidos é feita por forma que a cada unidade de valencia da molecula do acido correspondam egualmente 200 moleculas de agua.

Sendo assim, o calor de neutralisação dos acidos é a quanti-

dade de calor que se desenvolve em reacções expressas por equações cujos primeiros membros se podem escrever:



expressões em que R^I representa o residuo halogenico de um acido monobasico, R^{II} o de um acido bibasico, R^{III} o de um acido tribasico e R^{IV} o de um acido tetrabasico.

Os calores de neutralisação applicam-se com vantagem á determinação e verificação da basicidade dos acidos.

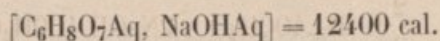
A experiencia mostra que, fazendo reagir uma molecula de um acido com uma, duas, tres... moleculas de soda, a tonalidade thermica observada é igual ao calor de neutralisação, quando a quantidade de soda empregada é a necessaria para a formação do sal neutro, e que, excedendo-se esta proporção, o calor desenvolvido se conserva sensivelmente igual ao de neutralisação.

Pela quantidade de calor desenvolvido na acção de um numero variavel de moleculas de soda sobre os acidos podemos, pois, verificar a basicidade d'estes corpos. Se a quantidade de calor desenvolvido se conserva a mesma, quer na reacção entrem uma, duas, tres... moleculas de soda por cada uma de acido, este é monobasico. Se a tonalidade thermica, que se desenvolve pela addição de duas moleculas de base, é muito superior á que se desenvolvera pela addição de uma só, o acido é polybasico; neste

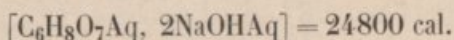
caso, se a adição de um numero de moleculas de soda superior a duas não augmentar de modo notavel a tonalidade thermica, o acido observado é bibasico; e assim por deante.

Para exemplo, vejamos o modo como o acido citrico se comporta em presença da soda.

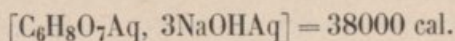
Na reacção de uma molecula d'este acido com outra de soda desenvolvem-se 12400 calorias:



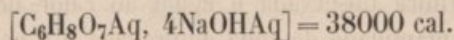
Se entrarem em reacção duas moleculas de soda, o desenvolvimento calorifico é de 24800 calorias:



Sendo tres moleculas, a tonalidade thermica é consideravelmente maior:

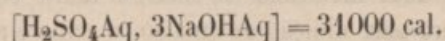
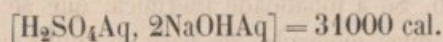
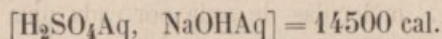


Quando porém se empregam quatro moleculas de soda por cada uma do acido desenvolve-se a mesma quantidade de calor que no caso precedente:



A tonalidade thermica das duas ultimas reacções é a mesma, e muito proximamente igual ao calor de neutralisação do acido citrico, que é de 38980 calorias (pag. 37). Este facto leva á conclusão de que o acido citrico é tribasico.

Outro exemplo. Com o acido sulfurico obtem-se os numeros seguintes:



*

Os phenomenos thermicos, que acompanham a neutralisação d'este acido, levam pois a assignar-lhe a basicidade 2, o que está de harmonia com todos os dados chimicos.

Thomsen ¹⁾ estudou debaixo do ponto de vista da neutralisação pela soda 45 acidos mais vulgares; os calores de neutralisação por elle obtidos constam dos quadros que aqui apresentamos, nos quaes o symbolo Aq. designa $400\text{H}_2\text{O}$.

Acidos monobasicos

$$\text{Calor de neutr.} = [2R/H \text{ Aq, } 2\text{NaOH Aq}]$$

DESIGNAÇÃO DO ACIDO	RESIDUO HALOGENICO R'	CALOR DE NEUTRALISAÇÃO
Acido fluorhydrico	F	32 540
Acido hypophosphoroso	PH_2O_2	30 320
Acido dichloracetico	$\text{C}_2\text{HCl}_2\text{O}_2$	29 660
Acido metaphosphorico	PO_3	28 760
Acido monochloracetico	$\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}_2$	28 560
Acido perchlorico	ClO_4	28 160
Acido trichloracetico	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2$	27 840
Acido iodico	IO_3	27 620
Acido bromico	BrO_3	27 560
Acido chlorico	ClO_3	27 520
Acido bromhydrico	Br	27 500
Acido chlorhydrico	Cl	27 480
Acido iodhydrico	I	27 360
Acido azotico	NO_3	27 360
Acido propionico	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$	26 960
Acido ethylsulfurico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$	26 920
Acido formico	CHO_2	26 900
Acido acetico	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	26 800
Acido hypochloroso	ClO	19 960
Acido sulphydrico	SH	15 480
Acido cyanhydrico	CN	5 540

¹⁾ *Therm. Untersuch.*, 1, 293.

Ácidos bibásicos

$$\text{Calor de neutr.} = [R''H_2 \text{ Aq.}, 2NaOH \text{ Aq.}]$$

DESIGNAÇÃO DO ÁCIDO	RESÍDUO HALOGENÍCO R''	CALOR DE NEUTRALIZAÇÃO
Ácido sulfúrico	SO ₄	31 380
Ácido selênico	SeO ₄	30 390
Ácido sulfuroso	SO ₃	28 970
Ácido fosforoso	PHO ₃	28 450
Ácido oxálico	C ₂ O ₄	28 280
Ácido cloroplataínico	PtCl ₆	27 220
Ácido ditionico	S ₂ O ₆	27 070
Ácido selênico	SeO ₃	27 020
Ácido fluossilícico	SiF ₆	26 620
Ácido periódico	IH ₃ O ₆	26 590
Ácido málico	C ₄ H ₄ O ₅	26 470
Ácido tártrico	C ₄ H ₄ O ₆	25 310
Ácido crômico	CrO ₄	24 720
Ácido succínico	C ₄ H ₄ O ₄	24 460
Ácido carbónico	CO ₃	20 180
Ácido metabórico	B ₂ O ₄	20 010
Ácido arsenioso	As ₂ O ₄	13 780
Ácido estânico	SnO ₃	9 570
Ácido silícico	SiO ₃	5 230

Ácidos tribásicos

$$\text{Calor de neutr.} = \left[\frac{2}{3} R'''H_3 \text{ Aq.}, 2NaOH \text{ Aq.} \right]$$

DESIGNAÇÃO DO ÁCIDO	RESÍDUO HALOGENÍCO R'''	CALOR DE NEUTRALIZAÇÃO
Ácido acônítico	C ₆ H ₃ O ₆	39 410
Ácido cítrico	C ₄ H ₅ O ₇	38 980
Ácido arsenico	AsO ₄	35 920
Ácido fosfórico	PO ₄	34 030

Acido tetrabásico

$$\text{Calor de neutr.} = \left[\frac{1}{2} R^{\text{IV}} \text{H}_4 \text{Aq.}, 2\text{NaOH Aq.} \right]$$

DESIGNAÇÃO DO ACIDO	RESIDUO HALOGENICO R ^{IV}	CALOR DE NEUTRALISAÇÃO
Acido pyrophosphorico	P ₃ O ₇	52 740

CLASSIFICAÇÃO THERMOCHIMICA DOS ACIDOS. — Attendendo aos valores dos calores de neutralisação, podem dividir-se os acidos em quatro grupos, a saber:

I. Acidos, cujo calor de neutralisação é inferior a 20000 calorias; a este grupo pertencem, entre outros, os acidos sulphydrico, cyanhydrico, carbonico, borico, silicico, estannico, hypochloroso e hypophosphoroso.

II. Acidos, cujo calor de neutralisação é proximamente igual a 25000 calorias, como os acidos chromico, tartrico, e outros.

III. Acidos, cujo calor de neutralisação tem o valor de 27000 calorias pouco mais ou menos; taes são os acidos chlorhydrico, bromhydrico, iodhydrico, chlorico, bromico, iodico, azotico, fluo-silicico, acetico, etc.

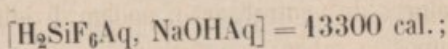
IV. Finalmente, o quarto grupo comprehende os acidos, cujo calor de neutralisação é superior a 28000 calorias; estão n'este caso, além d'outros, os acidos sulfurico, metaphosphorico, phosphorico e selenico.

De ordinario não se observa novo desenvolvimento de calor quando se addiciona um excesso de base a uma determinada quantidade de um acido monobásico já neutralizado; e quando assim não succede, a quantidade de calor desenvolvido é insi-

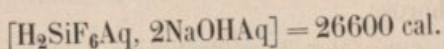
gnificante, não excedendo nunca dois por cento do calor de neutralisação do acido empregado.

No caso dos acidos bibasicos, porém, em que a neutralisação exige duas moleculas de soda por cada molecula de acido, a experiencia mostra que umas vezes a addição da segunda molecula dá logar a um desenvolvimento de calor precisamente igual ao que se desenvolvera por influencia da primeira, e outras a tonalidade thermica, devida á acção da segunda molecula, é diversa da da primeira.

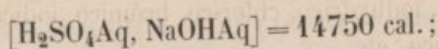
Assim a quantidade de calor que se desenvolve na reacção de uma molecula de acido fluosilicico com outra de soda é de 13300 calorias :



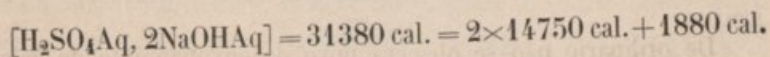
e quando na reacção entram duas moleculas de soda, observa-se uma tonalidade thermica dupla :



A reacção de uma molecula de acido sulfurico com outra de soda desenvolve 14750 calorias :

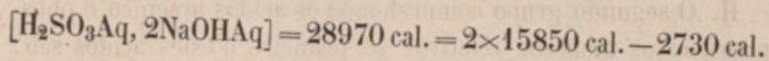
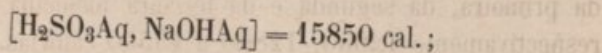


e a neutralisação d'este acido por duas moleculas da mesma base dá logar a um desenvolvimento de calor superior ao dobro d'esta quantidade :



Com o acido sulfuroso a addição da segunda molecula de soda produz uma tonalidade thermica inferior á que resulta da

adição da primeira, como se vê nas equações seguintes:



Pelo que respeita aos ácidos tribásicos, observa-se que umas vezes a adição da segunda molécula de soda desenvolve mais calor do que a da primeira, e a da terceira ainda mais do que a da segunda; outras vezes dá-se o inverso.

O differente modo como os ácidos bibásicos e tribásicos se comportam em presença da solução normal de soda levou Thomsen a fazer uma classificação thermoquímica especial d'estes compostos. Assim divide este chimico os ácidos bibásicos em tres grupos:

I. O primeiro comprehende os ácidos em que a quantidade de calor desenvolvido na adição da primeira e da segunda molécula de soda é a mesma; taes são os ácidos fluossilicico e chloro-platinico.

II. Pertencem ao segundo os ácidos em que a tonalidade thermica da adição da primeira molécula de soda é inferior á que se observa na adição da segunda, como os ácidos sulfurico, selenico, oxalico e tartrico.

III. Por ultimo no terceiro grupo estão incluídos os ácidos em que o calor produzido pela adição da primeira molécula de soda é superior ao que se desenvolve na adição da segunda; citaremos os ácidos sulfuroso, selenioso, carbonico, borico, chromico, phosphorico e succinico.

Do mesmo modo os ácidos tribásicos classificam-se em dois grupos:

I. Ao primeiro pertence o ácido aconítico, em que a adição da primeira molécula de soda desenvolve 12850 calorias, a da segunda 12950 calorias e a da terceira 13350 calorias; e o ácido

citrico, em que os desenvolvimentos de calor, devidos á addição da primeira, da segunda e da terceira molecula da base, são respectivamente 12650, 12800 e 13550 calorías.

II. O segundo grupo comprehende os ácidos arsenico e phosphorico; os números relativos ao primeiro d'estes ácidos, são:

addição da primeira molecula . . .	15000 cal.
addição da segunda molecula . . .	12600 cal.
addição da terceira molecula . . .	8350 cal.;

e os que se referem ao segundo são:

addição da primeira molecula . . .	14850 cal.
addição da segunda molecula . . .	12250 cal.
addição da terceira molecula . . .	6950 cal.

Thomsen resume a classificação dos ácidos bibásicos e tri-básicos nas fórmulas típicas seguintes:

Ácidos bibásicos

I grupo	RH_2
II grupo	R(OH)_2
III grupo	R(OH)H

Ácidos tribásicos

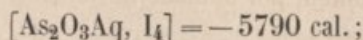
I grupo	R(OH)_3
II grupo	HR(OH)H .

Em quanto ao valor d'estas classificações devemos notar que uma parte mais ou menos considerável do calor que se desenvolve durante uma reacção é sempre devida não a phenomenos de natureza chimica, mas a transformações de ordem meramente physica. Ora não é possível distinguir com rigor n'uma tonalidade

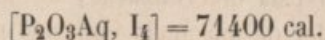
thermica a parte que se deve attribuir a mudanças physicas d'aquella cuja origem reside nas acções puramente chemicas.

D'aqui provém que se não pode ligar uma consideração demasiada aos dados thermoquimicos isolados de quaesquer outros; de contrario poderiamos ser levados a conclusões inexactas, e até mesmo contradictorias, com relação á natureza dos corpos observados.

Por exemplo, fazendo actuar o iodo sobre uma solução aquosa de oxydo arsenioso, este não se oxyda, e observa-se uma tonalidade thermica negativa importante:



tractando, porém, pelo mesmo reagente uma solução aquosa de oxydo phosphoroso, a oxydação dá-se, embora lentamente, e é acompanhada de um grande desenvolvimento de calor:



Assim por estes dados thermoquimicos parece não haver analogia alguma entre os oxydos arsenioso e phosphoroso.

D'este defeito se resente a importancia da classificação thermoquimica dos acidos.

O acido succinico, por exemplo, que Thomsen inclue no terceiro grupo dos acidos bibasicos com a formula typica $\text{R}(\text{OH})\text{H}$, deshydrata-se facilmente formando-se um anhydride e agua, o que está em harmonia com a referida formula $\text{R}(\text{OH})\text{H}$; mas esta mesma formula indica que o acido succinico é monohydroxylico, o que não é exacto.

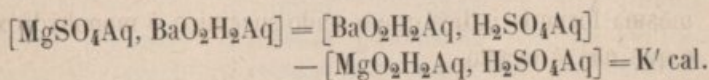
Além d'isto a classificação thermoquimica dos acidos comprehende por em quanto um numero muito limitado de compostos, por não haver sobre este assumpto outros trabalhos além dos de Thomsen.

CALORES DE NEUTRALISAÇÃO DAS BASES. — Quando diferentes bases são neutralizadas pelo mesmo ácido, nota-se que a quantidade de calor que se desenvolve depende da base empregada e varia com a sua natureza; como no caso dos ácidos, esta quantidade chama-se *calor de neutralização*, quando a reacção se passa entre soluções aquosas das bases e dos ácidos, e os seus productos são soluveis na agua.

Para obter os calores de neutralização das bases emprega-se uma solução aquosa de ácido sulfurico, preparada por forma que a cada molecula do ácido correspondam 400 de agua; a solução aquosa da base contém por unidade de valencia da molecula 200 moleculas de agua.

Se os saes formados pela reacção da base sobre o ácido são insolúveis, a sua precipitação dá logar a um desenvolvimento ou a uma absorpção de calor, que é necessario determinar para se poderem calcular os calores de neutralização. Muitas vezes não é possível effectuar esta determinação; n'este caso torna-se indispensavel proceder de um modo indirecto no calculo do calor de neutralização das bases. Supponhamos, por exemplo, que queremos determinar o calor de neutralização da magnesia pelo ácido sulfurico.

Mede-se a tonalidade thermica K' da reacção do sulfato de magnésio com uma base cujo calor de neutralização K é conhecido, como, por exemplo, a baryta; a differença $K - K'$ representa o calor de neutralização procurado. É o que mostra a simples inspecção da equação thermoquímica



Apresentamos em seguida uma tabella contendo os calores de neutralização de varias bases pelos ácidos sulfurico, chlorhydrico, azotico e acetico; os valores, nella indicados, foram determinados

por Thomsen á temperatura ordinaria; nos precedidos do signal * acham-se incluídos os calores de precipitação dos productos das reacções respectivas.

Calores de neutralisação das bases

BASES	H ₂ SO ₄ Aq	2HClAq	2NO ₃ HAq	2C ₂ H ₄ O ₂ Aq
2LiOHAq	31 290	27 700	—	—
2NaOHAq	31 380	27 490	27 360	26 370
2KOHAq	31 290	27 500	27 540	26 430
2TiOHAq	31 430	* 44 340	—	—
2N(C ₂ H ₅) ₄ OHAq	31 040	—	—	—
Ba(OH) ₂ Aq	* 36 900	27 780	28 260	26 900
Sr(OH) ₂ Aq	30 710	27 630	—	—
Ca(OH) ₂ Aq	31 440	27 900	—	—
Mg(OH) ₂ Aq	31 220	27 690	27 520	—
2NH ₃ Aq	28 150	24 540	24 640	—
2N(C ₂ H ₅) ₃ Aq	28 340	25 040	—	—
² / ₃ Al(OH) ₃	20 990	18 640	—	—
² / ₃ Be(OH) ₃	16 100	13 640	—	—
² / ₃ Cr(OH) ₃	16 440	13 730	—	—
² / ₃ An(OH) ₃	—	13 680	—	—
² / ₃ Fe(OH) ₃	11 250	11 150	11 200	7 990
Mn(OH) ₂	26 480	22 950	—	—
Ni(OH) ₂	26 410	22 580	—	—
Co(OH) ₂	24 670	21 440	—	—
Fe(OH) ₂	24 920	21 390	—	—
Cd(OH) ₂	23 820	20 290	20 320	—
Zn(OH) ₂	23 410	19 880	—	18 030
Cu(OH) ₂	18 440	14 910	24 890	12 820
Pb(OH) ₂	* 21 060	* 14 360	15 340	13 120
CuO	18 800	15 270	15 250	13 180
PbO	* 23 500	* 16 790	17 770	15 460
HgO	—	19 420	—	—
Ag ₂ O	14 490	* 42 380	10 880	—

CLASSIFICAÇÃO THERMOCHIMICA DAS BASES. — Para fazer a classificação thermochemica das bases escolheu Thomsen os dados relativos ao acido sulfurico.

Classificou apenas as bases soluveis na agua e dividiu-as em dois grupos: o primeiro comprehende as bases cujo calor de neutralisação é de cêrca de 31000 calorias; o segundo aquellas cujo calor de neutralisação mede approximadamente 28000 calorias.

I. Pertencem a este grupo as bases da formula geral $R^{(n)}(OH)_n$; o seu calor de neutralisação pelo acido sulfurico é, em media, de 31350 calorias. Como exemplos citaremos a soda, a potassa, a lithina, a cal, a stronciana, alguns hydratos d'ammonio tetra-substituidos, alguns hydratos de sulfinas, etc.

II. O segundo grupo comprehende as bases anhydras ou aminas, representadas pelo ammoniaco; o valor medio do calor de neutralisação é de 28000 cal. A este grupo pertencem tambem as bases derivadas do ammoniaco pela substituição do hydrogenio por um radical alcoolico da fórmula C_nH_{2n+1} , embora a experiencia mostre que estas substituições influem de diversos modos no calor de neutralisação.

Esta classificação tem o grave inconveniente de comprehender apenas as bases soluveis na agua.

Para alguma das bases nella incluidas encontram-se na pratica calores de neutralisação muito differentes das medias acima indicadas (31350 calorias para o primeiro grupo e 28000 calorias para o segundo); mas isso provém de serem insoluveis os productos das reacções, e portanto não constitue excepção.

Assim, por exemplo, na tabella da pagina anterior encontra-se para calor de neutralisação do hydrato de baryo o valor 36900 calorias; mas na propria tabella está indicado que este valor não é senão o *calor de neutralisação apparente*. Para termos o *calor de neutralisação verdadeiro* é necessario deduzir do calor de neutra-

lisação apparente (36900 calorías) o calor de precipitação do sulfato de baryo, que se forma na reacção; a experiencia mostra que o calor de precipitação d'este sal é igual a 5000 calorías; e assim se obtem para *calor de neutralisação* da baryta o numero 31900, quasi igual á media 31350.

Com relação á stronciana dá-se a mesma cousa. O numero inscripto na tabella é 30710 calorías; ora o calor de precipitação do sulfato de stroncio é sensivelmente igual a —500 calorías; subtrahindo este numero do *calor de neutralisação apparente* da stronciana, obtem-se para *calor de neutralisação verdadeiro* o numero 31210 calorías, valor bastante proximo da media correspondente ao primeiro grupo.

Vemos, pois, que tanto as formulas chimicas $Ba''(OH)_2$ e $Sr''(OH)_2$, como os valores dos calores de neutralisação levam a collocar a baryta e a stronciana no primeiro grupo das bases soluveis na agua.

INFLUENCIA DA TEMPERATURA SOBRE OS CALORES DE NEUTRALISAÇÃO DOS ACIDOS E DAS BASES.— Os calores de neutralisação dos acidos e das bases, indicados nas tabellas de pag. 36 a 44, estão referidos á temperatura ordinaria. Para os transformar nos valores que teriam a qualquer temperatura, emprega-se a equação

$$Q_T = Q_t + U - V \dots \dots \dots (1)$$

em que U e V representam, como sabemos, as quantidades de calor necessario para elevar de $T^\circ - t^\circ$ a temperatura dos elementos iniciaes e finaes da reacção.

A experiencia verifica a exactidão dos resultados obtidos por este meio.

Thomsen determinou os valores d'estes dados thermicos nas reacções do ammoniaco e da soda com os acidos sulfurico e chlorhydrico; mediu directamente a variação que elles experimenta-

vam quando a temperatura se elevava de 1°; e servindo-se da equação precedente, calculou as variações correspondentes a cada caso. Os resultados d'estes trabalhos acham-se resumidos no quadro seguinte:

PRODUCTO DA REACÇÃO	VARIACÃO DO CALOR DE NEUTRALISAÇÃO	
	Observada	Calculada
Na ₂ SO ₄ + 40H ₂ O	- 27 calorias	- 29 calorias
(NH ₄) ₂ SO ₄ + 40H ₂ O	+ 69 "	+ 65 "
NaCl + 20H ₂ O	- 43 "	- 45 "
NH ₄ Cl + 20H ₂ O	+ 2,6 "	+ 3 "

A concordancia entre os valores observados e os calculados é, como se vê, satisfactoria.

A experiencia tem mostrado que dentro de pequenos intervallos as variações dos calores de neutralisação são proporcionaes ás mudanças de temperatura; assim, designando por v a variação que soffre o calor de neutralisação quando a temperatura da experiencia sobe de 0° a 1°, teremos a expressão

$$Q_t = Q_0 + vt,$$

que, dentro de certos limites, pode substituir a equação (1).

CASOS PARTICULARES DE NEUTRALISAÇÃO. — Thomsen estudou minuciosamente alguns casos particulares de neutralisação.

É digno de mencionar-se o modo como se comporta uma solução aquosa do anhydride arsenioso As₂O₃ em presença da soda; este composto dissolve-se na agua com absorpção de calor:

$$[\text{As}_2\text{O}_3, \text{Aq}] = -7550 \text{ cal.}$$

Pela acção da soda sobre a solução assim obtida desenvolve-se calor, produzindo-se o arsenito Na_2HASO_3 ; o desenvolvimento calorífico é diverso conforme a porção de soda empregada, como mostram os dados thermicos seguintes:

$$[\text{As}_2\text{O}_3\text{Aq}, n\text{NaOHAq}] = x \text{ cal.}$$

$$\begin{array}{l} \text{Para } n=1, \quad x=7300 \text{ cal.} \\ \text{» } n=2, \quad x=13800 \text{ cal.} \\ \text{» } n=3, \quad x=15000 \text{ cal.} \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{diff.} = 6500 \text{ cal.} \\ \text{diff.} = 1200 \text{ cal.} \end{array}$$

Comparemos estes dados com os relativos ao oxydo phosphoroso P_2O_3 ; a dissolução d'este composto na agua é acompanhada de um desenvolvimento de calor consideravel; e a acção da soda sobre a sua solução aquosa dá origem aos phenomenos thermicos seguintes:

$$[\text{P}_2\text{O}_3\text{Aq}, n\text{NaOHAq}] = x \text{ cal.}$$

$$\begin{array}{l} \text{Para } n=1, \quad x=14800 \text{ cal.} \\ \text{» } n=2, \quad x=28500 \text{ cal.} \\ \text{» } n=3, \quad x=28900 \text{ cal.} \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{diff.} = 13700 \text{ cal.} \\ \text{diff.} = 400 \text{ cal.} \end{array}$$

Assim as soluções aquosas dos oxydos arsenioso e phosphoroso comportam-se de modo muito diverso em presença da soda.

Esta diversidade deve necessariamente corresponder a uma differença na composição chimica; para a explicar suppõe-se que o oxydo arsenioso As_2O_3 se dissolve na agua sem se alterar, ao passo que a dissolução do oxydo phosphoroso é acompanhada de uma conversão parcial do oxydo em acido phosphoroso H_3PO_3 .

Já não succede o mesmo com os oxydos arsenico e phosphorico; a comparação dos dados thermicos que lhes são relativos mostra completa analogia entre um e outro; segundo parece, a

solução aquosa de qualquer d'elles contém o acido tribasico respectivo.

Os dados thermicos são os seguintes:

Solução aquosa do oxydo arsenico

$$[\text{As}_2\text{O}_3\text{Aq}, n\text{NaOHAq}] = x \text{ cal.}$$

Para	$n = 1$, $x = 15000$ cal.	} diff. = 12600 cal.	
»	$n = 2$, $x = 27600$ cal.		} diff. = 8400 cal.
»	$n = 3$, $x = 36000$ cal.		
»	$n = 6$, $x = 37400$ cal.		} diff. = 1400 cal.

Solução aquosa do oxydo phosphorico

$$[\text{P}_2\text{O}_5\text{Aq}, n\text{NaOHAq}] = x \text{ cal.}$$

Para	$n = 1$, $x = 14800$ cal.	} diff. = 12300 cal.	
»	$n = 2$, $x = 27100$ cal.		} diff. = 6900 cal.
»	$n = 3$, $x = 34000$ cal.		
»	$n = 6$, $x = 35300$ col.		} diff. = 1300 cal.

É tambem notavel o phenomeno da neutralisação do acido periodico pelos alcalis.

Os dados thermicos obtidos por Thomsen tractando uma solução aquosa d'este acido pela potassa são os seguintes:

$$[\text{H}_5\text{IO}_2\text{Aq}, n\text{KOH Aq}] = x \text{ cal.}$$

Para	$n = 1$, $x = 5150$ cal.
»	$n = \frac{3}{2}$, $x = 16520$ cal.
»	$n = 2$, $x = 26590$ cal.
»	$n = \frac{5}{2}$, $x = 28230$ cal.
»	$n = 3$, $x = 29740$ cal.
»	$n = 5$, $x = 32040$ cal.

Assim a addição da primeira molecula de potassa dá origem a uma tonalidade thermica de 5150 calorias; a da segunda produz um desenvolvimento de 21440 calorias; a da terceira e a da quarta desenvolvem respectivamente 3150 e 2300 calorias.

Nenhum outro acido mostra uma tão grande differença entre as tonalidades thermicas devidas á acção da primeira e da segunda molecula da base.

Quando a quantidade de potassa empregada se conserva constante, variando a proporção do acido periodico, obtêm-se os numeros seguintes :

$$[n\text{H}_5\text{IO}_6\text{Aq, KOHAq}] = x \text{ cal.}$$

$$\text{Para } n = \frac{1}{5}, \quad x = 6410 \text{ cal.}$$

$$\text{» } n = \frac{1}{3}, \quad x = 9910 \text{ cal.}$$

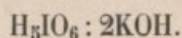
$$\text{» } n = \frac{2}{5}, \quad x = 11290 \text{ cal.}$$

$$\text{» } n = \frac{1}{3}, \quad x = 13300 \text{ cal.}$$

$$\text{» } n = \frac{2}{3}, \quad x = 12010 \text{ cal.}$$

$$\text{» } n = 1, \quad x = 5150 \text{ cal.}$$

Comparando estes valores com os da pagina anterior, vê-se que a quantidade de calor, desenvolvido na neutralisação do acido periodico pela potassa, é maxima quando o acido e a base reagem na proporção de uma molecula de acido para duas de base :



Além d'isso, os mesmos dados thermicos mostram que o processo de neutralisação do acido periodico procede regularmente até esta proporção, a que Thomsen por isso chama *limite da neutralisação normal*.

Quando se augmenta a quantidade do acido, nota-se uma absorpção de calor; assim a reacção entre numero igual de moleculas do acido e da base é acompanhada de uma absorpção de

8450 calorias. Esta absorpção de calor indica a formação de um sal acido de potassio na solução.

Alguns acidos bibasicos, como o acido sulfurico, o acido selenico, etc., tractados pelos alcalis, manifestam phenomenos analogos aos que acabamos de mencionar.

A neutralisação do acido silicico foi tambem objecto de estudos especiaes, feitos principalmente por Thomsen; os resultados geraes a que elle chegou são os seguintes:

1.º — O acido silicico não apresenta um ponto de neutralisação determinado.

2.º — Augmentando a quantidade d'este acido, augmenta tambem o calor de neutralisação, cujo valor se approxima d'um maximo provavel, egual a 13400 calorias para uma molecula de soda.

3.º — Conservando-se constante a quantidade de acido silicico e egual á expressa pela formula SiO_2 , o valor thermico da acção da soda augmenta quando a quantidade d'esta se torna maior, e approxima-sê d'um maximo provavel de 6300 calorias.

4.º — O valor thermico da gelificação de uma solução aquosa de acido silicico é sensivelmente nullo.

5.º — Os phenomenos thermicos que acompanham a acção mutua da soda e do acido silicico indicam a existencia de modificações isomericas d'este acido.

II

AVIDEZ DOS ACIDOS.—A palavra *avidez* foi introduzida na sciencia por Thomsen, que por ella designa a *tendencia dos acidos para a neutralisação*.

É sabido que, quando dois acidos, em numero egual de equivalentes chimicos, reagem com uma base, as quantidades d'esta, que se combinam com cada um d'elles, são differentes. Assim, fazendo reagir nas condições indicadas o acido sulfurico e o acido azotico com a soda, obtêm-se o sulfato e o azotato de sodio; mas nota-se que a quantidade de soda, de que o acido azotico se apodera, é dupla da que se combina com o acido sulfurico; é isto que Thomsen exprime, dizendo que a avidez do acido azotico em presença da soda é dupla da do acido sulfurico.

Alguns auctores, entre os quaes Guldberg, Waage e Ostwald, empregam no mesmo sentido a palavra *affinidade*, e julgam que ella representa uma grandeza proporcional aos calores de neutralisação, os quaes assim lhe serviriam de medida.

Em verdade, os calores de neutralisação não são proporcioneaes á *affinidade*; um exemplo basta que o prove. O calor de neutralisação do acido sulfurico (31380 cal.) é 15 por 100 maior do que o do acido azotico (27360 cal.), ao passo que a *avidez*, isto é, a verdadeira *affinidade* d'este em relação á soda, é dupla da d'aquelle.

Para evitar a confusão a que poderia dar lugar o uso da palavra *affinidade* n'este novo sentido, nós julgamos preferível conservar na chimica o vocabulo *avidez*, com a significação que Thomsen lhe dá.

A avidez não é uma medida absoluta, e costuma referir-se ao acido azotico por ser este acido aquelle que, em qualquer circumstancia, se combina sempre com a maior quantidade de base; as avidezes dos outros acidos são, pois, sempre fracções.

Em geral, a avidez é independente da base que se emprega; varia apenas com a natureza dos acidos que entram em reacção. Faz excepção o acido sulfurico, cuja avidez varia com a natureza das bases empregadas, como se vê no quadro seguinte, em que se acham inscriptos os valores da avidez d'este acido comparado com o acido chlorhydrico:

BASES	AVIDEZ	BASES	AVIDEZ
2NaOH	0,50	Zn(OH) ₂	0,73
2KOH	0,50	Fe(OH) ₂	0,75
2NH ₃	0,56	Co(OH) ₂	0,77
Mg(OH) ₂	0,69	Ni(OH) ₂	0,78
Mn(OH) ₂	0,71	Cu(OH) ₂	0,81

Thomsen determinou a avidez dos acidos, referindo-se quasi sempre ao equivalente chimico e usando da soda como base. Todavia para alguns acidos polybasicos, como o acido orthophosphorico, substituiu o equivalente pelo peso molecular, calculando depois a relação que existe entre a avidez referida ao peso molecular e referida ao equivalente; por este modo tornou comparaveis os resultados dos seus estudos sobre este assumpto.

Na tabella da pagina seguinte apresentamos os valores obtidos pela forma que acabamos de indicar; como n'ella se indica, as avidezes estão referidas aos equivalentes chimicos.

ACIDOS	EQUIVALENTE	AVIDEZ
Acido azotico	HNO ₃	1
Acido chlorhydrico	HCl	0,98
Acido bromhydrico	HBr	0,89
Acido iodhydrico	HI	0,79
Acido sulfurico	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	0,49
Acido selenico	$\frac{1}{2}$ H ₂ SeO ₄	0,45
Acido oxalico	$\frac{1}{2}$ H ₂ C ₂ O ₄	0,26
Acido orthophosphorico	$\frac{1}{3}$ H ₃ PO ₄	0,13
Acido citrico	$\frac{1}{2}$ H ₃ C ₆ O ₇	0,05
Acido tartrico	$\frac{1}{2}$ H ₆ C ₄ O ₆	0,05
Acido fluorhydrico	HF	0,05
Acido acetico	H ₄ C ₂ O ₂	0,03
Acido borico	H ₃ BO ₃	0,01
Acido silicico	$\frac{1}{2}$ H ₂ SiO ₃	0,00

Este quadro mostra que a avides é muito variavel de uns acidos para outros.

É principalmente digno de notar-se o facto de estar o acido fluorhydrico muito distanciado dos outros hydracidos; a media da avides dos acidos chlorhydrico, bromhydrico e iodhydrico é de 0,88 ao passo que a avides do acido fluorhydrico tem um valor muito menor (0,05).

Tambem surprehende á primeira vista que o acido azotico tenha uma avides muito superior á do acido phosphorico ordinario ¹⁾, em vista da grande analogia que existe entre todas as combinações do phosphoro e as do azote; não deve isto todavia

¹⁾ O acido metaphosphorico HPO₃, cuja composição é inteiramente analogica á do acido azotico, parece possuir uma avides muito fraca; não podemos, porém, confiar demasiadamente nos resultados experimentaes conhecidos, porque a acção da agua transforma rapidamente o acido metaphosphorico em orthophosphorico.

causar grande extranheza, por quanto o acido azotico é monobasico e o acido phosphorico tribasico.

RELAÇÃO ENTRE AS AVIDEZES E OS PHENOMENOS THERMICOS. —
O modo como a avides dos acidos influe nos phenomenos ther-
micos deduz-se do exame dos trabalhos de Ostwald sobre as
mudanças de volume, devidas á reacção chimica que produz a
neutralisação.

Umaz vezes a neutralisação é acompanhada de uma dilatação,
outras de uma contracção; no primeiro caso a experiencia mostra
que, em geral, a dilatação é tanto maior, quanto maior é a avides
do acido; no segundo a contracção é tanto menor, quanto maior
é a avides.

É o que mostram os numeros do quadro seguinte:

ACIDOS	AVIDEZ	DILATAÇÃO DEVIDA À NEUTRALISAÇÃO	
		KOH	NH ₃
Acido azotico	100	20,05	— 6,44
Acido chlorhydrico	98	19,52	— 6,57
Acido trichloracetico	80	17,36	— 8,67
Acido dichloracetico	33	12,95	— 12,98
Acido monochloracetico	7	10,85	— 15,09
Acido glycolico	5	9,62	— 16,50
Acido formico	3,9	12,36	— 13,60
Acido lactico	3,3	8,27	— 17,74
Acido acetico	1,23	9,52	— 16,26
Acido propionico	1,04	7,83	— 17,82
Acido butyrico	0,98	7,01	— 18,63
Acido isobutyrico	0,92	6,30	— 19,27

Como se vê, á medida que a avides augmenta, a dilatação que
resulta da neutralisação pela potassa augmenta, ao passo que a

contração produzida pelo ammoniaco *diminue*. Por consequencia, quanto mais forte é o acido, tanto maior é a dilatação e tanto menor a contração. Apenas os acidos formico e acetico fazem excepção a esta regra, quando comparados com os seus visinhos immediatos; mas esta excepção desaparece, se os relacionarmos aos termos extremos da serie observada.

Von Müller-Ersbach ¹⁾ explica a dilatação experimentada pelas soluções dos acidos fortes e das bases durante a sua neutralisação, suppondo que a contração resultante da acção dos acidos e das bases livres sobre a agua é maior do que a que provém da reacção dos saes respectivos com a agua.

Como vemos, as relações entre as mudanças de volume que acompanham a neutralisação e as avides dos acidos mostram que o calor de neutralisação deve *diminuir*, quando a avides *augmentar*.

Isto é effectivamente confirmado por numerosos trabalhos experimentaes feitos por Ostwald e por Thomsen.

¹⁾ *Lieb. Ann.*, 1883, 221, 127.

CAPITULO IV

- I. Solução e hydratação. — Solução dos gazes, dos liquidos e dos solidos. — Calores de solução. — Classificação thermochemica dos saes. — Calores de hydratação. — Classificação thermochemica dos saes, n'elles fundada. — Influencia da temperatura e das mudanças de volume. — II. Dissociação dos gazes. — Influencia da pressão. — Tensão de dissociação. — Theoria da dissociação dos gazes. — Acções secundarias. — Dissociação de liquidos e solidos. — Sua theoria. — Densidades anormaes.

I

SOLUÇÃO E HYDRATAÇÃO. — O objecto da primeira parte d'este capitulo é o estudo dos phenomenos thermicos que acompanham a solução e a hydratação dos corpos. Começaremos por apresentar uma theoria resumida das soluções, para facilmente se comprehender a razão por que estes phenomenos são acompanhados de manifestações calorificas.

Em primeiro logar tractaremos do caso das soluções dos gazes ou absorpções; estudaremos depois as soluções dos liquidos ou misturas, e por ultimo as dos solidos ou soluções propriamente dictas.

As soluções aquosas são muitas vezes acompanhadas de phenomenos de hydratação; d'ahi a necessidade de tractarmos d'este phenomeno em seguida ao estudo das soluções.

SOLUÇÕES DOS GAZES OU ABSORPÇÕES ¹⁾. — Quando um gaz se acha em contacto com um liquido, as moleculas gazosas, em virtude do movimento progressivo rectilineo de que são dotadas, chocam-se de encontro á sua superficie livre; sendo a temperatura do gaz sufficiente para que a força viva dos seus movimentos moleculares vença a resistencia offerecida pelo liquido, as moleculas gazosas infiltram-se pelos espaços intermoleculares d'este; produz-se assim um afastamento reciproco das moleculas do liquido, o que traz como consequencia uma alteração do volume que elle occupa.

Elevando-se successivamente a pressão e a temperatura, o numero de moleculas gazosas que se insinuam no liquido augmenta rapidamente, até que algumas d'estas voltam de novo á superficie livre do liquido e d'ahi para o seio da masa gazosa. Continuando a augmentar a pressão ou a temperatura, chegará um momento em que o numero de moleculas gazosas que emergem do liquido se torna igual ao das que n'elle immergem, durante a unidade de tempo; este estado de equilibrio dynamico corresponde ao de *saturação* do liquido.

Evidentemente o numero de moleculas que penetram no liquido depende não só da pressão e temperatura do gaz, como tambem da natureza do dissolvente. No caso em que a attracção que se exerce entre as moleculas liquidas e gazosas é sensivelmente nulla, a experiencia verifica a lei seguinte, formulada por Henry-Dalton:

«A quantidade de gaz absorvido por um liquido, a temperatura constante, é proporcional á *pressão parcial* do gaz, isto é, á pressão que o gaz exerce sobre o liquido» ²⁾.

¹⁾ A. NAUMANN, *Lehr-und Handbuch der Thermochemie*, 1882, pag. 403 e seguintes.

²⁾ Esta lei não é rigorosamente exacta para altas pressões, o que provém da alteração que experimenta a natureza do liquido em virtude da quantidade de gaz já absorvido.

Quando a attracção entre as moleculas do gaz e do liquido é grande, a lei de Henry-Dalton só se applica a temperaturas elevadas, isto é, quando a força viva dos movimentos moleculares é muito consideravel e aniquila assim o effeito da attracção reciproca do liquido para o gaz. Como exemplo, citaremos a solução do ammoniaco na agua, que só é regida pela lei de Henry-Dalton a temperaturas superiores a 100° C.

SOLUÇÕES DOS LIQUIDOS, MISTURAS OU DILUIÇÕES. — Quando se acham sobrepostos dois liquidos, em que a attracção entre as moleculas da mesma natureza é inferior á que existe entre as de natureza diversa, a força de attracção das moleculas dissimilhanes é a causa principal da mistura dos dois liquidos; e n'este caso a mistura é completa.

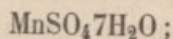
No caso contrario, em que a attracção reciproca das moleculas da mesma natureza é superior á que se exerce entre as de natureza differente, a causa da mistura reside, como para os gazes, na força viva dos movimentos moleculares dos dois liquidos.

Uma temperatura elevada favorece a mistura; além d'isso a cada temperatura corresponde um estado de equilibrio, caracterizado pela egualdade entre o numero de moleculas identicas, que sahem de cada um dos liquidos e nelle entram de novo, na unidade de tempo; como nas absorpções, este equilibrio define o *estado de saturação* reciproca dos dois liquidos.

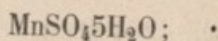
SOLUÇÕES DOS SOLIDOS. — A attracção entre as moleculas dos corpos solidos, comparada com a força viva do seu movimento, é muito superior á que existe entre as moleculas de um liquido. D'aqui provém que para a solução de um solido é necessario augmentar a força viva dos movimentos das suas moleculas, por forma que a attracção entre as moleculas do liquido dissolvente e as do solido se torne superior á que se exerce entre as moleculas d'este ultimo.

Como nas absorções e nas misturas, existe para as soluções propriamente dictas um estado de saturação definido pela egualdade entre o numero de moleculas do solido que se separam umas das outras e o das que de novo se unem, durante um intervalo de tempo determinado.

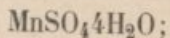
Em regra, a solubilidade dos solidos augmenta com a temperatura. Nem sempre porém assim succede, o que se deve attribuir a alterações mais ou menos profundas na natureza do liquido dissolvente; com effeito a experiencia mostra que estas excepções são acompanhadas de phenomenos de hydratação muito diversos, notando-se sempre que, à medida que a temperatura se eleva, os hydratos formados se tornam successivamente mais pobres em moleculas de agua. Citaremos, como exemplo, a solução aquosa do sulfato de manganez que a uma temperatura de 6° contém crystaes cuja composição é



elevando-se a temperatura a 20°, o sulfato hydratado que existe na solução tem a formula



continuando a augmentar a temperatura até cêrca de 40°, obtêm-se crystaes menos ricos em agua, cuja constituição é



finalmente, juncto de 100°, o hydrato existente na solução contém apenas tres moleculas d'agua por cada uma de sal.

Do que temos dicto se deduz facilmente que as soluções de gazes, liquidos ou solidos, devem, como regra geral, dar origem

a manifestações calorificas diversas. Com effeito, a experiencia mostra que as soluções são sempre acompanhadas de phenomenos thermicos muito variados; umas vezes observa-se um desenvolvimento de calor maior ou menor, outras produz-se uma tonalidade thermica negativa.

É d'estes phenomenos que agora nos vamos occupar.

CALORES DE SOLUÇÃO. — Designa-se pelo nome de *calor de solução* a quantidade de calor produzido durante a solução de uma substancia n'uma determinada quantidade de agua.

Os calores de solução podem medir-se directamente servindonos do calorimetro; muitas vezes, porém, calculam-se indirectamente por meio das tonalidades thermicas de reacções, em que entra o corpo cujo calor de solução se deseja conhecer.

Sabe-se, por exemplo, que o calor de neutralisação do acido succinico solido pela potassa é de 20060 calorias, ao passo que o do mesmo acido, em solução aquosa, é de 26400 cal.; pela applicação da lei do estado inicial e do estado final (pag. 11, 3.º) conclue-se immediatamente que o calor de solução do acido succinico é igual a

$$20060 \text{ cal.} - 26400 \text{ cal.} = - 6340 \text{ cal.}$$

A experiencia confirma este calculo, pois que as determinações directas dão para o calor de solução do acido succinico um valor de — 6400 calorias.

As investigações thermoquimicas relativas aos calores de solução foram feitas principalmente por Thomsen, e dizem respeito sobre tudo aos compostos salinos. Uma das conclusões mais importantes a que levou o estudo d'estes corpos foi que os aluminos e os saes duplos de constituição identica não subsistem nas soluções aquosas.

Na tabella, que em seguida apresentamos, encontram-se os calores de solução de varios compostos salinos, referidos ás quantidades expressas pelas formulas moleculares; a segunda columna contém, expressa em moleculas, a quantidade de agua da solução.

As determinações foram feitas a temperaturas muito proximas de 18°; os calores de solução dos sulfatos hydratados de sodio, magnésio, manganez, zinco, cobre e cadmio, contendo uma molecula de agua, foram calculados por interpolação porque a quantidade de agua, que estes saes encerram não é rigorosamente uma molecula.

Tabella dos calores de solução de varios compostos salinos, segundo as investigações de Thomsen ¹⁾

FORMULAS	MOL. DE AGUA	CALOR DE SOLUÇÃO	FORMULAS	MOL. DE AGUA	CALOR DE SOLUÇÃO
NH ₄ Cl	200	— 3 880	NaI2H ₂ O	300	— 4 040
NH ₄ Br	"	— 4 380	NaNO ₃	200	— 5 030
NH ₄ NO ₃	"	— 6 320	Na ₂ CO ₃	400	+ 5 640
(NH ₄) ₂ SO ₄	400	— 2 370	Na ₂ CO ₃ H ₂ O	"	2 250
KCl	200	— 4 440	Na ₂ CO ₃ 2H ₂ O	"	— 70
KBr	"	— 5 080	Na ₂ CO ₃ 10H ₂ O	"	— 16 160
KI	"	— 5 110	Na ₂ SO ₄	"	+ 460
KNO ₃	"	— 8 520	Na ₂ SO ₄ H ₂ O	"	— 1 900
KClO ₃	"	— 10 040	Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O	"	— 18 760
K ₂ CO ₃	400	+ 6 490	Na ₂ HPO ₄	"	+ 5 640
K ₂ SO ₄	"	— 6 380	Na ₂ HPO ₄ 2H ₂ O	"	— 390
K ₂ Cr ₂ O ₇	"	— 16 700	Na ₂ HPO ₄ 12H ₂ O	"	— 22 830
NaCl	100	— 1 180	Na ₄ P ₂ O ₇	800	+ 11 850
NaBr	200	— 190	Na ₄ P ₂ O ₇ 10H ₂ O	"	— 11 670
NaBr2H ₂ O	300	— 4 740	LiCl	230	+ 8 440
NaI	200	+ 1 220	LiNO ₃	100	300

¹⁾ J. THOMSEN. *Jahresber. für Chemie*, f. 1877, 120; f. 1878, 82.

FORMULAS	MOL. DE AGUA	CALOR DE SOLUÇÃO	FORMULAS	MOL. DE AGUA	CALOR DE SOLUÇÃO
Li_2SO_4	200	+ 6 050	CdSO_4	400	+ 10 740
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	400	3 440	$\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	"	6 050
TiCl	4500	- 10 100	$\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$	"	2 660
TiNO_3	300	- 9 970	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	"	4 180
Ti_2SO_4	800	- 8 280	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	"	- 5 040
AgNO_3	200	- 5 440	HgCl_2	300	- 3 300
Ag_2SO_4	1400	- 4 480	CuCl_2	600	+ 11 080
BaCl_2	400	+ 2 070	CuBr_2	400	4 210
BaBr_2	"	4 980	CuSO_4	"	15 800
$\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	"	- 4 130	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	"	9 320
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	"	- 9 400	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	"	- 2 750
BaSO_4	-	- 5 580	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	"	- 10 710
$\text{Ba}(\text{PO}_2\text{H})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	800	+ 290	PbCl_2	1800	- 6 800
SrCl_2	400	11 140	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	400	- 7 640
SrBr_2	"	16 110	AuCl_3	900	+ 4 450
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	"	- 4 620	AuBr_3	2000	- 3 760
CaCl_2	300	+ 17 440	PbCl_2	1600	+ 65 440
CaBr_2	400	24 510	PbCl_5	1900	123 440
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	"	3 950	Al_2Cl_6	2500	153 690
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	"	- 7 250	$\text{Be}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1200	3 300
MgCl_2	800	+ 35 920	MnCl_2	350	16 010
MgSO_4	400	20 280	MnSO_4	400	13 790
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	"	13 300	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	"	7 840
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	"	- 3 800	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	"	40
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	"	- 4 220	SbCl_3	750	8 170
ZnCl_2	300	+ 15 630	FeCl_2	350	17 900
ZnBr_2	400	15 030	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	400	2 750
ZnSO_4	"	18 430	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	"	- 4 510
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	"	9 950	CoCl_2	"	+ 13 340
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	"	- 4 260	NiCl_2	"	19 170
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	"	- 5 840	SnCl_2	300	350
CdCl_2	"	+ 3 010	SnCl_4	"	29 920
CdBr_2	"	440	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	200	- 5 370
CdI_2	"	- 960	SiCl_4	3000	+ 69 260

CLASSIFICAÇÃO THERMOCHIMICA DOS SAES FUNDADA NOS SEUS CALORES DE SOLUÇÃO.—Thomsen, estudando detidamente os resultados experimentaes concernentes aos calores de solução dos saes, dividiu estes corpos em duas classes: saes anhydros e saes hydratados. Vejamos a divisão d'essas classes em grupos:

I. *Saes anhydros*.—Os saes que pertencem a esta classe podem dividir-se em dois grupos:

a) O primeiro comprehende os saes cujo calor de solução é positivo; dissolvidos na agua, formam com ella compostos crystallinos e são completamente decompostos por este liquido.

A este grupo pertencem os compostos haloides anhydros de Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, e Sn; o chlorreto e o brometo de cadmio CdCl_2 e CdBr_2 , o trichlorreto de ouro AuCl_3 , o iodeto de sodio NaI , e o carbonato de potassio K_2CO_3 ; a maior parte dos saes de sodio, como o sulfato, o carbonato, o phosphato, etc.; e quasi todos os saes anhydros dos metaes do grupo do magnésio.

b) Pertencem ao segundo os saes anhydros, cujo calor de solução na agua é negativo; não formam compostos crystallinos, nem são completamente decompostos pela acção da agua.

Comprehende muitos saes de potassio, como o azotato, o sulfato, o chlorato, o bichromato, etc.; todos os saes haloides de K, Pb, Tl, Hg e Ag; o iodeto de cadmio CdI_2 e o brometo de ouro AuBr_3 , alguns saes de Pb, Tl e Ag, etc.

N'esta classe ha apenas dois saes que se não podem incluir em nenhum dos grupos mencionados; são o chlorreto e o brometo de sodio. O calor de solução d'estes saes é negativo, mas formam com a agua compostos crystallinos.

II. *Saes hydratados*.—Quasi todos os saes pertencentes a esta classe se dissolvem na agua com absorpção de calor.

Fazem excepção os sulfatos $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Be}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgSO}_4\text{H}_2\text{O}$, etc.; alguns carbonatos como $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$, etc.; certos hypophosphitos, como o de baryo

Ba(PO₂H)₂H₂O; o azotato de cadmio Cd(NO₃)₂H₂O e outros; os chloretos MgCl₂6H₂O, MnCl₂4H₂O, FeCl₂4H₂O, CdCl₂2H₂O, CuCl₂2H₂O, etc.

CALORES DE HYDRATAÇÃO. — Os calores de hydratação podem definir-se pela quantidade de calor produzido durante a combinação de uma determinada massa de um corpo com a agua, obtendo-se como producto da reacção um hydrato de composição definida.

Determinam-se pela differença entre os calores de solução dos compostos anhydros e hydratados.

Consideremos, por exemplo, o sulfato de zinco; no estado anhydro o seu calor de solução é de 18434 calorias, ao passo que o calor de solução do sulfato de zinco monohydrato tem o valor de 9950 calorias; portanto na hydratação consomem-se 8484 calorias; este é, pois, o valor do calor de hydratação do sulfato de zinco ZnSO₄H₂O. O quadro seguinte resume os calores de solução d'este mesmo corpo, mono, di, tri, . . . heptahydrato, os calores de hydratação dos hydratos correspondentes, e o numero medio de calorias que se desenvolvem pela addição de cada molecula de agua.

	CALOR DE SOLUÇÃO	CALOR DE HYDRATAÇÃO	MEDIA DOS CALORES DE HYDRAT.
[ZnSO ₄ , Aq]	18 484		} 3 242
[ZnSO ₄ H ₂ O, Aq]	9 950	8 484	
[ZnSO ₄ 2H ₂ O, Aq]	7 604	2 346	
[ZnSO ₄ 3H ₂ O, Aq]	5 258	2 346	
[ZnSO ₄ 4H ₂ O, Aq]	3 513	1 745	
[ZnSO ₄ 5H ₂ O, Aq]	1 335	2 178	
[ZnSO ₄ 6H ₂ O, Aq]	— 843	2 178	
[ZnSO ₄ 7H ₂ O, Aq]	— 4 260	3 417	

CLASSIFICAÇÃO THERMOCHIMICA DOS SAES FUNDADA NOS CALORES DE HYDRATAÇÃO. — Fundando-se no exame minucioso, que fez, do processo de hydratação de muitos saes, apresentou Thomsen uma classificação d'estes corpos, baseada nos calores de hydratação. Divide-os em tres classes:

I. Saes hydratados da forma geral $S12H_2O$ e $S10H_2O$.

II. Saes hydratados da forma geral $S6H_2O$, $S4H_2O$ e $S2H_2O$.

III. Saes hydratados da forma geral $S7H_2O$ e $S5H_2O$.

Vejamos quaes dos saes, examinados por Thomsen, se incluem em cada uma d'estas classes.

I. Saes hydratados da forma geral $S10H_2O$ e $S12H_2O$.

Esta classe comprehende quatro grupos de saes.

a) O valor da addição de cada molecula é o mesmo para todas e igual a 2352 cal. A este grupo pertence unicamente o pyrophosphato de sodio $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$.

b) Pertencem a este grupo os saes em que a somma dos valores thermicos da addição da primeira e da segunda molecula de agua é igual a 6030 calorías; o valor thermico medio da addição de cada uma das seguintes até á decima inclusive é de 2244 calorías, e portanto o valor thermico medio da addição de cada molecula de agua, de 2372 calorías. Pertence a este grupo o phosphato acido de sodio $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.

c) O valor thermico da addição da primeira molecula de agua é de 2360 calorías, e o de cada uma das seguintes, de 1873 calorías; o valor thermico medio da addição de cada molecula é, pois, de 1922 calorías.

A este grupo pertence o sulfato de sodio $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

d) O processo de hydratação dos saes, pertencentes a este grupo, é muito complicado.

O valor thermico medio da addição da primeira molecula de agua é superior ao de todas as outras e igual a 3382 calorías; o da segunda é de 2234 calorías; a terceira e a quarta desenvolvem cada uma 2129 calorías; a quinta e a sexta produzem

cada uma um desenvolvimento de calor de 2076 calorias; a sétima e oitava molécula de água originam, do mesmo modo, 2×2118 calorias; e, finalmente, a adição da nona e da décima molécula de água desenvolve 2×1764 calorias. Neste grupo está incluído o carbonato $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

II. Saes hidratados da forma geral $\text{S}6\text{H}_2\text{O}$, $\text{S} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{S}2\text{H}_2\text{O}$.

Os saes d'esta classe dividem-se em dois grupos.

a) Dos saes, examinados por Thomsen, pertencem a este grupo aquelles em que a adição da primeira molécula de água produz um desenvolvimento de calor igual ao que resulta da adição da segunda; e em que do mesmo modo a adição da terceira e da quinta molécula produz respectivamente o mesmo desenvolvimento de calor que a adição da quarta e da sexta.

Taes são os saes das formulas $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Os dados, relativos a estes saes, são os que constam do quadro seguinte:

H_2O	Na_2PtCl_6	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$	$\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$	$\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$	$\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$
1. ^a molécula	4 320	4 930	3 731	5 303	4 648
2. ^a "	4 320	4 930	3 731	5 303	4 648
3. ^a "	2 540	2 950	2 728	2 993	1 760
4. ^a "	2 540	2 950	2 728	2 993	1 760
5. ^a "	2 725	2 430	3 445	3 486	—
6. ^a "	2 725	2 430	3 445	3 486	—
Calor de hydrat.	18 170	20 620	19 808	22 964	12 816

b) Comprehende os saes haloides $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrBr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

No quadro seguinte apresentamos os dados thermicos relativos á hydratação dos saes anhydros correspondentes:

*

H ₂ O	SrCl ₂	SrBr ₂	CaCl ₂	MgCl ₂	MgCl ₂
adição da 1. ^a molecula	5 260	6 150	} 7 440	3 170	} 20 945
» da 2. ^a »	3 800	3 800		3 830	
» da 3. ^a »	2 460	3 100	—		
» da 4. ^a »	2 460	3 100	} 14 310	—	4 370
» da 5. ^a »	2 330	3 160		—	4 370
» da 6. ^a »	2 330	4 020		—	3 290
Calor de hydratação	18 640	23 330	21 750	7 000	32 970

Do exame comparativo dos dois quadros vê-se que o processo de hydratação dos saes do primeiro grupo apresenta uma grande symetria que se não observa nos do segundo; d'estes apenas se pode dizer que, em geral, o valor thermico da addição da primeira molecula de agua é superior ao de qualquer das outras.

III. Saes hydratados da forma geral S7H₂O e S5H₂O.

Thomsen examinou quatro saes d'esta classe. Os resultados obtidos são os seguintes:

H ₂ O	MgSO ₄	MnSO ₄	ZnSO ₄	CuSO ₄
adição da 1. ^a molecula	6 980	5 990	8 480	6 460
» da 2. ^a »	2 300	1 600	2 346	3 250
» da 3. ^a »	3 400	1 980	2 346	3 250
» da 4. ^a »	3 400	1 980	1 745	2 180
» da 5. ^a »	2 170	2 200	2 178	3 410
» da 6. ^a »	2 170	—	2 178	—
» da 7. ^a »	3 660	—	3 418	—
Calor de hydratação	24 080	13 750	22 690	18 550

Este quadro mostra que nos saes heptahidratados ha sempre dois pares de moleculas cujos valores thermicos são respectiva-

mente eguaes, ao passo que nos pentahidratados ha apenas um par.

Além d'isso, o valor thermico da addição da primeira molecula é superior ao de qualquer outra, e o da ultima é immediatamente inferior ao da primeira.

INFLUENCIA DA TEMPERATURA SOBRE OS CALORES DE SOLUÇÃO E DE HYDRATAÇÃO. — É definida pela equação (pag. 23)

$$Q_T = Q_t + U - V \dots \dots \dots (1).$$

No caso dos calores de solução podemos substituil-a por outra mais simples, por meio da qual se podem resolver muito facilmente grande numero de problemas sobre este assumpto.

Seja K o calor especifico molecular de um corpo, n o numero de moleculas de agua necessarias para a sua solução aquosa e $18n + k$ o calor especifico da solução.

Teremos evidentemente

$$U = (18n + K)(T - t)$$

$$V = (18n + k)(T - t);$$

substituindo estes valores na equação (1), obtem-se

$$Q_T = Q_t + (K - k)(T - t) \dots \dots \dots (2).$$

Tal é a equação que exprime a acção da temperatura sobre os calores de solução dos corpos na agua.

Um dos problemas que por meio d'ella se podem resolver é a determinação da temperatura T° para a qual o calor de solução Q_T de um composto tem um determinado valor A .

Supponhamos, por exemplo, que precisamos conhecer a tem-

peratura para a qual o calor de solução do sulfato de sodio tem o valor $A = 0$.

Sabe-se que 142 grammas de sulfato de sodio se dissolvem á temperatura de $21^{\circ},5$ em 7200 gr. de agua, com um desenvolvimento de 780 calorías, isto é, o calor de solução de 142 gr. de sulfato de sodio em 7200 gr. de agua, á temperatura de $21^{\circ},5$ C., pode escrever-se

$$Q_{21,5} = 780 \text{ cal.}$$

Ora o calor molecular do sulfato de sodio anhydro é

$$K = 32,5 \text{ cal.}$$

O calor especifico da solução é, em media, de 0,980 calorías; portanto o seu calor molecular será egual a 7195,16 calorías; assim, teremos

$$k = 7195,16 \text{ cal.} - 7200 \text{ cal.} = -4,840 \text{ cal.}$$

e portanto será

$$K - k = 37,34.$$

Resolvendo a equação (2) em ordem a T e fazendo $Q_T = 0$, obtem-se

$$T = -\frac{Q_t}{K - k} + t^{\circ}.$$

Finalmente, substituindo n'esta expressão Q_t , t° , e $K - k$ pelos seus valores, tem-se

$$T = -\frac{780}{37,34} + 21^{\circ},5 = -0^{\circ},6$$

É pois à temperatura de $-0^{\circ},6$ que o calor de solução do sulfato de sodio é nullo.

INFLUENCIA DAS MUDANÇAS DE VOLUME SOBRE OS CALORES DE SOLUÇÃO. — A solução de um sal é em regra acompanhada de uma diminuição do volume total occupado pelo corpo dissolvido e pelo dissolvente. Esta mudança de volume calcula-se pelo conhecimento das densidades do sal e do liquido dissolvente.

Consideremos, por exemplo, o caso da solução aquosa do carbonato de sodio hydratado $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. A densidade d'este sal é $D = 1,456$, e o seu peso molecular tem o valor $M = 286$; o volume molecular é pois

$$V = \frac{M}{D} = 196,4.$$

Ora a solução aquosa d'este sal contém uma molecula do sal anhydro por cada 2000 unidades de volume d'agua, isto é, a cada molecula do sal hydratado $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ corresponde o volume de agua da solução

$$w = 2000 - 10 \times 18 = 1820.$$

Assim o peso de solução que contém uma molecula do sal dissolvido é

$$m = 286 + 1820 = 2106.$$

A experiencia dá para densidade da solução o valor

$$d = 1,0519.$$

Portanto o volume molecular é

$$v = \frac{m}{d} = 2002.$$

A contracção que experimenta o volume total tem, pois, o valor

$$C = V + w - v = 14,4.$$

Suppondo que esta contracção se exerce apenas sobre o volume da agua, o seu valor thermico, isto é, a quantidade de calor que ella produz, determina-se pelo modo seguinte.

Sabe-se que, elevando de 1° a temperatura de um determinado volume A de agua, posta á temperatura ordinaria, se observa uma dilataçãõ ¹⁾ de 0,000182 do volume de agua empregado; inversamente, fazendo abaixar de 1° a temperatura do mesmo volume de agua, nota-se uma contracção de 0,000132 do volume total.

Assim a temperatura de cada unidade de volume augmenta ou diminue apenas de $\frac{1^\circ}{A}$, e o seu volume dilata-se ou contrae-se de $\frac{0,000132}{A}$; o augmento ou diminuição total do volume é porém de $0,000132 = \frac{0,000132A}{A}$.

Ora, como a quantidade de calor necessario para produzir uma elevação de 1° na temperatura da unidade de volume da agua é de 1 caloria, e como ao mesmo augmento de temperatura corresponde uma dilataçãõ de 0,000132, segue-se que a tonalidade thermica, que corresponde a uma dilataçãõ igual á unidade de volume, é

$$x = \frac{1}{0,000132} = 7576 \text{ cal.}$$

Por consequencia o desenvolvimento calorifico, produzido por uma contracção C, obtem-se multiplicando o valor da contracção,

¹⁾ A. NAUMANN, *Lehr-und Handbuch der Thermochemie*, etc., pag. 354.

expresso em unidades de volume pelo numero 7576. A este producto dá-se o nome de *calor de contracção*.

No exemplo, que acima apresentamos, a solução de uma molecula de carbonato de sodio $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ produz uma diminuição de volume de 14,4; o calor de contracção correspondente é pois

$$14,4 \times 7576 = 109094 \text{ cal.}$$

A formula geral para o calculo da contracção das soluções e dos calores de contracção pode tomar a forma seguinte.

Seja M o peso molecular do sal, D a sua densidade, w o volume e portanto o peso da agua necessaria para a solução de uma molecula do sal, e d a densidade da solução salina; o volume molecular do sal terá o valor

$$V = \frac{M}{D};$$

e o da solução será

$$v = \frac{M + w}{d}$$

visto que o peso da quantidade de solução que contém uma molecula de sal é

$$m = M + w.$$

Sendo assim, o valor C da contracção é dado pela formula

$$C = \frac{M}{D} + w - \frac{M + w}{d}$$

e o calor de contracção W será expresso por

$$W = \left(\frac{M}{D} + w - \frac{M + w}{d} \right) 7576 \text{ cal.}$$

Em seguida apresentamos uma tabella dos calores de contracção calculados por Favre e Valson ¹⁾ para os quinze saes n'ella indicados:

SAES	CONTRACÇÃO	CALOR DE CONTRACÇÃO
$\text{Cl}_2\text{Ca}6\text{H}_2\text{O}$	— 4,60	— 12 122
$\text{Cl}_2\text{Sr}6\text{H}_2\text{O}$	+ 6,40	+ 48 486
$\text{Cl}_2\text{Ba}6\text{H}_2\text{O}$	14,40	109 094
$\text{Br}_2\text{Na}_24\text{H}_2\text{O}$	8,00	60 608
$\text{Br}_2\text{Sr}6\text{H}_2\text{O}$	4,20	31 820
$\text{I}_2\text{Na}_24\text{H}_2\text{O}$	8,80	66 668
$(\text{NO}_3)_2\text{Ca}4\text{H}_2\text{O}$	7,80	59 092
$(\text{NO}_3)_2\text{Sr}4\text{H}_2\text{O}$	8,40	63 638
$\text{SO}_4\text{Na}_210\text{H}_2\text{O}$	21,80	165 156
$\text{SO}_4\text{Cu}5\text{H}_2\text{O}$	16,60	125 762
$\text{SO}_4\text{Al}^{2/3}6\text{H}_2\text{O}$	16,00	128 792
$\text{SO}_4\text{Cr}^{2/3}5\text{H}_2\text{O}$	17,80	134 852
$\text{SO}_4^{1/2}(\text{K}_2, \text{Cu})7\text{H}_2\text{O}$	24,80	187 884
$\text{CO}_3\text{Na}_210\text{H}_2\text{O}$	14,40	109 094
$\text{Bo}_2\text{O}_7\text{Na}_210\text{H}_2\text{O}$	27,00	204 552

¹⁾ P. A. FAVRE U. C. A. VALSON, *Jahresber. für Chemie*, f. 1872, 76, 78.

II

DISSOCIAÇÃO.— O movimento thermico contido nos corpos é um movimento das suas moleculas e dos seus atomos; assim é que a posição de equilibrio dos atomos nos corpos não é uma posição de repouso, mas sim um estado de movimentos estacionarios.

Sendo assim, accelerando continuamente o movimento dos atomos dentro das moleculas, estes encontrar-se-hão por ultimo tão afastados uns dos outros, que escaparão ás forças de afinidade (por isso que estas só actuam a pequenas distancias). D'aqui, uma decomposição dos compostos chimicos nos seus elementos ou em novos corpos, cujas moleculas tenham uma constituição mais simples.

A esta acção de calor adicionam-se, na maioria dos casos, acções de afinidade muito diversas, que complicam extremamente a explicação do phenomeno.

Os casos mais simples d'esta acção são aquelles em que a reacção termina com a causa que a produziu, de modo que os compostos voltam ao seu estado primitivo. Sainte-Claire Deville ¹⁾ deu o nome de *dissociação* aos phenomenos d'este genero, devidos á acção do calor, ou a qualquer outra causa.

¹⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Leçons sur la dissociation*, Paris, 1866.

A experiencia mostra que não só os corpos gazosos como também os solidos e os liquidos são susceptiveis de se dissociarem; geralmente, porém, a dissociação só tem logar quando um pelo menos dos productos da decomposição é fluido.

Em theoria é possível a dissociação de todos os compostos; na pratica observa-se que a dissociação só se dá n'um numero limitado de casos, por quanto muitos corpos, uma vez decompostos, não se tornam a combinar.

Para verificar a dissociação é necessario observar o phenomeno em quanto elle dura; ou, e este é o processo ordinariamente seguido, impedir que os productos da dissociação se combinem de novo. Isto consegue-se abaixando bruscamente a temperatura até á mais baixa a que a combinação se pode effectuar, ou separando da mistura um dos componentes por diffusão n'um meio indifferente ou por qualquer outro modo analogo.

Conheceu-se assim que quasi todas as combinações inorganicas mais simples, contendo elementos volateis, como a agua, o anhydride carbonico, o oxydo de carbone, o acido sulfuroso, o acido chlorhydrico, o ammoniaco, os saes ammoniacaes, grande numero de carbonatos, etc., podem dissociar-se.

No estudo que vamos fazer da dissociação começaremos pelo caso dos gazes, de todos o mais interessante.

DISSOCIAÇÃO DOS GAZES. — Elevando successivamente a temperatura de uma dada massa gazosa, observa-se que a densidade do gaz se conserva constante até certo ponto, diminuindo em seguida com uma rapidez que augmenta com a temperatura até um limite, a partir do qual diminue; por ultimo a densidade adquire um valor que se conserva constante, por mais elevada que seja a temperatura.

Estas variações de densidade significam evidentemente que, á temperatura, para a qual a densidade começa a diminuir, o corpo se começa a decompor nos seus elementos; esta decom-

posição é a principio lenta, mas dentro em pouco augmenta rapidamente e termina quando a densidade se torna de novo constante.

O modo como variam as densidades mostra que o augmento da decomposição, produzido por cada grau de temperatura, é symetrico em relação a um maximo.

Taes são os resultados dos trabalhos experimentaes que se tem feito, e que, como veremos, estão de accordo com a theoria por que se explica o phenomeno da dissociação.

Nos quadros que aqui apresentamos estão indicados os dados da experiencia relativos á dissociação do peroxydo de azote, do iodo e do pentachloreto de phosphoro; a primeira columna contém as temperaturas da observação; a segunda, as densidades; a terceira, a percentagem de dissociação ¹⁾, e a quarta o augmento medio da decomposição correspondente a uma elevação de 1° C. na temperatura.

¹⁾ A percentagem da dissociação calcula-se muito facilmente pelo modo seguinte.

Seja D_i a densidade do gaz dissociavel á temperatura inicial t° : n o numero de moleculas em que se decompõe cada molecula do gaz por effeito da dissociação, $\alpha + \beta$ o numero total de moleculas do corpo á temperatura t° , e das quaes β se acham decompostas a uma temperatura T° ; a densidade D_T a esta temperatura é

$$D_T = \frac{(\alpha + \beta)D_i}{\alpha + n\beta}$$

d'onde se tira

$$\frac{\beta}{\alpha + \beta} = \frac{D_i - D_T}{(n - 1)D_T}$$

Fazendo $\alpha + \beta = 100$, e no caso mais vulgar de ser $n = 2$, teremos para a percentagem β da dissociação o valor

$$\beta = 100 \cdot \frac{D_i - D_T}{D_T}$$

Dissociação de N_2O_4

$$D_t = 3,18$$

TEMPERATURA T	DENSIDADE D_T	PERCENTAGEM DA DISSOCIAÇÃO	AUGMENTO MEDIO POR GRAU C.
26,7	2,65	19,96	0,65
35,4	2,53	25,65	0,81
39,8	2,46	29,23	1,10
49,6	2,27	40,04	1,21
60,2	2,08	52,84	1,30
70,0	1,92	65,57	1,04
80,6	1,80	76,61	0,88
90,0	1,72	84,83	0,44
100,1	1,68	89,23	0,31
111,3	1,65	92,67	0,35
121,5	1,62	96,23	0,18
135,0	1,60	98,69	.
154,0	1,58	100,00	.
163,2	1,57	100,00	.

Dissociação de I_2

$$D_t = 8,74$$

TEMPERATURA T	DENSIDADE D_T	PERCENTAGEM DA DISSOCIAÇÃO	AUGMENTO MEDIO POR GRAU C.
855°	8,07	8,6	0,0069
940	7,65	14,5	0,0102
1043	7,01	25,0	0,0110
1275	5,82	50,5	0,0137
1390	5,27	66,2	0,0088
1468	5,06	73,1	

Dissociação de PCl_5

$$D_t = 7,17$$

TEMPERATURA T	DENSIDADE D_T	PERCENTAGEM DA DISSOCIAÇÃO	AUGMENTO MEDIO POR GRAU C.
182°	5,08	41,7	0,325
190	4,99	44,3	0,420
200	4,85	48,5	0,630
230	4,30	67,4	0,630
250	4,00	80,0	0,310
274	3,84	87,5	0,620
288	3,67	96,2	0,090
289	3,69		
300	3,65	97,3	

O exame d'estes quadros mostra bem como se passa o phenomeno da dissociação. D'elles podemos deduzir a lei seguinte: para intervallos eguaes de temperatura, a percentagem dos productos da dissociação sobre o volume total do gaz augmenta progressivamente desde o começo da dissociação até á temperatura para a qual essa percentagem é de 50 por cento (*temperatura de decomposição*), e diminue em seguida até se annullar á temperatura a que a decomposição termina.

Veremos como esta marcha da dissociação é prevista pela theoria d'este phenomeno.

INFLUENCIA DA PRESSÃO SOBRE A DISSOCIAÇÃO. — As experiencias cujos resultados se acham nas tabellas que acabamos de apresentar foram feitas á pressão normal.

O quadro que se segue mostra a grande influencia que a pressão exerce na dissociação do peroxydo de azote.

Dissociação de N_2O_4 a diferentes
temperaturas e pressões

TEMPERA- TURA	PRESSÃO mm.	QUANTIDADES DO CORPO		DENSIDADE	PERCENTAGEM DA DISSOCIAÇÃO
		Peso gr.	Volume c. c.		
— 6°	125,5	0,0977	152	3,01	5,6
— 5	123	0,1218	192	2,98	6,7
— 3	84	0,0602	142,5	2,92	8,9
— 1	153	0,1074	140	2,87	10,8
+ 1	138	0,1315	198	2,84	11,9
2,5	145	0,0968	139	2,84	11,9
4	172,5	0,1684	204,5	2,85	11,6
10,5	163	0,0987	135,5	2,73	16,5
11	190	0,1766	206	2,76	15,2
14,5	175	0,1500	201,5	2,63	20,9
16	228,5	0,1413	147	2,65	20,0
16,5	224	0,2376	248,5	2,57	23,7
16,8	172	0,1430	203	2,55	24,7
17,5	172	0,1002	144,5	2,52	26,2
18	279	0,2721	225,5	2,71	17,3
18,5	136	0,2058	388	2,45	29,8
20	301	0,2124	165	2,70	17,8
20,8	153,5	0,1431	239,5	2,46	29,3
21,5	161	0,1461	242	2,38	33,7
22,5	101	8,1382	382,5	2,28	39,0
22,5	136,5	0,1196	237	2,35	35,3

Na serie de observações que acabamos de mencionar vê-se que a temperatura constante a percentagem da dissociação aumenta quando a pressão diminue. D'aqui podemos concluir que a temperatura de decomposição é tanto mais baixa, quanto menor é a pressão.

H. Deville e Troost fizeram sobre o mesmo gaz tres series de experiencias, nas quaes a influencia da pressão se torna evidente. Na primeira serie conservaram a temperatura constante; na segunda operaram a pressão constante, e na terceira mantiveram constante a percentagem da dissociação. Os resultados d'estes trabalhos acham-se resumidos nas tres tabellas seguintes.

Caso da temperatura constante

TEMPERATURA	PRESSÃO mm.	DENSIDADE	PERCENTAGEM DA DECOMPOSIÇÃO
18°	279	2,71	17,3
18,5	136	2,45	29,8
20	301	2,70	17,8
20,8	153,5	2,46	29,3

Caso da pressão constante

TEMPERATURA	PRESSÃO mm.	DENSIDADE	PERCENTAGEM DA DECOMPOSIÇÃO	VARIACÃO		QUOCIENTE
				Na temperatura	Na percentagem	
— 1°	153	2,87	10,8			
+ 20,8	153,5	2,46	29,3	21,8	18,5	0,9
10,5	163	2,73	16,5			
21,5	161	2,38	33,7	11	17,2	1,6
14,5	175	2,63	20,9			
16,8	172	2,55	24,7	2,3	3,8	1,7
17,5	172	2,52	26,2	0,7	1,5	2,1
1	138	2,84	11,9			
18,5	136	2,45	29,8	17,5	17,9	1,0
22,5	136,5	2,35	35,3	4	5,5	1,4

**Caso da percentagem de decomposição
constante**

TEMPERA- TURA	PRESSÃO mm.	PERCENTA- GEM DE DE- COMPOSIÇÃO	VARIAÇÃO		QUOCIENTE
			Na temperatura	Na pressão	
26°,7	755,5	19,96			
46	228,5	20	10,7	527	49
35,4	755,5	25,65	18,6	583,5	31,3
46,8	172	26,2			
39,8	755,5	29,23	19	602	31,7
20,8	153,5	29,3			
39,8	755,5	29,23	21,3	619	29
18,5	136	29,8			
49,6	755,5	40,0	27,1	654,5	24,2
22,5	101	39,0			

A temperaturas quasi eguaes o augmento de decomposição, que corresponde a uma diminuição na pressão de cerca de 450 mm. (o que a reduz a quasi metade da pressão originaria), é de $\frac{29,8}{17,5}$.

Este augmento de decomposição seria produzido á pressão normal por uma mudança na temperatura de 22° para 40° C.

A pressão constante os augmentos de decomposição, correspondentes a intervallos de temperatura eguaes, crescem á medida que a temperatura se eleva, o que era de esperar em virtude da lei que apresentámos (pag. 79) sobre a marcha da dissociação. A temperatura de decomposição do peroxydo de azote é de proximamente 58°, como se vê na tabella de pag. 78; é, pois, muito superior á temperatura mais elevada a que estas experiencias foram feitas.

Finalmente, a ultima tabella mostra que a influencia das variações de pressão, comparada com a das de temperatura, sobre a decomposição augmenta á medida que nos approximamos da temperatura de decomposição.

Terminaremos este assumpto citando duas determinações directas da densidade do peroxydo de azote, feitas tambem por Deville e Troost em condições especiaes, e que concordam com a densidade (1,59) calculada para este corpo na hypothese de terem as suas moleculas a formula NO_2 . Uma d'estas determinações foi feita á temperatura de 27° e á pressão de 35 mm., obtendo-se o valor 1,6; a outra, á mesma temperatura e á pressão de 16 mm., deu o numero 1,59, precisamente igual á densidade theorica.

TENSÃO DE DISSOCIAÇÃO. — Os productos gazosos da dissociação dos corpos possuem uma tensão variavel com a temperatura, e cujo valor augmenta á medida que ella se eleva; esta tensão denomina-se *tensão de dissociação*.

Tem-se observado que a tensão de dissociação, característica de cada temperatura, não se estabelece rapidamente. Quando a temperatura varia, n'um ou n'outro sentido, até alcançar um valor constante t , a tensão de dissociação augmenta ou diminue gradualmente, conforme o sentido em que a temperatura variou, e só passado um espaço de tempo, mais ou menos consideravel, é que adquire o valor que caracteriza a temperatura t .

Varios compostos têm sido objecto de investigações especiaes com o fim de se determinarem as tensões de dissociação respectivas.

Um dos corpos, melhor estudados debaixo d'este ponto de vista, é o carbamato de ammonio $\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2$.

Foi Alex. Naumann quem procedeu ao estudo d'este corpo. O resultado dos trabalhos d'este notavel chimico estão resumidos no quadro seguinte.

Tensões de dissociação de $\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2$

TEMPERATURA	TENSÃO DE DISSOCIAÇÃO	TEMPERATURA	TENSÃO DE DISSOCIAÇÃO
- 15°	2,6 mm.	24°	84,8 mm.
- 10°	4,8	26	97,5
- 5	7,5	28	110
0	12,4	30	124
+ 2	15,7	32	143
4	19	34	166
6	22	36	191
8	25,7	38	219
10	29,8	40	248
12	34	42	278
14	39	44	316
16	46,5	46	354
18	53,7	48	402
20	62,4	50	470
22	72	60	770

Como se vê, a tensão de dissociação d'este corpo augmenta com a temperatura, e o augmento, que ella experimenta para intervallos eguaes de temperatura, é tanto maior quanto esta é mais elevada.

Mostra ainda a experiencia que a tensão de dissociação d'um corpo é sempre menor em presença dos productos da sua decomposição do que no vasio, e que a differença é tanto mais sensivel, quanto maior é a pressão dos productos da decomposição.

Assim a tensão de dissociação dos vapores, resultantes da decomposição do carbamato de ammonio $\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2$, em presença de um excesso de anhyride carbonico e a uma pressão dupla da tensão de dissociação no vasio, é 40 por cento menor do que operando no vasio; e se a pressão do excesso de anhyride

carbonico se torna tripla da precedente, a tensão de dissociação observada é igual a $\frac{1}{5}$ do seu valor no vasio.

Em presença de um excesso de ammoniaco este phenomeno torna-se ainda mais frisante. Assim, sendo a pressão do ammoniaco dupla da tensão de dissociação no vasio, o valor que se observa para esta é apenas de 10 por cento do valor correspondente ao vasio; e sendo a pressão tripla da anterior, o valor da tensão de dissociação é apenas de 2 ou 3 por cento do que seria no vasio á mesma temperatura.

As tensões de dissociação das duas combinações do ammoniaco com o chloreto de prata, $\text{AgCl}3\text{NH}_3$ e $2\text{AgCl}3\text{NH}_3$, dependem apenas da temperatura; são absolutamente independentes do grau de saturação do espaço em que se opera. A tabella seguinte contém o valor das tensões de dissociação das duas combinações, citadas para as temperaturas n'ella indicadas.

TEMPERATURA	TENSÃO DE DISSOCIAÇÃO		TEMPERATURA	TENSÃO DE DISSOCIAÇÃO	
	de $\text{AgCl}3\text{NH}_3$ mm.	de $2\text{AgCl}3\text{NH}_3$ mm.		de $\text{AgCl}3\text{NH}_3$ mm.	de $2\text{AgCl}3\text{NH}_3$ mm.
6°	—	22,0	14°	584	36,0
7	—	23,4	15	618	38,3
8	432	24,9	16	653	40,9
9	446	26,5	17	688	43,7
10	465	28,2	18	723	46,6
11	491	30,0	19	758	49,6
12	520	31,9	20	793	52,6
13	551	33,9	21	829	55,6

Entre as tensões de dissociação e os calores de formação dos compostos existe uma relação digna de notar-se; as tensões de

dissociação são tanto menores, quanto maiores são os calores de formação.

É o que se pode vêr no quadro seguinte.

EQUAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPOSTO	CALOR DE FORMAÇÃO	TEMPERATURA CORRESPONDENTE A UMA TENSÃO DE 760 mm.
$ZnCl_2 \cdot 2NH_3 + 2NH_3 = ZnCl_2 \cdot 4NH_3$	23 800	89°
$PdI_2 \cdot 2NH_3 + 2NH_3 = PdI_2 \cdot 4NH_3$	25 760	110
$MgCl_2 \cdot 2NH_3 + 4NH_3 = MgCl_2 \cdot 6NH_3$	26 140,2	142
$CaCl_2 + 2NH_3 = CaCl_2 \cdot 2NH_3$	22 060	180
$PdCl_2 \cdot 2NH_3 + 2NH_3 = PdCl_2 \cdot 4NH_3$	31 120	210
$PdI_2 + 2NH_3 = PdI_2 \cdot 2NH_3$	34 000	235

THEORIA DA DISSOCIAÇÃO DOS GAZES ¹⁾. — Segundo a theoria cinetica dos gazes, hoje adoptada, são estes constituídos por particulas, dotadas de movimentos vibratorios rectilineos. Estas particulas, denominadas moleculas, são formadas por numero variavel de outras — os atomos — que, além do movimento de que gosam em virtude do movimento das moleculas, têm movimentos particulares proprios.

A força viva dos movimentos das moleculas e dos atomos é que constitue o que se denomina *temperatura dos corpos*. Deve, porém, notar-se que para cada temperatura t° , marcada por um thermometro, a força viva dos movimentos moleculares — temperatura molecular — e a dos movimentos atomicos, que lhe é proporcional, — temperatura atomica — não tem o mesmo valor para todas as moleculas e atomos, sendo que, pelo contrario, varia de molecula para molecula, de atomo para atomo; assim a *temperatura* de um corpo não é mais do que a *media das temperaturas* das suas moleculas.

¹⁾ A. NAUMANN, *Lehr-und Handbuch der Thermochemie*, pag. 409.

Além d'isto admite-se, como hypothese mais plausivel, que o numero de moleculas, cuja temperatura excede o valor da temperatura media, é igual ao d'aquellas, cuja temperatura molecular lhe é inferior.

Posto isto, designemos por x a força que une os atomos de um corpo para formarem as moleculas.

Sujeitando esse corpo á acção successivamente crescente do calor, para cada temperatura media t haverá um certo numero de moleculas cuja temperatura será $t + dt$, e outras cuja temperatura será apenas $t - dt$; quando for $t + dt = x$, as moleculas, que estão a esta temperatura, decompor-se-hão, ao passo que as restantes se conservarão inalteradas; e o equilibrio dar-se-ha quando o numero de moleculas, de temperatura $t + dt = x$, que se decompõem na unidade de tempo, for igual ao das que se combinam novamente. Este equilibrio será caracterizado por uma determinada tensão p .

Continuando a elevar-se a temperatura media, augmentará successivamente o numero de moleculas de temperatura igual a x , e por tanto o das que se decompõem.

Quando a temperatura media alcançar o valor $T = x$, haverá igual numero de moleculas a temperaturas superiores e inferiores a T . O equilibrio dar-se-ha igualmente, quando o numero de moleculas decompostas na unidade de tempo for igual ao das que se recombinaem, e será tambem caracterizado por uma certa tensão P .

O numero de moleculas decompostas será, n'este caso, igual ao das que subsistem; por outras palavras, a percentagem da decomposição sobre o total do composto será então de 50 por cento: é esta a denominada *temperatura de decomposição*.

Para valores T_n mais elevados da temperatura media o numero de moleculas, cuja temperatura é $T_n + dT_n$, tornar-se-ha tanto menor, quanto maior é T_n : isto é, o augmento na percentagem da decomposição diminuirá successivamente até se annullar quando

a menor temperatura molecular, correspondente á temperatura média, for maior do que x .

Então a decomposição é já completa.

A influencia da pressão sobre o phenomeno da dissociação explica-se igualmente bem pela theoria que acabamos de expor. Com effeito os augmentos de pressão, diminuindo as distancias intermoleculares, favorecem evidentemente as forças de attracção, e portanto difficultam a decomposição. Deverá pois ser mais alta a temperatura de decomposição.

ACÇÕES SECUNDARIAS QUE ACOMPANHAM A DISSOCIAÇÃO. — Nem sempre se observam os casos simples que até aqui temos descrito; muitas vezes a divisão de uma molecula em duas ou mais é acompanhada de acções de affinidade entre estas, dando-se assim combinações chimicas ao mesmo tempo que a dissociação se opera.

O acido iodhydrico, por exemplo, decompõe-se parcialmente á mesma temperatura a que o hydrogenio se combina com o vapor de iodo; as duas reacções dão-se simultaneamente, estabelecendo-se um estado de equilibrio independente do ponto de partida. A velocidade da reacção varia entre largos limites com a temperatura; assim, a 440° o equilibrio chimico entre a combinação e a decomposição estabelece-se dentro de poucas horas, ao passo que a 260° leva mezes.

Nota-se que a decomposição cresce com a temperatura ao passo que a pressão favorece a combinação do iodo com o hydrogenio, o que era de suppor.

A luz paralysa completamente a combinação, sendo n'estas circumstancias a decomposição completa.

Um excesso de um dos elementos exerce tambem uma influencia notavel sobre este phenomeno; é o que mostram os numeros seguintes, obtidos a uma temperatura de 440° e debaixo da pressão de 2,3 atmospheras.

Equivalentes de I_2 que
correspondem a
1 equiv. de H_2

Relação do gaz HI dissociado
para o que se conserva
inalterado

1,000	0,24
0,784	0,17
0,527	0,14
0,258	0,12

O vapor de agua, collocado a uma temperatura de $1000^\circ C.$,
dissocia-se em hydrogenio e oxygenio.

O anhydride carbonico soffre a 1300° uma dissociação par-
cial, decompondo-se em oxydo de carbone e oxygenio.

Phenomenos analogos se dão em muitos outros casos.

DISSOCIAÇÃO DE LIQUIDOS E SOLIDOS. — As experiencias que se
têm feito referem-se especialmente aos corpos cujos productos
de decomposição são todos liquidos ou gazosos. Nos quadros, que
seguem, apresentamos os numeros que se referem á dissociação
do tetrachloreto e do bichloreto de enxofre. O tetrachloreto de
enxofre decompõe-se dando logar á formação do bichloreto, e este
dissocia-se tambem formando-se o chloreto S_2Cl_2 .

Dissociação de SCl_4

TEMPERATURA	QUANTIDADE DE SCl_4	QUANTIDADE DE SCl_2	AUGMENTO MEDIO DE SCl_2 POR $1^\circ C.$
— 22°	100,0	0,0	8,5
— 15	42,0	58,0	2,6
— 10	27,6	72,4	1,9
— 7	22,0	78,0	2,0
— 2	12,0	88,0	1,1
+ 0,7	8,9	91,1	1,1
6,2	2,4	97,6	

Dissociação de SCl_2

TEMPERATURA	QUANTIDADE DE SCl_2	QUANTIDADE DE S_2Cl_2	AUGUMENTO MEDIO DE S_2Cl_2 POR 1° C.
+ 20°	93,4	6,6	0,62
30	87,2	12,0	5,9
50	75,4	24,6	5,7
65	66,8	33,2	6,3
85	54,1	45,9	55,2
90	26,5	73,5	7,0
100	19,5	80,5	7,1
110	12,4	87,6	7,0
120	5,4	94,6	5,4
130	0,0	100,0	

O hydrato de chloral, que entra em ebullição a 95° C., não subsiste no estado gazoso; dissocia-se parcialmente em chloral e agua, por forma que os vapores de hydrato de chloral são na realidade uma mistura d'aquelles dois corpos. É o que se deduz da comparação das densidades, obtidas experimentalmente com as calculadas.

Densidades de vapor de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$

TEMPERATURA	PRESSÃO mm.	DENSIDADE OBTIDA PELA EXPERIENCIA	DENSIDADE CALCULADA	
			Para $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} + \text{H}_3\text{O}$	Para $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$
100°	450	2,81		
78,5	162	2,83	2,86	5,72

Como se vê, á temperatura de 78° já a dissociação do hydrato de chloral é completa.

Os acidos contendo agua de crystallisação dissociam-se na

passagem ao estado gasoso perdendo toda a agua, como mostram os seguintes resultados das experiencias de Calm.

Densidades de vapor dos acidos formico, bromhydrico e chlorhydrico, com agua de crystallisação

ACIDOS	PONTO DE FUSÃO	DENSIDADE	
		Obtida	Calculada
$2\text{CH}_2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	105°	1,26	para 3 mol. : 1,26
$\text{HBr} + 5\text{H}_2\text{O}$	126	1,02	» 6 » : 1,02
$\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$	110	1,68 ¹⁾	» 6 » : 1,69

O carbamato de ammonio solido decompõe-se pela volatilisação em ammoniaco e anhydride carbonico. As densidades do gaz que se obtem são as seguintes.

Densidades de vapor de $\text{CN}_2\text{H}_6\text{O}_2$

TEMPERATURA	PRESSÃO mm.	DENSIDADE	
		Obtida	Calculada para $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$
37°	144	0,896	0,898
47	403	0,890	»
78	160	0,893	»
78	422,5	0,892	»
100	169,5	0,891	»
140	760	0,894	»
176	760	0,905	»

¹⁾ As determinações de BINEAU dão, nas mesmas circunstancias, o valor 0,69.

Os corpos solidos são as mais das vezes susceptíveis de se dissociarem pela acção do calor; em alguns casos, porém, este agente modifica os productos da decomposição por forma que é impossivel a recomposição por um simples abaixamento de temperatura.

Outras vezes, por circumstancias particulares dependentes da natureza dos elementos do composto, a dissociação não pode effectuar-se.

Está n'este caso o carbonato de calcio. Este corpo não soffre decomposição pela acção do calor senão dentro de certos limites, pois que a cal não perde a propriedade de se unir ao anhydrido carbonico, por mais alta que seja a temperatura a que se ache.

O hydrato de magnésio, a temperaturas relativamente pouco elevadas, comporta-se como o carbonato de calcio; mas a altas temperaturas decompõe-se completamente, porque n'estas circumstancias o oxydo de magnésio perde a faculdade de se unir á agua.

O sesquioxydo de chumbo decompõe-se a uma temperatura elevada em oxygenio e minio; este, porém, não se oxyda novamente, quaesquer que sejam as condições de temperatura e de pressão a que o sujeitemos.

A decomposição d'estas e outras combinações analogas é muito rapida, e é sempre completa, por maior que seja a tensão dos gazes desenvolvidos, com tanto que a temperatura se conserve constante.

THEORIA DA DISSOCIAÇÃO DOS LIQUIDOS E DOS SOLIDOS. — Do leve esboço que fizemos (pag. 9) dos estados de aggregação da materia conclue-se que estes são equilibrios definidos, ligados por transições continuas. Sendo assim, a theoria da dissociação dos corpos solidos e liquidos não differe essencialmente da dos gazes. Apenas, pois, accrescentaremos que, sendo para os liquidos e solidos mais energicas as acções de afinidade que se exercem entre as moleculas d'estes corpos, deve necessariamente

ser mais difficil a sua decomposição pela simples acção do calor ; além d'isto a afinidade complica o phenomeno muito mais do que no caso dos gazes.

É assim que, sendo em theoria possivel a dissociação de todos os corpos, os gazes se dissociam quasi todos, ao passo que a maior parte dos corpos liquidos e especialmente dos solidos não soffrem a dissociação. Grande numero d'elles decompõem-se pela acção do calor ; mas, uma vez decompostos, não mais se combinam, a não ser debaixo da acção de novos agentes.

Estes phenomenos, que acompanham e por vezes estorvam a dissociação dos liquidos e dos solidos, têm a sua origem em causas muito diversas, das quaes uma das predominantes é a afinidade.

DENSIDADES ANORMAES. — Os valores das densidades de vapor de muitos corpos determinados experimentalmente estão muitas vezes em desharmonia com os que a theoria lhes assigna. A estes valores experimentaes da densidade deu-se erradamente o nome de *densidades anormaes*, e suppunha-se que os corpos a que ellas se referiam eram realmente anormaos.

Hoje, que esses compostos estão melhor estudados, conhece-se a causa do apparecimento das *densidades anormaes*. Os corpos a que ellas se referem são compostos facilmente dissociaveis, taes como os saes de ammonio ; e as densidades de vapor, que se obtêm pela experiencia, referem-se não aos vapores do corpo empregado mas aos productos da sua decomposição.

Assim, por exemplo, a densidade, que se obtem experimentalmente para o chloreto de ammonio, é de 1,01 a 350° C. e 1,00 a 1040° C. ; e o calculo dá para densidade de uma mistura de vapores de ammoniaco e acido chlorhydrico na proporção de $\text{NH}_3:\text{HCl}$ o valor 0,93. Do mesmo modo, para os vapores do brometo de ammonio obtem-se a densidade 1,67 a 140° e 1,71 a 860° ; e a densidade theorica dos vapores da mistura $\text{NH}_3 + \text{HBr}$ é 1,70.

Os resultados obtidos por H. Sainte-Claire Deville ¹⁾ para estes e outros corpos acham-se resumidos no seguinte quadro.

COMPOSTOS	TEMPERATURA	DENSIDADE		SUBSTANCIAS A QUE SE REFERE A DENSIDADE THEORICA
		Obtida	Theorica	
NH ₄ Cl	350°	1,01	0,93	NH ₃ + HCl
"	4040	1,00		
NH ₄ Br	440	1,67	1,70	NH ₃ + HBr
"	860	1,71		
NH ₄ I	440	2,59	2,50	NH ₃ + HI
"	860	2,78		
NH ₅ S	56,7	0,89	0,88	NH ₃ + H ₂ S
NH ₄ Cy	400	0,79	0,76	NH ₃ + HCy
NH ₂ (C ₂ H ₅)HCl	350	1,44	1,44	NH ₂ (C ₂ H ₅) + HCl
NH ₂ (C ₆ H ₅)HCl	350	2,19	1,83	NH ₂ (C ₆ H ₅) + HCl

Bineau e Gerhardt foram os primeiros que emitiram a ideia de que a *densidade de vapor aparente* de alguns corpos podia na realidade ser apenas a densidade de uma mistura dos productos da sua decomposição.

Quasi simultaneamente Kopp, Kekulé e Cannizzaro explicaram de modo identico a densidade anormal do iodeto de tetraethylammonio.

Mais tarde as experiencias de Pebal ²⁾ e de Than ³⁾ sobre a decomposição do chlorato de ammonio confirmaram o modo de vêr actual.

Ordinariamente a densidade experimental é superior á theorica, mas ás vezes succede o contrario.

¹⁾ H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Jahresber. für Chemie*, f. 1863, 17.

²⁾ PEBAL, *Jahresber. für Chemie*, f. 1862, 5.

³⁾ THAN, *Jahresber. für Chemie*, f. 1864, 79.

Assim, as densidades de vapor dos líquidos, observados a temperaturas muito próximas do ponto de ebulição, são sempre superiores às densidades teóricas; e a experiência mostra que o valor obtido se aproxima do valor teórico à medida que a temperatura se eleva.

É o que mostram os quadros das densidades de vapor do ácido acético, do ácido fórmico e do éter, que em seguida apresentamos.

Densidades de vapor do ácido acético

Densidade teórica = 2,08; ponto de ebulição = 119°

TEMPERATURA	PRESSÃO	DENSIDADE	TEMPERATURA	PRESSÃO	DENSIDADE
125°	760 mm.	3,20	190°	760 mm.	2,30
130	"	3,12	200	"	2,22
140	"	2,90	219	"	2,17
150	"	2,75	230	"	2,09
160	"	2,48	250	"	2,08
171	"	2,42	300	"	2,08

Densidades de vapor do éter

Densidade teórica = 2,557; ponto de ebulição = 35°

TEMPERATURA	PRESSÃO	DENSIDADE	TEMPERATURA	PRESSÃO	DENSIDADE
39°,7	762,9 mm.	2,649	93°,1	762,4 mm.	2,603
46°,4	764,5	2,662	102°,1	756,2	2,597
52°,2	740,5	2,639	115°,3	755,8	2,578
53°,7	745,0	2,651	130°,6	756,7	2,583
66°,1	754,3	2,649	132°,6	742,5	2,566
81°,1	762,6	2,610	204°,5	757,1	2,565

Densidades de vapor do acido formico ¹⁾

Densidade theorica = 1,59; ponto de ebullição = 101°

TEMPERATURA	PRESSÃO	DENSIDADE	TEMPERATURA	PRESSÃO	DENSIDADE
99°,5	690	2,52	111°,5	690	2,25
99,5	662	2,44	111,5	690	2,22
99,5	557	2,34	115,5	649	2,20
101,0	693	2,44	115,5	610	2,16
101,0	650	2,41	124,5	670	2,06
105,0	691	2,35	124,5	640	2,04
105,0	630	2,32	184,0	750	1,68
108,0	687	2,31	216,0	690	1,61

A explicação d'este facto está na formação de grupos moleculares em virtude das forças de attracção que se exercem entre as moleculas e que, a temperaturas proximas do ponto de ebullição, são ainda bastante energicas.

¹⁾ Estes valores, bem como os das duas tabellas precedentes, acham-se nos *Ann. de Chem. u. Pharm.*, de 1845, 56, 176; de 1868, Supp. 6, 63; e de 1848, 60, 160.

CAPITULO V

Principios fundamentaes da thermochemica. — Primeiro principio. —
Segundo principio. — Lei do trabalho maximo; theorema da neces-
sidade das reacções.

PRINCIPIOS FUNDAMENTAES DA THERMOCHIMICA. — Ainda que destinamos especialmente o capitulo seguinte ao estudo das causas dos phenomenos thermicos que se manifestam nas reacções chemicas, torna-se-nos necessario, para maior intelligencia dos principios fundamentaes da thermochemica, indical-as aqui de modo summario.

Admitte-se hoje universalmente que, no momento em que se passa uma reacção chimica de qualquer natureza, se produzem movimentos variados das moleculas e dos atomos dos corpos reagentes. D'estes movimentos resulta uma absorpção ou um desenvolvimento de calor mais ou menos consideravel.

Assim, e de um modo geral, o calor desenvolvido durante as acções chemicas attribue-se ás perdas de força viva, ás transformações de movimento, emfim ás mudanças na disposição relativa, que se produzem no momento em que os atomos e as moleculas dos corpos reagentes se precipitam uns contra os outros para formarem compostos novos.

Posto isto, applicando aos trabalhos atomicos e moleculares,

executados nos phenomenos chimicos, as relações geraes que existem entre a *energia calorifica* dispendida e o *trabalho mechanico* effectuado, somos conduzidos a uma serie de theoremas que constituem os *principios fundamentaes* da thermochimica e cujo estudo forma o objecto do presente capitulo.

PRIMEIRO PRINCIPIO DA THERMOCHIMICA.—Este principio enuncia-se do modo seguinte: *A quantidade de calor, desenvolvido n'uma reacção, mede a somma dos trabalhos chimicos ou physicos effectuados n'essa reacção.*

Com effeito, essa quantidade de calor é precisamente igual á somma dos trabalhos physicos e chimicos necessarios para transformar novamente os productos da reacção nos corpos primitivos.

Consideremos a combinação do oxygenio com o hydrogenio: 16 grammas do primeiro d'estes gazes combinam-se com 2 gr. do segundo para formar 18 gr. de agua. Á temperatura ordinaria, o calor desenvolvido n'esta reacção é de 68368 calorias.

Esta quantidade de calor não exprime unicamente o trabalho chimico; representa tambem trabalhos physicos. Com effeito, o oxygenio e o hydrogenio são corpos gazosos ao passo que a agua se forma no estado liquido, de modo que o calor desenvolvido comprehende tambem o trabalho physico correspondente á vaporisação da agua; subtrahindo, pois, d'elle a tonalidade thermica da vaporisação de uma molecula de agua (pag. 31), vê-se que o calor desenvolvido na formação da agua gazosa é de 58703 calorias.

Esta tonalidade thermica varia tambem com a temperatura; a 100° é de 60140 calorias proximamente e a 200° tem um valor de 60300 calorias pouco mais ou menos.

Se a união do oxygenio com o hydrogenio se fizer a 0° obtem-se agua solida e a tonalidade thermica da reacção é muito mais elevada (cêrca de 70400 calorias).

Na maior parte das reacções chimicas dão-se phenomenos analogos, pois que muito raras vezes os corpos reagentes e os productos da reacção se acham no mesmo estado de aggregação: solido, liquido ou gazoso.

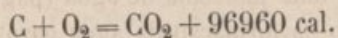
SEGUNDO PRINCIPIO DA THERMOCHIMICA. — O segundo principio da thermochimica, conhecido pela designação de *principio da equivalencia calorifica das transformações chimicas*, ou ainda pelo nome de *lei do estado inicial e do estado final*, enuncia-se, como já dissemos (pag. 10), do modo seguinte:

Quando um systema de corpos, simples ou compostos, soffre transformações physicas ou chimicas, que o conduzem a um novo estado, sem que intervenham ou se produzam acções mechanicas exteriores, a quantidade do calor, absorvido ou desenvolvido n'essas transformações, depende unicamente do estado inicial e do estado final do systema, quaesquer que sejam a especie e a sequencia dos estados intermediarios.

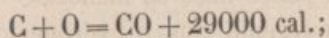
Por exemplo, o oxygenio pode combinar-se directamente com o carbone para formar o anhydride carbonico; ou pode formar-se primeiramente o oxydo de carbone, que, por uma nova oxydação, se reduz ao estado de anhydride carbonico.

Os resultados experimentaes, que se obtêm, são os seguintes.

No primeiro caso 12 grammas de carbone combinam-se com 32 grammas de oxygenio, desenvolvendo-se 96960 calorias:

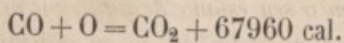


No segundo caso a formação, nas mesmas proporções, do oxydo de carbone desenvolve 29000 calorias:



e a oxydação d'este corpo dá origem a uma tonalidade thermica

de 67960 calorias:



A somma dos numeros 29000 + 67960 é igual a 96960.

Este principio, que no exemplo anterior é quasi evidente, pode considerar-se como verificado por um grande numero de experiencias muito diversas que se têm feito com este fim.

Pode tambem demonstrar-se *a priori*, apoiando-nos sobre o primeiro principio exposto.

Com effeito, se as quantidades de calor, desenvolvido nas reacções de um systema de corpos que soffrem uma metamorphose chimica, representam a somma dos trabalhos que seria necessario executar para reconduzir o systema, em sentido inverso, ás suas condições iniciaes, a um tal systema são applicaveis todos os principios geraes da mechanica, e designadamente o das forças vivas, segundo o qual a somma dos trabalhos, executados n'uma transformação qualquer de um systema, depende unicamente do estado inicial e do estado final do systema.

D'este principio se deduzem differentes corollarios de grande utilidade e de geral applicação nos calculos thermochimicos.

Além dos quatro que já apresentámos (pag. 11), convém ainda mencionar, pela sua importancia, os dois seguintes:

1.º — *Se um corpo A desenvolver calor pela sua união com um outro B e se o composto AB ceder o corpo A a um terceiro C para formar um novo composto AC, a quantidade de calor desenvolvido na ultima reacção é menor do que a que resultaria da união directa de A com C; e a differença é igual á quantidade de calor desenvolvido pela combinação de A com B.*

Este theorema applica-se especialmente no estudo das oxydações e reduções directas.

2.º — *A quantidade de calor, que se desenvolve n'uma reacção*

chimica, varia com a temperatura, ainda quando as substancias reagentes conservam o seu estado de aggregação.

D'aqui provém a necessidade de se indicar, a proposito de qualquer dado thermoquimico, a temperatura a que elle foi determinado.

LEI DO TRABALHO MAXIMO. — Não é facil enunciar com precisão e clareza o principio da thermoquimica assim denominado. Todos os chimicos têm reconhecido n'isso uma difficuldade grande e têm tentado resolvel-a de modos diversos.

Thomsen limita-se a dizer que este principio exprime que *as reacções, simples ou complexas, de natureza puramente chimica, são acompanhadas de uma tonalidade thermica positiva.*

Porém a existencia de muitas reacções, cuja natureza puramente chimica se não pode negar e que todavia são acompanhadas de tonalidades thermicas negativas importantes, leva á immediata rejeição d'este enunciado.

Alex. Naumann substituiu-o pelo seguinte: *as permutações chimicas, que se produzem com absorpção de calor, são indirectas, isto é, produzem-se necessariamente com outras permutações simultaneas que são acompanhadas de tonalidades thermicas positivas mais importantes.*

O insigne chimico francez Berthelot diz mais simplesmente, mas de modo um tanto ambiguo: *toda a combinação chimica, que se effectua sem a intervenção de uma energia extranha, tende para a producção do corpo ou do systema de corpos que desenvolve mais calor.*

É d'este modo que a maior parte dos chimicos formulam a lei do trabalho maximo. Berthelot, enunciando-a por esta forma, não occulta a existencia de muitos casos de reacções chimicas que a contradizem; pelo contrario, examina detidamente muitas d'essas reacções e tenta explical-as em harmonia com o enunciado que apresenta. A verdade, porém, é que, n'essa discussão,

Berthelot interpreta os factos de modo por vezes arbitrario e até contradictorio.

Na realidade a lei do trabalho maximo, embora tenha grande importancia, não é todavia geral; apresenta muitas excepções, e é d'ahi que provém a difficuldade que se tem encontrado para a formular de modo nitido e claro.

No exame, que vamos fazer, d'esta lei collocar-nos-hemos de baixo do ponto de vista geral, e procuraremos provar a exactidão do que acabamos de dizer: *a lei do trabalho maximo é muito importante, mas não é geral.*

Os fundamentos theoreticos da lei do trabalho maximo são os seguintes.

Sendo a afinidade uma força de attracção inherente aos atomos e a tonalidade thermica uma transformação de energia potencial em energia cinetica, quando os atomos se moverem no sentido das afinidades mais fortes haverá sempre uma tonalidade thermica positiva, a não ser que outros phenomenos concomitantes se opponham a isso; por outro lado, parece que a afinidade mais forte deve produzir sempre a maxima tonalidade thermica. D'onde resulta que os atomos, sujeitos unicamente ás forças proprias, produzirão sempre a combinação em que se desenvolver maior quantidade de calor.

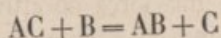
Ora demonstra-se que as reacções chemicas são possiveis tanto no sentido das afinidades mais fortes como no das menos fortes, e que, se, em regra, o maximo desenvolvimento calorifico corresponde ás reacções effectuadas no sentido das afinidades mais fortes, theoreticamente não é forçoso que assim succeda, e nem sempre isso se observa na pratica.

Designemos, com effeito, por AB um corpo composto de dois atomos monovalentes A e B, e seja C um terceiro atomo da mesma especie.

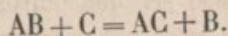
Como os átomos de um corpo se acham animados de um movimento vibratório continuo, pode succeder que, na occasião em que os átomos A e B se acham á distancia maxima um do outro, o átomo C, animado de grande velocidade, choque o átomo A e o expulse da esphera de attracção de B, formando-se uma molecula AC.

Concebe-se assim que, embora a afinidade de A para C seja menor do que a de A para B, se possa formar o composto AC. A força viva do movimento de C supprime a menor afinidade d'este átomo para A; a temperatura será menor do que na formação de AB, mas a reacção é possível.

Se considerarmos grande numero de átomos A, B e C, a possibilidade da formação de AC augmenta consideravelmente, e a permutação

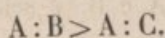


será, n'esse caso, acompanhada da sua inversa



Pode objectar-se que a primeira se dará maior numero de vezes do que a segunda, e portanto que qualquer molecula AC, que porventura se forme, se decomporá logo, formando-se o composto AB; advertiremos, porém, que a theoria nos apresenta grande numero de hypotheses em que pode dar-se o contrario.

Imaginemos, por exemplo, que A só pode combinar-se com B quando o choque entre ambos se dá em certa posição, ao passo que a combinação AC é sempre possível, qualquer que seja a posição em que o choque se dê; a frequencia com que se formarão moleculas AC será maior do que a da formação de moleculas AB, apesar de haver entre as afinidades a relação



Este caso pode apresentar-se designadamente, quando B for um radical composto.

Como acabamos de vêr, a theoria indica a existencia de reacções inversas concomitantes; dando-se uma d'ellas com desenvolvimento de calor, a sua inversa effectuar-se-ha com absorpção.

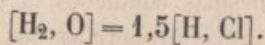
Temos demonstrado theoreticamente, no que precede, que as reacções chemicas podem não se dar exclusivamente no sentido das affinidades mais fortes.

Resta provar que o maximo desenvolvimento calorifico não corresponde sempre ás affinidades mais fortes. Para o fazermos, lançaremos mão dos resultados da experiencia.

Ordenando os acidos segundo os valores decrescentes dos seus calores de neutralisação pela soda (pag. 36 e seguintes), vê-se que aquelles cuja affinidade para a soda é maior, não são os primeiros termos da serie.

Por exemplo, a tonalidade thermica da neutralisação dos acidos azotico e chlorhydrico é proximamente igual a $\frac{4}{5}$ da do acido fluorhydrico; e os primeiros são acidos energicos ao passo que o ultimo é um acido fraco.

Outro exemplo bem frisante é-nos fornecido pelo modo como se comporta uma mistura de oxygenio, chloro e hydrogenio, submettida á acção da faisca electrica; se a quantidade de chloro é sufficiente para se apoderar de todo o hydrogenio, forma-se apenas acido chlorhydrico e nem sequer vestigios de agua, apesar de ser



Muitas reacções chemicas perfeitamente analogas produzem-se umas com tonalidades thermicas positivas, outras com tonalidades thermicas negativas.

Assim, neutralizando uma base pelo acido sulfurico, deixando voltar a temperatura ao seu estado inicial e addicionando acido chlorhydrico, observa-se uma tonalidade thermica negativa; se, porém, procedermos de modo inverso, isto é, se neutralisarmos a base pelo acido chlorhydrico, e addicionarmos em seguida acido sulfurico, produz-se um desenvolvimento de calor consideravel. Em qualquer dos casos os productos da reacção são os mesmos, e todavia no primeiro ha uma absorpção de calor ao passo que no segundo se observa um desenvolvimento.

Examinemos agora a lei do trabalho maximo no campo da experiencia.

É facto bem conhecido que muitas reacções chimicas produzem uma absorpção de calor importante. Estas reacções, de tonalidade thermica negativa, são muito frequentes a temperaturas elevadas; e n'estas circumstancias a sua existencia explica-se pela acção do calor, que fornece a energia cinetica necessaria para a transformação chimica.

Muitas d'estas reacções, porém, effectuam-se á temperatura ordinaria. Para conciliar este facto com a lei do trabalho maximo consideram-nas alguns chimicos como phenomenos anormaes, o que é pelo menos inconsequente e arbitrario.

Além d'isto, a existencia de reacções reversiveis mostra, com toda a evidencia, que as permutações chimicas se não effectuam sómente no sentido do maximo desenvolvimento calorifico, e constitue um poderoso argumento contra a lei do trabalho maximo; com effeito, muitas vezes as duas reacções dão-se ao lado uma da outra, nas mesmas condições, á mesma temperatura; uma pequena alteração nas proporções dos corpos em presença é, em alguns casos, o sufficiente para mudar o sentido da reacção e portanto o signal da tonalidade thermica.

Julgamos desnecessario alargarmo-nos mais em considerações d'esta ordem, pois que os factos já apresentados são, a nosso vêr,

sufficientes para demonstrarem que a lei do trabalho maximo não tem uma applicação geral, como querem alguns chimicos, entre os quaes Berthelot se torna saliente.

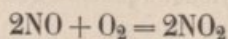
Não devemos, porém, tocar os extremos. Apesar de a lei do trabalho maximo admittir um numero relativamente grande de excepções, não julgamos isso motivo para a banirmos por completo do dominio da thermochemica, reputando-a absolutamente inexacta e inutil.

A lei do trabalho maximo é, em muitos casos, um poderoso auxiliar, de que não devemos prescindir.

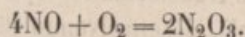
Nas combinações directas, em grande numero de decomposições, simples e duplas, de transformações isomericas, de substituições, etc., indica ella, com todo o rigor, o modo como se comportam os corpos em presença.

Citaremos alguns exemplos.

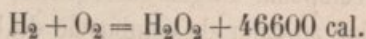
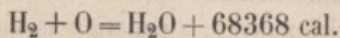
O bioxydo de azote, em presença de um excesso de oxygenio, produz o peroxydo NO_2 ; e, com effeito, na reacção



origina-se um desenvolvimento de calor superior ao que acompanha a outra reacção possivel



O oxygenio, combinando-se com o hydrogenio, forma a agua e não a agua oxygenada; as duas reacções são expressas pelas equações thermochemicas

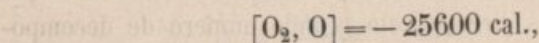


Os compostos, cujo calor de formação é negativo, tendem de ordinario a decompor-se espontaneamente nos seus elementos; assim succede, por exemplo, com os oxydos de chloro, que são explosivos energeticos.

Todo o corpo, cuja decomposição é acompanhada de um desenvolvimento calorifico consideravel, tende egualmente a decompor-se espontaneamente.

É o que se dá com o bioxydo de baryo hydratado $BaO_2 \cdot 7H_2O$, que na sua decomposição desenvolve 9500 calorías.

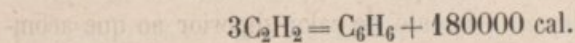
O ozone, cuja formação exige 25600 calorías



decompõe-se tambem de modo identico.

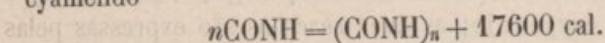
A experiencia mostra que, quando a transformação de um corpo n'um seu isomero é acompanhada de uma tonalidade thermica positiva consideravel, essa transformação se executa facilmente.

É assim que a acetylena, aquecida ao rubro sombrio, se transforma em benzina:



O chloral ordinario transforma-se espontaneamente em chloral insolavel (metachloral), desenvolvendo 8900 calorías.

Pelo mesmo processo, o acido cyanico passa ao estado de cyamelido



A lei do trabalho maximo applica-se egualmente á decomposição da agua pelos metaes; a experiencia mostra que os unicos metaes que decompõem a agua são aquelles cujo calor de oxydção é superior ao calor de combustão do hydrogenio,

A deslocação do hydrogenio dos acidos e outros compostos pelos metaes segue a regra precedente, e é geralmente acompanhada de uma tonalidade thermica positiva consideravel.

Com as soluções metallicas salinas dá-se outro tanto; o metal, cujo calor de solução é menor, é separado e precipitado por qualquer outro, cuja solução seja acompanhada de uma tonalidade thermica superior.

A combinação de um metal com o chloro produz uma tonalidade thermica maior do que a da combinação do mesmo metal com o bromo, a qual, pela sua parte, é superior á que se refere ao iodo; d'onde provém que o chloro expulsa o bromo e o iodo dos seus compostos, e o bromo substitue-se ao iodo nas combinações d'este metalloide.

As leis de Berthollet, que regulam as reacções dos acidos e das bases sobre os saes e dos saes uns sobre outros, são um caso particular do principio do trabalho maximo, e só se realisam dentro dos seus limites.

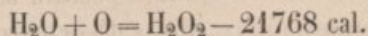
Os casos que acabamos de mencionar bastam para mostrar a importancia da lei do trabalho maximo; se o seu valor é inferior ao que lhe assignam muitos chimicos e principalmente Berthelot, não é todavia para desprezar-se uma lei que regula numerosos phenomenos chimicos e por intermedio da qual podemos em grande numero de casos prever com a maxima segurança qual a reacção que se dará entre determinados corpos.

Mas ha ainda mais.

A lei do trabalho maximo indica-nos o meio de obtermos indirectamente muitos compostos, que sé não produzem directamente, porque a sua formação é acompanhada de uma absorpção de calor.

O processo geral a seguir é obter simultaneamente um outro corpo, cuja formação desenvolva uma quantidade de calor superior ao que é absorvido na producção do corpo procurado.

Um exemplo. A formação da agua oxygenada, a partir da agua, é acompanhada de uma absorpção de 21800 calorías:



Assim, esta combinação não tem logar directamente.

Para obter a agua oxygenada combina-se a baryta anhydra com o oxygenio, o que desenvolve 41800 calorías; depois trata-se o bioxydo de baryo pelo acido chlorhydrico diluido, o que dá logar á formação do chloreto de baryo e de agua oxygenada, com um desenvolvimento de 22000 calorías. É a formação do chloreto de baryo que fornece a energia complementar necessaria para a producção da agua oxygenada.

Estabelecido assim o principio do trabalho maximo, torna-se indispensavel definir-lhe, com toda a clareza, o seu sentido de baixo do ponto de vista da *necessidade das reacções*.

As reacções, que são acompanhadas de um desenvolvimento de calor, não se produzem *espontanea e necessariamente*; o oxygenio e o hydrogenio podem estar misturados durante muitos annos sem actuarem um sobre o outro. É necessario *provocar a combinação* por uma especie de *trabalho preliminar*, como o aquecimento em massa dos dois gazes, a acção de uma faisca electrica ou da esponja de platina, etc.

Compreende-se, além d'isso, que o *trabalho preliminar*, que determina as reacções, dependa das circumstancias e dos agentes especiaes de cada reacção.

A necessidade d'um trabalho preliminar explica o papel do tempo nos phenomenos chimicos. Na verdade, se algumas reacções, taes como a combinação do oxygenio com o hydrogenio, se executam instantaneamente desde que são provocadas, na maior parte dos casos a reacção chimica executa-se durante um intervallo de tempo que pode variar entre limites muito afasta-

dos; algumas reacções duram apenas alguns segundos, e outras levam mezes.

As mais das vezes as reacções químicas são acompanhadas ou precedidas de phenomenos physicos diversos, taes como mudanças do estado de aggregação, variações de volume, etc.

Muitas reacções químicas são seguidas de *acções consecutivas* de ordem química. Assim succede, em certos casos, que os primeiros productos de uma reacção não subsistem á temperatura da experiencia ou nas condições em que se operou; d'ahi vem a decomposição total ou parcial immediata, que pode originar uma absorpção de calor importante.

Assim, em quasi todos os phenomenos químicos se manifestam acções extranhas já de ordem physica, já de ordem química.

D'aqui se deduz a significação que se deve dar á lei do trabalho maximo, considerado sob o ponto de vista da necessidade das reacções:

Toda a reacção química, susceptivel de ser realisada sem o concurso de um trabalho preliminar e sem a intervenção de uma energia extranha, produz-se necessariamente, se desenvolve calor.

Esta proposição, conhecida debaixo do nome de *theorem da necessidade das reacções*, é muito geral e applica-se a um grande numero de phenomenos.

CAPITULO VI

Causas que produzem as manifestações thermicas das reacções chímicas. — Trabalho exterior. — Estado molecular. — Alteração no numero de moleculas. — Attractão reciproca das moleculas. — Attractão reciproca dos atomos.

CAUSAS QUE PRODUZEM AS MANIFESTAÇÕES THERMICAS DAS REACÇÕES CHÍMICAS. — Dissemos no capitulo anterior que os desenvolvimentos e as absorpções de calor, que acompanham as reacções chímicas, são devidos a movimentos das moleculas e dos atomos dos corpos reagentes.

Ora diversas são as causas que podem produzir ou alterar esses movimentos. A addição ou subtracção de um *trabalho exterior* ao *trabalho chímico*, a mudança do *estado molecular* dos corpos, uma alteração no *numero de moleculas* que entram e sahem das reacções, as *forças de attractão* que se exercem *entre as moleculas*, e, emfim, a *attractão reciproca dos atomos* são outras tantas causas, que influem no estado de movimento dos atomos e das moleculas, originando phenomenos caloríficos diversos.

Examinemos separadamente cada uma d'estas causas.

TRABALHO EXTERIOR. — A influencia do trabalho exterior sobre as manifestações thermicas das reacções resume-se na seguinte

lei theorica, que não carece de justificação: *quando a um systema de corpos em reacção se ajuncta ou tira qualquer quantidade de trabalho mecanico, a quantidade de calor, desenvolvido ou absorvido durante a reacção, é augmentada ou diminuida de uma quantidade equivalente ao trabalho addicionado ou subtrahido.*

Esta lei foi plenamente confirmada por Favre e Silbermann ¹⁾, que, n'esse intuito, fizeram numerosas experiencias.

ESTADO MOLECULAR.—Debaixo d'este titulo temos a considerar a influencia do *estado de desagregação* e a da *temperatura*.

Entende-se por *desagregação* de um corpo a disposição das suas particulas no espaço; representa o excesso da força viva dos movimentos moleculares e atomicos sobre as forças de cohesão, que unem entre si as particulas dos corpos (CLAUSIUS).

A desagregação é maxima nos gazes e minima nos solidos.

Quando a desagregação de um corpo diminue, produz-se uma transformação de energia potencial em energia cinetica, que se manifesta debaixo da forma de calor; e reciprocamente o calor, actuando sobre os corpos, converte-se em trabalho mecanico e dá origem a um augmento da desagregação.

A temperatura dos corpos é, como já sabemos, a força viva media dos movimentos moleculares.

Isto posto, sejam *a*, *b*, *c* e *d* quatro corpos, que entram n'uma reacção chimica

$$a + b = c + d$$

e seja

$$E = E' - E''$$

a *diferença de energia* entre o primeiro e o segundo membro da equação anterior, isto é, a tonalidade thermica que se observa

¹⁾ *Ann. de Phys. et Ch.* serie 3, tom. 34, 1852, pag. 359.

na permutação dos corpos $a + b$ em $c + d$. É evidente que *qualquer alteração no estado molecular, isto é, na desagregação ou na temperatura dos corpos (a e b) que entram na reacção, se manifesta por igual na tonalidade thermica E da reacção.*

Vejamos agora separadamente a influencia especial que a desagregação e a temperatura exercem nas tonalidades thermicas das reacções.

Tractaremos em primeiro lugar da desagregação.

A experiencia mostra que ella é um factor de grande importancia nas manifestações calorificas que acompanham os phenomenos chimicos.

Assim, a tonalidade thermica da formação da agua, partindo de uma mistura de oxygenio e hydrogenio a 100° , é diversa conforme a agua se obtem no estado liquido ou gazoso; a differença entre as quantidades de calor desenvolvido nos dois casos é precisamente igual á quantidade de calor necessario para transformar o vapor da agua a 100° em agua liquida á mesma temperatura.

A transformação do enxofre, crystallizado no systema monoclinico, em octaedros orthorhombicos effectua-se com desenvolvimento de calor, o que provém de o estado de desagregação dos crystaes monoclinicos de enxofre ser superior ao dos crystaes orthorhombicos; isto mesmo é confirmado pela differença entre os *calores de combustão* do enxofre, conforme os crystaes d'este corpo, que se combinam com o oxygenio, pertencem ao systema monoclinico ou ao systema orthorhombico.

No primeiro caso o calor de combustão é

$$[S_m, O_2] = 73300 \text{ cal.},$$

ao passo que no segundo é apenas de 71000 calorias

$$[S_o, O_2] = 71000 \text{ cal.}$$

O grau de rarefacção dos gazes influe egualmente nos phenomenos thermicos que acompanham as reacções entre os corpos no estado gazoso, por quanto a desaggregação de um gaz é tanto maior, quanto mais rarefeito elle se acha.

Como se vê, é summamente importante conhecer a differença de energia que existe entre dois estados de desaggregação diversos do mesmo corpo.

Isto consegue-se por processos indirectos, porque os methodos directos são de difficil applicação.

Desejando, por exemplo, conhecer a differença de energia que existe entre o phosphoro crystallisado e o phosphoro amorpho, determinam-se os calores de formação do pentachloreto de phosphoro, obtido partindo do phosphoro ordinario e do phosphoro amorpho.

No primeiro caso obtem-se o valor:

$$[P_o, Cl_5] = 104900 \text{ cal.}$$

e no segundo um numero muito menor:

$$[P_a, Cl_5] = 85700 \text{ cal.};$$

d'onde se conclue que o phosphoro amorpho contém em energia o equivalente a $104900 - 85700 = 19200$ calorias a mais do que o phosphoro ordinario.

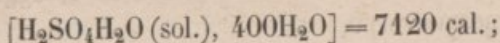
O spatho calcareo, tractado pelo acido chlorhydrico diluido, desenvolve, por cada 100 partes em peso, 4632 calorias ao passo que a aragonite, submettida á acção do mesmo reagente e nas mesmas condições, desenvolve uma quantidade de calor maior e igual a 5952 calorias. Esta contém, pois, a mais a energia correspondente a 1320 calorias.

Supponhamos, por ultimo, que necessitavamos de conhecer a differença de energia calorifica existente entre um corpo no estado

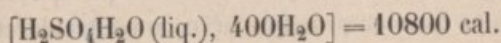
solido, e no estado liquido, ou, por outras palavras, o calor de fusão de um corpo.

Seja, por exemplo, o acido tetrahydroxylsulfurico.

Este acido dissolve-se em 400 partes de agua; quando empregado no estado solido, o seu calor de solução é de 7120 calorias:



empregando-se no estado liquido, o calor de solução é mais consideravel:



Portanto o calor de fusão do acido sulfurico dihydratado é

$$7120 \text{ cal.} - 10800 \text{ cal.} = -3680 \text{ cal.}$$

Vejamos agora a influencia da temperatura.

Seja E'_T a quantidade de energia que contém os corpos, que entram n'uma reacção, á temperatura T° , e seja E''_T a energia do systema de corpos resultante, á mesma temperatura. Designemos por E'_t e E''_t as energias dos systemas inicial e final a uma temperatura diferente t° ; as equações

$$Q_T = E'_T - E''_T$$

$$Q_t = E'_t - E''_t$$

exprimem as quantidades de energia adquirida ou perdida pelos systemas de corpos durante a transformação, as quaes se manifestam na reacção ordinariamente debaixo da forma de calor.

Sejam

$$U = E'_t - E'_T$$

$$V = E''_t - E''_T$$

*

as quantidades de calor necessario para elevar a temperatura dos systemas inicial e final do corpo de t° a T° .

Teremos evidentemente

$$Q_T = Q_i + U - V \dots \dots \dots (4).$$

Tal é a equação que exprime a influencia da temperatura sobre as tonalidades thermicas das reacções; já d'ella fizemos uso, por differentes vezes, no decurso d'este trabalho.

Para terminar este assumpto vamos applical-a á resolução do problema seguinte:

Conhecido o calor de formação da agua á temperatura ordinaria (15° C.)

$$Q_{15^\circ} = [H_2, O]_{15^\circ} = 68360 \text{ cal.}$$

determinar o seu valor á temperatura de 200° C.

Temos de calcular os valores de U e de V.

1.º — Calculo de U

Calor especifico do hydrogenio.....	= 3,409	
Varição de temperatura.....	$T - t = 185^\circ$	
Calor correspondente a H_2	= 2.3.409.185 =	1261 cal.
Calor especifico do oxygenio.....	[= 0,2175	
Varição de temperatura.....	$T - t = 185^\circ$	
Calor correspondente a O	= 16,0.2175.185 =	650 cal.
	U =	1911 cal.

2.º — Calculo de V

Aquecimento da agua H_2O de 15° a 100°	= 18.185	= 1530 cal.
Transformação de H_2O liq. em H_2O gaz.	= 18.536,5	= 9657 cal.
Aquecimento de H_2O gaz. de 100° a 200°	= 18,0.4805.100 =	865 cal.
	V =	12052 cal.

O calor de formação da agua a 200° será pois

$$Q_{200^{\circ}} = 68360 + 1911 - 12052 = 52219 \text{ cal.}$$

ALTERAÇÃO NO NUMERO DE MOLECULAS. — A theoria cinetica dos gazes ensina que a energia do movimento calorifico de uma molecula gazosa, á *temperatura absoluta* T° , é dada pela formula approximada

$$I = 3T \text{ cal.}$$

Se o numero de moleculas que entram n'uma reacção for n e a *temperatura absoluta inicial* T , teremos

$$I_n = 3nT \text{ cal.};$$

designando por n' o numero de moleculas que sahem da reacção, e por T' a *temperatura absoluta final*, teremos egualmente

$$I_{n'} = 3n'T' \text{ cal.}$$

A differença entre estes valores mede a quantidade de calor devido á alteração Δ do numero de moleculas:

$$\Delta = I_n - I_{n'} = 3(nT - n'T') \dots \dots \dots (1).$$

Na hypothese de ser $T = T'$ teremos o valor mais simples

$$\Delta = 3(n - n')T \dots \dots \dots (2).$$

Esta equação mostra que para $n = n'$ se obtem o valor

$$\Delta = 0$$

conforme era de esperar.

No caso de ser $n > n'$ ter-se-ha

$$\Delta > 0$$

o que significa que *uma diminuição no numero de moleculas origina um desenvolvimento de calor.*

Se o numero de moleculas que sahem da reacção for superior ao das que n'ella entraram, isto é, se for $n < n'$ teremos

$$\Delta < 0;$$

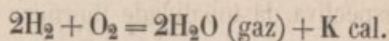
assim, *um augmento no numero de moleculas produz uma absorpção de calor.*

Em rigor estes resultados só são applicaveis ao caso dos gazes perfeitos.

Mas, como a força viva dos movimentos moleculares é proporcional á temperatura absoluta quer os gazes sejam perfeitos quer não, podemos applical-os egualmente aos casos que se observam na pratica.

Apresentamos em seguida alguns exemplos.

O oxygenio e o hydrogenio, á temperatura de 500° C., dão origem ao vapor de agua, segundo a equação



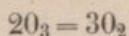
A influencia que a diminuição do numero de moleculas tem sobre o desenvolvimento calorifico, que acompanha esta transformação, é

$$\Delta = 1.3(500^\circ + 275) \text{ cal.} = 2325 \text{ cal.}$$

Á temperatura ordinaria (15°) essa influencia é apenas de 870 calorias:

$$\Delta = 1.3.290^\circ = 870 \text{ cal.}$$

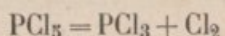
A decomposição do ozono em oxygenio



é acompanhada de uma tonalidade thermica, em que a parte devida á variação no numero de moleculas é negativa. Com effeito n'este caso é

$$\Delta = -3T.$$

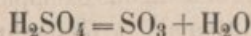
A decomposição do pentachloreto de phosphoro



produz-se com absorpção de calor; á temperatura de 200°, a parte da tonalidade thermica d'esta reacção, que é devida á mudança do numero de moleculas, é

$$\Delta = -1.3.475 = -1425 \text{ cal.}$$

A formação do anhydride sulfuroso á custa do acido sulfurico



é tambem influenciada pela variação no numero de moleculas, sendo a parte respectiva da tonalidade thermica

$$\Delta = -1860 \text{ cal.}$$

a uma temperatura de 345°.

Outro exemplo é-nos fornecido pela decomposição do peroxydo de azote N_2O_4 em duas moleculas NO_2 .

Á temperatura de decomposição, a influencia do numero de moleculas sobre o calor desenvolvido é expressa por:

$$\Delta = -1.3.335^\circ = -1005.$$

Estes valores são de grande importancia nos casos que citamos e em muitos analogos.

Os numeros, relativos a corpos dissociaveis, costumam deduzir-se para a *temperatura de decomposição* ¹⁾, como fizemos para o peroxydo de azote.

Concluiremos este assumpto com o quadro seguinte, em que se acha indicada a influencia da variação do numero de moleculas no calor desenvolvido pela combustão de uma molecula das substancias organicas n'elle indicadas.

	n	n'	$n - n'$	Δ
Hydrocarbonetos C_nH_{2n+2}	$\frac{3}{2} + \frac{3n}{2}$	$2n + 1$	$\frac{1-n}{2}$	$\frac{1-n}{2} 3T$
Hydrocarbonetos C_nH_{2n}	$1 + \frac{3n}{2}$	$2n$	$\frac{2-n}{2}$	$\frac{2-n}{2} 3T$
Hydrocarbonetos C_nH_{2n-2}	$\frac{3n}{2} - \frac{1}{2}$	$2n - 3$	$\frac{5-n}{2}$	$\frac{5-n}{2} 3T$
Alcooes } Etheres } $C_nH_{2n+2}O$	$1 + \frac{3n}{2}$	$2n + 1$	$-\frac{n}{2}$	$-\frac{n}{2} 3T$
Aldehydes } Etheres } $C_nH_{2n}O$	$\frac{1}{2} + \frac{3n}{2}$	$2n$	$\frac{1-n}{2}$	$\frac{1-n}{2} 3T$
Acidos } Etheres } $C_nH_{2n}O_2$	$\frac{3n}{2}$	$2n$	$-\frac{n}{2}$	$-\frac{n}{2} 3T$

ATTRACÇÃO RECÍPROCA DAS MOLECULAS. — As moleculas dos corpos, no seu movimento de aproximação, adquirem uma certa força viva, cujo valor, expresso em calorías, representa a quantidade de calor necessario para produzir de novo a separação das moleculas umas das outras.

Portanto a *quantidade de calor, devido á attracção das moleculas da mesma ou de diferente natureza, é egual á somma algebrica*

¹⁾ FRANKLAND. *Annalen des Chem. u. Pharm.* 124, pag. 117, 124 e 125.

das tonalidades thermicas que se manifestam na approximação e no afastamento das moleculas.

Se misturarmos, por exemplo, moleculas XX com moleculas YY, a tonalidade thermica desenvolvida é igual á somma das tonalidades thermicas devidas á approximação das moleculas XX e YY para formarem moleculas XY, diminuida da somma das tonalidades thermicas negativas que se manifestam na separação das moleculas XX e YY umas das outras.

Além d'isso a formação de moleculas XY será em geral acompanhada de uma diminuição de volume, o que influe tambem na tonalidade thermica da reacção.

O que temos dicto refere-se principalmente ao caso das combinações moleculares *em proporções variaveis*.

As combinações moleculares *em proporções certas* são verdadeiras combinações atomicas, nas quaes as moleculas originarias representam os atomos das combinações atomicas. A ellas tem pois applicação o que dissermos sobre a attracção inter-atomica.

ATTRACÇÃO RECÍPROCA DOS ATOMOS.—O desenvolvimento de calor, devido á attracção inter-atomica, é representado pela somma das forças vivas adquiridas na approximação dos atomos e exprime a quantidade de calor necessario para produzir a sua separação.

Tem-se querido ver n'este desenvolvimento calorifico uma medida immediata da força de attracção dos differentes atomos, e fazer por este meio conclusões sobre a propria attracção inter-atomica.

Infelizmente os resultados obtidos não podem merecer consideração.

De ordinario muitas são as causas que influem n'essas manifestações thermicas: as variações de volume, de temperatura e do estado molecular, o augmento ou a diminuição do numero de moleculas, a attracção inter-molecular e a pressão, são outras

tantas causas que modificam, por vezes de modo notavel, as tonalidades thermicas, e das quaes nem sempre ha meio de corrigir os resultados da experiencia.

Consideremos, porém, ainda a hypothese de os corpos reagentes serem gazes perfeitos e da egualdade entre o numero de moleculas que entram e sahem da reacção; n'este caso o desenvolvimento calorifico, á temperatura da reacção, depende apenas das attracções que se exercem entre os atomos.

Se uma molecula AA reage com outra BB formando duas 2AB, a quantidade de calor desenvolvido Q é egual ao dobro do desenvolvimento calorifico, que acompanha a formação de uma molecula AB, menos as tonalidades thermicas necessarias para a divisão das moleculas AA e BB:

$$Q = 2[A, B] - [A, A] - [B, B].$$

No caso mais geral, em que um gaz perfeito AB reage sobre outro CD, podendo A, B, C e D representar atomos elementares ou compostos, teremos do mesmo modo e nas mesmas condições:

$$Q = [A, C] + [BD] - [A, B] - [C, D]$$

Ainda pois n'estes casos, de todos os mais favoraveis, os resultados obtidos representam apenas differenças; não podem portanto, servir para medidas absolutas e muito menos para por elles se tirarem illações seguras sobre a natureza da attracção inter-atômica.

FIM

INDICE

	Pag.
PREFACIO	5
PRELIMINARES	7

CAPITULO I

Apparelhos empregados nas medições thermoquímicas. — Methodo para representar os resultados obtidos: equações thermoquímicas. — Notação de Thomsen.....	13
---	----

CAPITULO II

Calores de formação. — Sua determinação. — Influencia da temperatura. — Valores obtidos por Thomsen. — Calores de combustão. — Influencia da temperatura sobre os calores de combustão.....	19
---	----

CAPITULO III

I. Calores de neutralização dos ácidos. — Classificação thermoquímica d'estes compostos. — Calores de neutralização das bases. — Classificação thermoquímica. — Influencia da temperatura sobre os calores de neutralização. — Casos particulares de neutralização. — II. Avidéz dos ácidos.....	33
--	----

CAPITULO IV

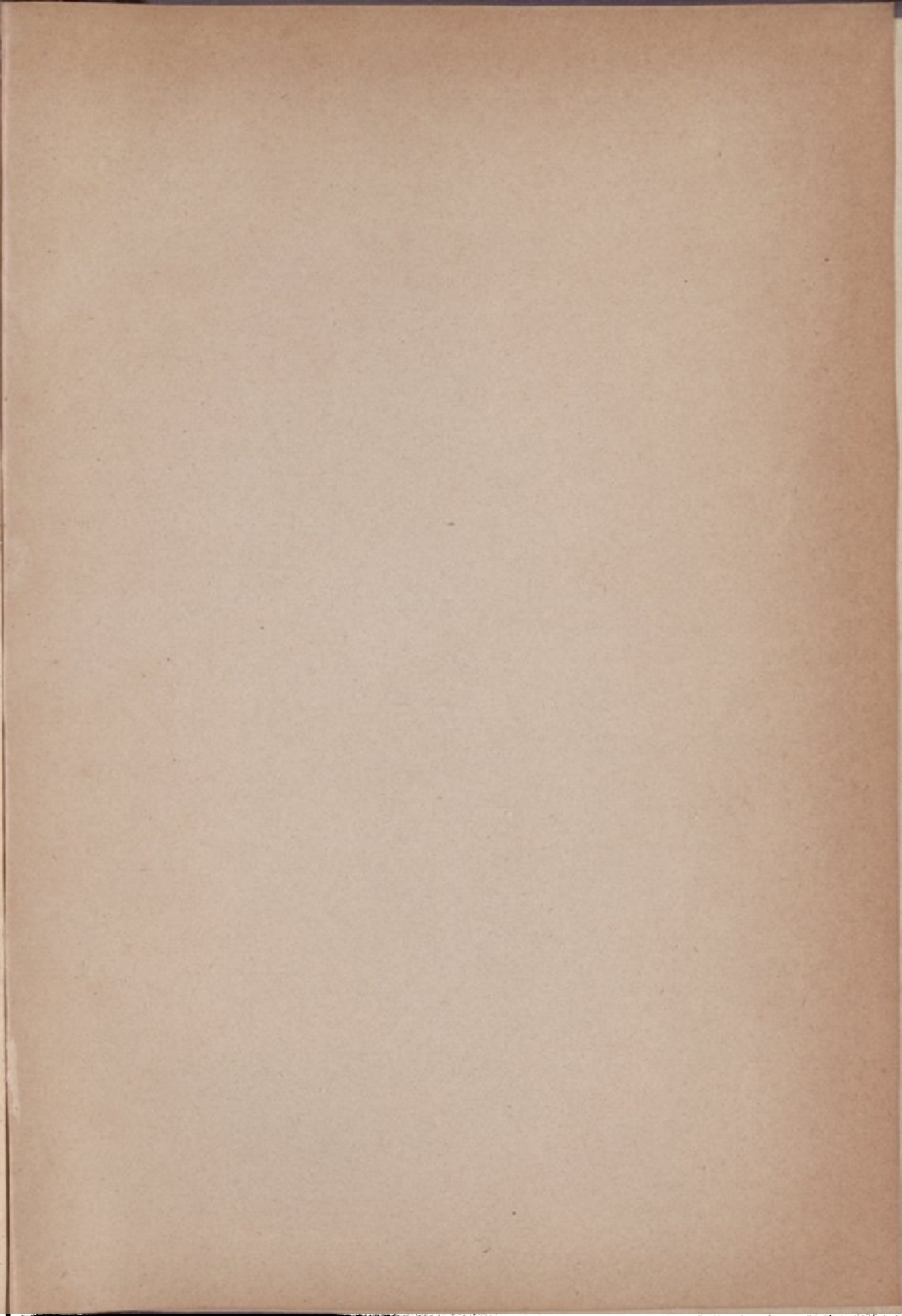
	Pag.
I. Solução e hydratação. — Solução dos gazes, dos liquidos e dos solidos. — Calores de solução. — Classificação thermochemica dos saes. — Calores de hydratação. — Classificação thermochemica dos saes, n'elles fundada. — Influencia da temperatura e das mudançãs de volume. — II. Dissociação dos gazes. — Influencia da pressão. — Tensão de dissociação. — Theoria da dissociação dos gazes. — Acções secundarias. — Dissociação de liquidos e solidos. — Sua theoria. — Densidades anormaes.....	57

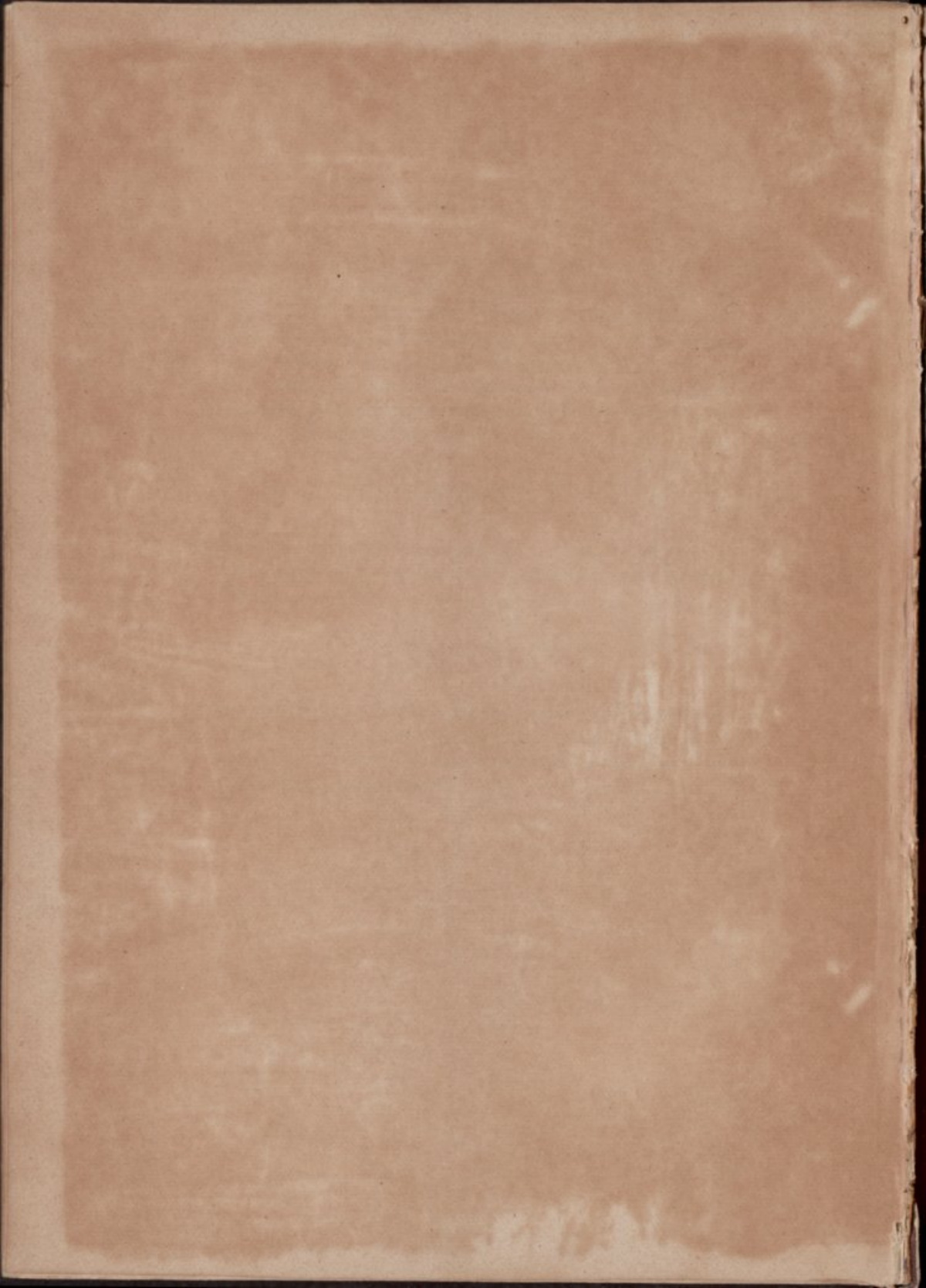
CAPITULO V

Principios fundamentaes da thermochemica. — Primeiro principio. — Segundo principio. — Lei do trabalho maximo; theorema da necessidade das reacções	97
---	----

CAPITULO VI

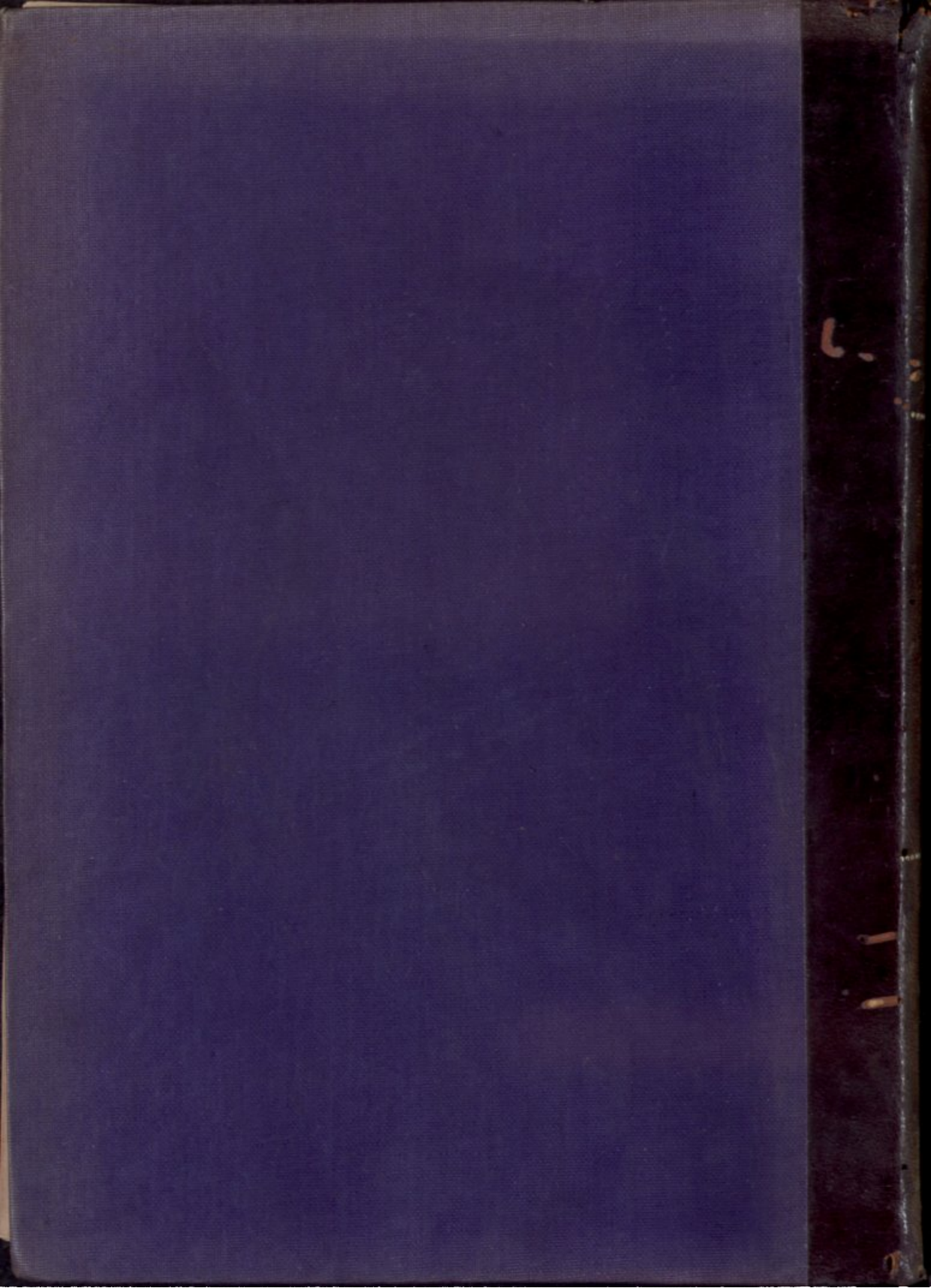
Causas que produzem as manifestações thermicas das reacções chemicas. — Trabalho exterior. — Estado molecular. — Alteração no numero de moleculas. — Attractão reciproca das moleculas. — Attractão reciproca dos atomos	111
--	-----







60984 81800



1890

8. VIRGÃO DISSERTAÇÃO

PHILOSOPHIA