

DR. MARIO BERND

Doutor em Medicina pela Faculdade de Porto Alegre.
Ex-interno de clinica medica dos Professores Annes Dias e Octavio de Souza.
Ex-interno da 14.^a Enfermaria: Pelle e Syphilis. Profrs. Dr. U. Nonohay e Dr. Ney Cabral.
Ex-Medico Chefe do Serviço Sanitario da Comp. Carbonifera, Buriá, 3.^o districto de S. Jeronymo.
Ex-Medico da Companhia de Navegação Arnt (Taquari).
Ex-Medico da Companhia de Seguros "A Equitativa". (Taquari).
Ex-Medico Chefe do Serviço de Inspeções a Estabelecimentos Industriaes da Directoria de Hygiene Municipal (Porto Alegre).
Ex-Medico Commissionado pelo Governo para attender aos flagellados da ultima cheia do rio Guaiba (Porto Alegre).
Ex-Membro do 9.^o Congresso Medico Brasileiro, reunido em Porto Alegre (1926)
Ex-Director Interino da Directoria de Hygiene Municipal (Porto Alegre).
Ex-Medico Commissionado pelo Governo para debellar a epidemia de dysenteria bacillar que estalou em Marques de Souza, 5.^o districto de Lageado (Fevereiro 1929).
Ex-Director do Consultorio de Cirurgia de Homens da Santa Casa de Misericordia de Porto Alegre.
Ex-Medico Commissionado pelo Governo para inspecionar o saladeiro Santa Teresinha de Cruz Alta (Maio, 1929).
Medico Interno da Beneficencia Portuguesa (Porto Alegre)
Medico da Saúde Publica do Estado do Rio Grande do Sul.
Ex-Secretario Interino da Sociedade de Medicina de Porto Alegre (1927).
Medico Adjunto da Maternidade da Santa Casa de Misericordia de Porto Alegre.
Preparador da Cadeira de Chimica Geral e Mineral da Faculdade de Medicina (1929).

OS TRES PRINCIPIOS DE THERMO CHIMICA DE BERTHELOT

(ESTUDO CRITICO)

THESE

PARA CONCURSO DE LIVRE DOCENCIA Á CADEIRA
DE

CHIMICA GERAL E MINERAL

FACULDADE DE MEDICINA DE PORTO ALEGRE

1929

OFICINAS GRAFICAS DA LIVRARIA DO GLOBO
BARCELLOS, BERTASO & CIA. • PORTO ALEGRE
• FILIAES : SANTA MARIA E PELOTAS •



Bib. Fac. Med. UFRGS

T-0153

Os tres principios de termo qu

TRABALHOS DO AUCTOR:

- 1) **METABOLISMO DO CALCIO E DA CREATININA.**
These de doutoramento com estudo experimental
 - I Sobre o possivel papel antidotico do calcio para a estrychnina por occasião da administração do carvão animal. (Instituto Anatomico da Faculdade de Medicina).
 - II Sobre a accção descalcificante do acido oxalico e tetanizante da uréa, creatinina e triphenylguanidina. (Instituto Anatomico).
 - III Sobre a capacidade que têm os raios actinicos de tornar a terebinthina pyogenica. (Gabinete electrotherapico proprio).
 - IV Sobre a taxa normal e pathologica da creatinina e calcio no liquido cephaloracheano. (Hospital S. Pedro, Instituto Oswaldo Cruz).

- 2) **SEMELHANÇA EXISTENTE ENTRE O SANGUE HUMANO E O DOS SIMIOS ANTHROPOMORPHICOS.**
(Estudo critico desse argumento evolucionista).
Publicado em a **BRÓTERIA**, Revista de Sciencias Naturaes. Lisboa, 1929.

- 3) **COLITES BACILLARES.** Conferencia lida num symposio da Sociedade de Medicina de Porto Alegre, em 1927, publicada em **Sciencia Medica**, 1929. Rio.

- 4) **EPIDEMIA DE DYSENTERIA BACILLAR EM MARQUES DE SOUZA**, 5.º districto de Lageado, Prophylaxia e estudo epidemiologico, publicados na **Revista Medica do R. G. S.** 1929.

- 5) **HYGIENE MODERNA DOS MATADOUROS E XARQUEADAS** (Conferencia realizada no Theatro Ideal de Cruz Alta em 29. V. 29, profusamente distribuida em separata no interior do Municipio, pelo jornal local "O Cruzaltense.")

....μάλα γὰρ φιλοσόφου τοῦτο τὸ
πάθος τὸ θαυμάζειν· οὐ γὰρ ἄλλη ἀρ-
χή φιλοσοφίας ἢ αὕτη.

... o admirar-se, é, pois, característica essencial do pesquisador, do "amante da sabedoria", do filósofo. Nem outro poderia ser na verdade, o princípio mesmo da pesquisa das coisas pelas causas últimas, do amor pelo saber, da filosofia.

Platão, Theaet., pg. 155.

A philosophia de uma sciencia não estuda pois directamente o objecto desta sciencia (seria fazer duplo emprego com esta), sinão esta sciencia mesma. Isto é, deve estudar seus processos, seus principios, suas noções fundamentaes, as relações das diversas partes entre si, seus limites, seus pontos de contacto com as leis affins e suas generalizações mais elevadas que a unem directamente á philosophia propriamente dicta; póde tambem definir-se dizendo que é a *sciencia desta sciencia*; ou tambem que é a sciencia desta parte da philosophia que confina com ella.

LAHR: Traité de Philosophie

Paris, 1925.

Un fait est toujours une synthèse d'éléments plus ou moins nombreux. Par abstraction ou par ignorance de l'existence d'une partie de ces éléments on néglige ceux qui paraissent accessoires.

Gustavo Le Bon

Deixo nesta pagina expressa a minha gratidão por me haverem subsidiado com bibliographia e informações preciosas, ás seguintes pessoas:

Dr. P. Honert, professor de physico-chimica na Universidade de Valkenburg, Hollanda.

Professor Bernardo Geisel do Instituto de Chimica Industrial desta Cidade.

Dr. Darcy Avila, director desse mesmo Instituto.

Dr. Yonossuque Nemoto, director do Laboratorio de Chimica da Directoria de Hygiene do Estado.

Dr. José Baptista Pereira, engenheiro civil.

Professor Dr. Ney da Costa Cabral.

MARCELLINO PEDRO EUGENIO BERTHELOT

(Dados biographicos)

Nasceu em Paris a 25 de Outubro de 1827, tendo fallecido nessa mesma cidade a 18. III. 1907. Era filho de medico. Matriculou-se no Lyceu Henrique IV, donde safu em 1846 com o premio de honra em philosophia. Foi alumno de Régnault e Balard, mantendo-se como ajudante deste ultimo no Collegio de França, desde 1851.

1854 — Doutor em Sciencias.

1859 — Professor de Chimica na Esc. Sup. de Pharmacia.

1861 — Premio de Jecker por investigações s. a synthese organica.

1863 — Membro da Academia de Medicina de Paris.

1864 — Cathedratico de Chim. Organica no Coll. de França.

1865 — Membro da Academia de Sciencias de Paris.

1869 — Membro da Academia de Sciencias de Baviéra.

1870 — Presidente do "Comité" Scienfitico: Defêsa de Paris.

1876 — Inspector Geral de Ensino Superior.

1881 — Senador vitalicio.

1886-87 — Ministro Instrucção Publica, Gabinete Goblet.

1894 — Membro Honorario da Sociedade Germanica de Chimica.

1895-6 — Ministro das Relações Exteriores.

1901 — Immortal.

1902 — Jubileu cincoentenario. Medalha commemorativa.

1903 — Membro Honorario de todas as Academias de Sciencias do mundo.

1904 — Premio Dawys-Copley pela Royal British Society.

1907 — Lucto nacional. Pantheão.



A' GUISA DE INTROITO

Não tenho a pretensão, nem me cabe a mim discutir agora si tem razão Pecegueiro do Amaral, ao propor ao Governo a criação, annexo á Faculdade de Medicina do Rio de Janeiro, de um curso em que se leccionasse a cadeira de chimica inorganica e geral, ora professada nesse estabelecimento de ensino. Nem me cumpre, outrosim, expor a excellencia do criterio seguido, neste particular, pela França, Allemanha, America do Norte, Argentina ou Uruguay.

E' de interesse, no entanto, algo considerar sobre a posição da chimica em face da mathematica, da physica e da biologia, descortinando-lhe as correlações modernas de par com o incontento de certas tendencias actuaes.

De maneira geral manifesta-se hoje em todas as sciencias naturaes pendor gradativamente augmentado no desentranhamento dos fundamentos philosophicos proprios. Em intima relação com elle avulta o pretender-se grande clareza nos methodos de investigação empregados, o analysar-lhe o alcance e, antes do mais, a justificação de seu emprego em cada caso particular. (Abderhalden).

E' quasi inconcebivel por outro lado conseguir-se a comprehensão de processo physicochimico sem possuir conhecimentos pelo menos preliminares de calculo infinitesimal, accrescendo que determinados capitulos das sciencias naturaes como a thermodynamica e a cinetica,

baixariam ao nível de tratados de vulgarização, si se prescindisse do emprego das mathematicas, embora lançando mão da analyse elementar. (Calpe). A physica e a chimica são abstracções de uma só sciencia. Na realidade uma e outra estão intimamente ligadas entre si, de tal forma que grande numero de phenomenos não podem explicar-se de modo puramente physico ou meramente chimico, exigindo pelo contrario methodos scientificos que constituem ponto intermediario entre ambas e que se chamam physicochimicos. (Eichwald.)

E' notavel que mesmo considerando apenas sob o prisma da historia, a biologia de um lado e a physica e a chimica por outro, têm de mutuamente agradecer-se pelos bons officios prestados.

Tirou a biologia grande proveito dessas sciencias e reciprocamente tanto a physica como a chimica descobriram novos phenomenos, devido a ter **de embrenhar-se em questões biologicas**. Basta lembrar o descobrimento da electricidade galvanica e no campo da chimica as reacções catalyticas.

A' medida, outrosim, que se estende o emprego dos methodos physicos na physiologia, é preciso fazer uso parallelo quasi dos mathematicos.

Pode-se dizer com certeza, nunca ter sido um problema tão bem solucionado, como quando o resultado foi obtido por processo mathematico. (Eichwald).

Como tenho de analysar os principios de Berthelot, á luz da thermodynamica, resaltarei as vantagens deste methodo investigador sobre o atomistico.

— No processo thermodynamico, antes de tudo, prescinde-se, deixam-se de margem os atomos. Parte-se de pequeno numero de principios geraes, cujo valor se dilata a todos os processos naturaes.

Applicando-se os principios de Roberto Mayer, Carnot e Nernst aos differentes problemas particulares,

chega-se a descobrir leis que dizem respeito a grandes grupos de phenomenos.

Encerra o methodo thermodynamico sobre o atomistico, a immensa vantagem de estar livre de hypotheses e dar grau de certeza a seus resultados que parece impossivel ultrapassar no campo das sciencias naturaes.

Em especial a thermochimica e a electrochimica devem importantes progressos á thermodynamica.

Para obter esta primazia, urgiu á thermodynamica renunciar ao character intuitivo proprio da atomistica (Eichwald).

As consequencias dos principios energeticos deduzem-se destes, por meio de raciocinios mathematicos, chegando-se deste modo a formular leis, cuja exactidão está fóra de duvida, mas de hermeneutica ardua, sendo ás vezes completamente inextricaveis.

Proporciona em compensação a atomistica imagens mais claras e intuitivas dos phenomenos.

Corre-se, entretanto, de modo pertinaz, o grande perigo de menosprezar factos valiosos ou de pôr em jogo forças que na realidade não têm nenhuma influencia sobre o phenomeno "sub júdice".

RAZÕES DA ESCOLHA DO THEMA

Desde que Einstein com os lampejos de seu genio conseguiu preencher os abysmos hiantes que separavam a physica da mathematica, muitissimos outros problemas, quaes trefegos gnomos, saltitaram no palco da sciencia, á espera de solução.

E' o que diz pouco mais ou menos Costelfranchi na sua "Fisica Atomica" pg. 583, (1929):

“Da parecchi anni si susseguono gli sforzi per superare il punto morto creato dai quanti di luce; ed é soprattutto per esso che tanto si é parlato di crisi. Ora, sembra superata, ma il **PRINCIPIO DI CAUSALITÀ CHE RITENEVASI STESSE A BASE INAMOVIBILE DELLA NOSTRA SCIENZA CROLLA NELLA FISICA ATOMICA**; la Natura ne’ suoi processi elementari non si lascerebbe piú seguire coi consueti concetti di determinismo presi della meccanica macroscopica, e l’uomo non vi trova piú che la legge del caso...”

Vê-se, pois, que difficil seria elegeo assumpto novo para estudo com o intuito de revolvê-lo de “fond en comble” dentro da chimica geral. Dependendo tudo em suas ultimas razões do ainda insolúvel e movediço problema da constituição atomica, a base para pesquisa, fôsse qual fôsse, não era de molde a facultar ou a que se aguardasse o descobrimento da polvora...

Causou-me especie no entanto o modo tão differente de Hollemann tratar os principios de Berthelot. Differente digo-o com relação ao que se continha nos livros até então manejados e vistos.

Nelles, taes assertos desfructam de fóros de cidade, valem como gemma da mais pura agua, como ouro do mais rico filão, do mais terso veio.

Percebi logo quão distanciados estavam estes da verdade e porisso comecei a consultar outros auctores a falar com pessôas idoneas, a dirigir cartas a profissionaes competentes no assumpto no estrangeiro. Entre ellas trago o original e a traducção de uma carta enviada pelo Dr. Honert da Universidade de Valkenburg, Hollanda. Este Dr. Honert trabalha com o celebre chimico Wulf que é consultado por Nernst e com este collaborou na fabricação de explosivos durante a grande guerra (1914 — 1918).

C O P I A

Universität
Valkenburg (Limb.) Holland
Telegramm. — Adresse:
Valkenburg bij Maastricht
Fernsprecher 35

Valkenburg, den 27. Februar 1929.

Hochwürdiger, Herrn Dr. Dr. Bernd!

Gern stehe ich zu Ihren Diensten, soweit ich das kann. Was nun Ihre Fragen angeht, so kann Ihnen vielleicht in Folgendes dienen: Sie wollen gern noch andere Werke über Thermochemie, als Sie bereits haben, angegeben haben.

Das muss ich Ihnen sagen, mit Nernst und v. Hoff haben Sie nicht nur die besten sondern auch die abschliessenden deutschen Werke; denn das Gebiet der Thermochemie ist seit mehr als 15 Jahren ein abgeschlossenes Gebiet. Es ist ein erforschtes Gebiet und hat für unsere wissenschaftliche Kenntnis der Körperwelt nicht das ergeben, was man von ihm erwartete. Die Theorie mit ihren Anwendungen und neueren Zahlenmaterial finden Sie in den Werken der physikalischen Chemie, wie z. B. P. Euken, Grundriss der physikalischen Chemie. Die Frage der Affinitäten hat nacher bis zu einem gewissen Grad das Wernersche Prinzip der Koordinationszahl gefördert.

Doch sowohl Thermochemie wie Koordinationszahl bleiben and der Oberfläche; die Lösung aller dieser Fragen kommt von den Elektronen, darum gehört diesen auch die Zukunft. Deshalb wird auch auf diesem Gebiet fieberhaft gearbeitet und Gott sei Dank kann man segnen mit grossem Erfolg.

Herzliche Grüsse.

(Assignado) Ew. Hochwürden
A. Honert

(TRADUÇÃO)

Universidade
de
Valkenburg (Limb.)
Hollanda.

Valkenburg, 27.2.29

Dignissimo Sr. Dr. Bernd!

Tenho o prazer de declarar-me a sua disposição, na medida do possível.

Quanto ás perguntas respondo a seguir: Deseja outras obras sobre thermochimica além das que já possui. Devo affirmar-lhe que as obras de Nernst e v. Hoff não sómente constituem as melhores obras allemãs, como ainda, são exaurientes, pois a thermochimica, ha mais de 15 annos constitue capitulo fechado e pacifico. Foi revolvido de "fond en comble" não tendo produzido para os nossos conhecimentos scientificos do mundo material o que dele se esperava.

Encontrará a theoria e suas applicações com os dados numericos modernos, nas obras de physicochimica, como p. ex. P. Euken, esboço dessa sciencia.

A questão das affinidades, auxiliou até certo ponto o principio de Wérner sobre o numero de coordenação.

Não obstante, tanto a thermochimica como o numero de coordenação permanecem á superficie; a solução de todas essas perguntas reside nos electrões, pertencendo o futuro aos mesmos.

Por isto se trabalha febrilmente nesse campo e, podendo graças a Deus, dizer-se, com grande successo.

Saudações cordeaes.

A. Honert

O que conclui da sondagem toda foi que o assumpto era coisa resolvida havia muitos annos. Assim já em 1902 Ostwald o amortalhára com todos os cerimoniaes, lançando-lhe por sobre a lapide, o que Platen (1904) dis-séra do evolucionismo de Häckel:

De mortuis nihil nisi bene.

Dos mortos nada a não ser de bem (se fale).

Todavia, á medida que os novos methodos determinativos da affinidade iam surgindo, refrescava-se o obsoletismo dos principios decantados para, passado pelo vexame de uma decepção, ruirem novamente com fragor para as profundezas, donde accidentalmente haviam emergido.

Apesar de tudo isso, é fatal encontrá-los intangidos como ha 50 annos, em qualquer livro latino que se manuseia.

Não só tratados para gymnasios contém essas ide-xactidões mas até para Universidades e deste anno da graça de 1929 como o de Angel Sabatini e Emillo Negrete, professores da Faculdade de Medicina de Buenos Aires e Pecegueiro do Amaral (Rio 1926).

Afim de se não pensar que, no caso de extracções fragmentarias, estivesse a remendar retalhos de um preconcebido "Cicero pro domo sua", resolvi transladar na integra taes descripções dos originaes.

A ordem a seguir será:

- 1) **Martins Teixeira:** Noções de Chimica Geral .
- 2) **Maximino Maciel:** Elementos de Chimica Geral, 1920.
- 3) **Oliveira Menezes:** Noções succintas de Chimica philosophica.

- 4) Y. Basin: Lições de Chimica.
- 5) Langlebert: Curso de Chimica.
- 6) Troost et Péchard: Traité E'lementaire de Chimie.
- 7) Ferreira da Silva: Tratado de Chimica Elementar.
- 8) Nobre: Tratado de Chimica Elementar.
- 9) Pecegueiro do Amaral: Lições de Chimica Inorganica.
- 10) A. Sabatini e E. Negrete (Professores de la Facultad de Ciencias Medicas, Universidad de Buenos Aires, 1919): Quimica General e Inorganica.

NOÇÕES DE CHIMICA GERAL

Dr. João Martins Teixeira

Pag. 128

NOÇÃO DE THERMO-CHIMICA

Toda combinação chimica determina uma mudança *thermica* qualquer. Quando ha augmento de temperatura, a combinação se chama *exo-thermica*, para significar a externalização ou desenvolvimento de calor; quando ha diminuição de temperatura, dá-se á combinação o nome de *endo-thermica*, para significar que o calor é absorvido ou se torna latente, segundo a expressão ordinaria.

Durante muito tempo, não se ligou maior importancia a esta ordem de phenomenos, porque ninguem suppunha que o calor pudesse representar nellles um papel predominante. Modernamente, porém, sob o influxo poderoso da *theoria thermo-dynamica*, que estabelece uma relação invariavel, hoje bem conhecida, entre o calor e o trabalho, a *affinidade chimica* é considerada uma fórmula particular da energia; e os trabalhos moleculares d'ella dependentes são interpretados da mesma sorte, e sujeitos ás mesmas leis de mensuração que regem a *mechanica commum*.

Tres são os principios fundamentaes estabelecidos pelo Sr. Berthelot, e sobre os quaes assenta toda a *theoria thermo-chimica*. Taes são: o principio dos tra-

balhos moleculares; o principio dos estados inicial e final; o principio do trabalho maximo. Cada um delles exige alguns desenvolvimentos para ser bem comprehendido.

Principio dos trabalhos moleculares — A quantidade de calor desenvolvida em uma reacção qualquer, serve de medida á totalidade dos trabalhos chimicos e physicos realizados nessa reacção.

A quantidade de calor produzida ou absorvida em qualquer combinação chimica constitue uma quantidade tão constante e invariavel como é a proporção definida entre os pesos dos elementos que se combinaram.

Assim como, por exemplo, para se formarem 36,5 grammas de acido chlorhydrico, é preciso tomar hydrogenio e chloro na proporção de um gramma do primeiro para 35,5 do segundo, da mesma sorte tambem a formação dos 36,5 grammas de acido chlorhydrico determina invariavelmente o desenvolvimento de 22.000 calorías ¹⁾. O oxygenio, combinando-se com hydrogenio para formar agua; o acido chlorhydrico, combinando-se com ammonea para formar chlorureto de ammonio ($\text{Az}^{\text{H}} \text{Cl}$), tambem dão lugar a desenvolvimento de calor; mas a quantidade deste corresponde, em cada um dos mais novos exemplos, a um numero de calorías bem differente do numero de calorías do primeiro.

No exemplo da formação do acido chlorhydrico, as 22.000 calorías representam immediatamente o valor do trabalho chimico realisado e servem de medida á affi-nidade que entrou em jogo; porque não ha, em tal

¹⁾ Caloria é a quantidade de calor necessaria para elevar de 0° a 1° centigrado a temperatura de um gramma d'agua pura. Quando, em vez de um gramma d'agua, se toma de preferencia o kilogramma, tem-se a chamada grande caloria, que é 1.000 vezes maior do que a pequena.

combinação, trabalho algum molecular de forma physica, a que possa corresponder uma parte daquelle numero de calorías. Com effeito, não havendo contracção de massa, porque ha dois volumes de acido chlorhydrico resultam invariavelmente de um volume de chloro e um de hydrogenio; nem tão pouco se dando mudança alguma de estado, visto ser gazoso o acido chlorhydrico, assim como o eram os seus dois elementos constituintes, não ha outra causa, além da combinação chimica, por cuja conta possa correr o desenvolvimento de calor verificado.

Nem sempre, porém, as cousas se passam com a simplicidade do caso precedente; phenomenos physicos, modificadores do calor, podem acompanhar a combinação. Importa, pois, discriminar e subtrahir a parte que, na variação thermica total, cabe a cada um de taes phenomenos physicos, para se chegar desta sorte ao valor correspondente ao trabalho chimico considerado isoladamente.

Neste caso está a formação da agua, que bem pode servir de exemplo. Com effeito, além do calor desenvolvido na combinação, ha ainda a considerar não sómente o que resulta da condensação dos dois volumes de hydrogenio e 1 de oxygenio (ao todo 3) em 2 volumes apenas de vapores aquosos, como tambem o que provem da liquefacção desses mesmos vapores. E' por isso que, embóra se desenvolvam ao todo 34.500 calorías por occasião de se combinar 1 gramma de hydrogenio com 8 de oxygenio, sómente 29.100 devem ser attribuidas ao facto puro e simples da combinação chimica, dependendo as 5.400 restantes dos phenomenos physicos concomitantes. Para se evitar a influencia dessas causas complexas, seria preciso operar em taes condições de temperatura e pressão, que a agua formada continuasse a apresentar-se no estado de vapor e a occupar 3 volumes.

Compreende-se que, sendo exo-thermica uma dada combinação, a decomposição respectiva deva ser endo-thermica; e que, pelo contrario, a decomposição será exo-thermica, se a combinação tiver sido endo-thermica. E' claro que a energia perdida sob a fórma de calor em um caso, deve ser restituída no outro, e vice-versa.

Princípios dos estados inicial e final — Se um systema de corpos experimenta mudanças physicas ou chímicas que o fazem passar de um a outro estado determinado, a quantidade de calor desenvolvida ou absorvida por effeito dessas mudanças, depende apenas do estado inicial e do estado final do systema, e não varia, quaesquer que sejam a natureza e o modo de successão dos estados intermediarios.

Tomemos alguns exemplos que melhor esclareçam o sentido deste longo enunciado.

1.º Partindo-se do carbono e do oxygenio, pode-se chegar de dois modos differentes á obtenção do anhydrido carbonico (CO^2): ou em uma só phase, promovendo-se desde logo a combinação dos dois elementos na proporção de 12 do primeiro para 32 do segundo; ou em duas phases bem distinctas, combinando-se a principio os mesmos 12 de carbono com 16 apenas de oxygenio, e, em seguida, combinando-se os 28 de oxydo de carbono assim produzido com mais 16 de oxygenio, para obter-se indirectamente o mesmo anhydrido carbonico da operação realisada em uma só phase. A formação desse oxydo de carbono (1.ª phase) desenvolve 25.800 calorías; e a sua transformação em anhydrido carbonico (2.ª phase), desenvolve 68.200. Ora, sendo 94.000 calorías a somma dessas duas quantidades de calor, a experiencia demonstra que a formação directa do anhydrido carbonico, isto é, em uma só phase, desenvolve exactamente as mesmas 94.000 calorías; logo, o estado intermediario de oxydo de carbono, pelo

qual passou o producto definitivo da combinação, em nada influe sobre a quantidade total de calor produzida.

2.º Da mesma sorte, sob o ponto de vista thermo-chimico, tanto faz deixar que um pedaço de ferro se oxyde com toda a lentidão ao ar, como queimal-o de subito em uma athmosphera só de oxygenio. Desde que é identico nos dois casos o estado inicial do systema (ferro e oxygenio), e identico ainda o estado final, caracterisado pela producção de um mesmo oxydo, a quantidade de calor desenvolvida é invariavel. No primeiro caso, a producção do calor é lenta, leva muito tempo a operar-se, e por isso passa desapercibida; no segundo, ella realisa-se completamente dentro de alguns instantes, accumula os seus effeitos e torna-se em extremo notavel por uma alta temperatura; perante o calorimetro, porém, não ha discrepancia entre os dois resultados.

3.º Seja, para ultimo exemplo, um tanto mais complexo do que os dois precedentes, a formação do sulfato de Bario ($BaSO^4$), por meio de anhydrido sulfurico ($SO^3 = 80$) e de oxydo de baryo ($BaO = 153$).

Querendo-se chegar a este resultado por modo indirecto, primeiro se dissolvem separadamente em agua os 80 de anhydrido sulfurico e os 153 de oxydo de baryo, operação esta que produz 37.400 calorías para o primeiro e 27.800 para o segundo; depois fazem-se reagir um sobre o outro, os dois liquidos, o q'ue dá lugar á formação e precipitação do sulfato de baryo com desenvolvimento de 36.800 calorías. Ora, a somma destes tres numeros 37.400, 27.800 e 36.800, é igual a 102.000 calorías, exactamente as mesmas que o anhydrido sulfurico SO^3 e o oxydo de baryo BaO teriam desenvolvido pelo facto de sua combinação directa, se assim se tivesse preferido proceder.

Vê-se, pois, que os estados intermediarios, caracterisados — um pelo phenomeno chimico da hydratação

do anhydrido sulfurico e do oxydo de baryo, e outro pelo phenomeno physico da dissolução em agua dos dois productos, em nada influem sobre a quantidade definitiva de calor, que permanece invariavel.

Principios do trabalho maximo — Toda a transformação chimica susceptivel de realizar-se sem o concurso de energias estranhas, tende para a producção do corpo cuja formação desenvolve mais calor.

Convem examinar os dois seguintes exemplos.

1.º O bi-oxydo de azoto AzO , reagindo sobre o oxygenio, é susceptivel de produzir dois compostos distinctos, o anhydrido azotoso Az^2O^3 , e o peroxydo de azoto AzO^2 : aquelle, com o desenvolvimento de 10.000 calorias; e este, com o de 17.000. E' claro, pois, á vista do principio do trabalho maximo, que, se houver sufficiente quantidade de oxygenio, formar-se-á sempre peroxydo de azoto, porque é a elle que corresponde, em sua formação, maior trabalho molecular, attestado pelo maior numero de calorias.

2.º Supponhamos que acido chlorhydrico (HCl) seja posto em contacto com potassio. O que deverá succeder? Poderá o potassio tomar a si o chloro, dando chlorureto de potassio e pondo em liberdade hydrogenio? Consultemos os dados thermo-chimicos.

O potassio é susceptivel de combinar-se com chloro, sem o concurso de energias estranhas, e essa combinação desenvolve 105.000 calorias. Ora, a formação de acido chlorhydrico, que supponmos em contacto com o potassio, não desenvolve senão 22.000; ha, portanto, o excesso de 83.000 calorias a favor da producção do chlorureto de potassio, e por isso este sal se deve formar de accordo com o principio do trabalho maximo. E' o que a experiencia confirma.

Este segundo exemplo mostra como é possivel, á vista do principio em questão, prever as reacções chi-

micas. Quando um acido por exemplo, reagindo sobre um sal, desloca outro acido, ou uma base desloca outra base, ou tem lugar a dupla decomposição entre dois saes, é sempre porque a formação do novo systema de corpos corresponde a maior desenvolvimento de calor.

Vê-se agora que as leis de Berthollet, baseadas sobre a insolubilidade e a volatibilidade dos productos da reacção, apresentam, não obstante a sua grande importancia pratica, notavel inferioridade relativamente aos principios da thermo-chimica. Além de não serem completamente geraes, ellas põem de parte a idéa da affinidade, ao contrario dos novos principios, que não só restabelecem a importancia desta idéa, como até vão ao ponto de representar numericamente a razão de ser e a necessidade das reacções.

A thermo-chimica tem ainda a grande importancia de estabelecer novos laços, que estreitam cada vez mais as relações entre a physica e a chimica.

CURSO DE CHIMICA

Dr. J. Langlebert

1926 — Pag. 33, n.º 34

PRINCIPIOS DE TERMOCHIMICA

Berthelot formulou os tres principios seguintes que regem a mechanica chimica:

1.º Principio dos trabalhos moleculares — A quantidade de calor desprendida em uma reacção qualquer mede a somma de trabalhos chemicos e physicos produzidos nesta reacção.

Exemplo: A combinação do oxygeno e do hydrogeno a 0°, produz o vapor de agua gazoza á uma temperatura muito elevada e desprende 58,2 cal.; é isso um trabalho chimico.

A condensação deste vapor d'agua em liquido á 0° desprende 10,8 cal., que é um trabalho physico.

A somma dos trabalhos chimico e physico produzidos na reacção que consiste em obter a agua liquida á 0°, pela combinação de uma mistura de oxygeno e de hydrogeno igualmente á 0° equivalerá pois á

$$58,2 \text{ cal.} + 10,8 \text{ cal.} = 69 \text{ cal.}$$

2.º Princípio do estado inicial e do estado final — Si um systema de corpos simples ou compostos, tomados em condições determinadas, experimenta mudanças physicas ou chemicas capazes de o levarem a um novo estado, sem dar logar a nenhum effeito mechanic exterior ao systema, a quantidade de calor desprendida ou absorvida por effeito dessas mudanças depende unicamente do estado inicial e do estado final do systema. Ella será a mesma, quaesquer que sejam a natureza e a serie dos estados intermediarios.

Assim, o calor desprendido em uma transformação chimica permanece constante do mesmo modo que a somma dos pesos dos elementos.

Pode-se ter a prova experimental da constancia do calor desprendido em uma combinação chimica, sejam quaes forem os estados intermediarios pelos quaes ella passa para chegar de seu estado inicial ao seu estado final.

Exemplo: 12 grs. de carbono combinadas com 32 grs. de oxygeno dão 44 grs. de anhydrido carbonico e desprendem 94 cal.

Si se combinar primitivamente as 12 grs. de carbono com 16 de oxygeno para formar 28 grs. de oxydo

de carbono, desprender-se-ão 25,8 cal.; depois, combinando-se essas 28 grs. de oxydo de carbono ás 16 grs. restantes de oxygeno obter-se-ia por esta segunda reacção 44 grs. de anhydrido carbonico e um desprendimento de 68,2 cal.

Ora, com o estado final, teriamos pois

$$25,8 \text{ cal.} + 68,2 \text{ cal.} = 94 \text{ cal.}$$

numero de grandes calorias identico áquelle que resultaria da combinação directa do carbono e do oxygeno para formar o anhydrido carbonico.

3.º **Principio do trabalho maximo** — Toda a mudança chimica effectuada sem a intervenção de uma energia extranha tende para a producção do corpo ou do systema de corpo que desprende o maximo de calor.

O seguinte exemplo que tiramos do livro de Berthelot, vae nos fazer comprehender immediatamente a importancia pratica desse principio.

Exemplo: O chloro, o bromo e o iodo combinando-se com o hydrogeno, formam tres acidos gazozos: o acido chlorhydrico HCl, o acido bromhydrico HBr e o acido iodhydrico HI.

Medidas exactas de calorimetria mostraram que o calor desprendido pela formação do composto de chloro e de hydrogeno é maior que a do composto bromado e esta maior que a do composto iodado.

O chloro se deve pois substituir pelo bromo e pelo iodo nos acidos bromhydrico e iodhydrico gazozos, e esse ultimo deve ser igualmente decomposto pelo bromo deslocando o iodo.

E' o que demonstra a experiencia.

Outro exemplo: O calor da formação dos chloretos metallicos, tomados sob o estado anhydrido, excede, em geral, o dos oxydos correspondentes.

Do mesmo, o chloro gazoso deve decompor a maior parte dos oxydos metallicos e do oxygeno gazoso.

E' o que a experiencia verifica, e o que os dados thermicos permittem prever e interpretar.

ELEMENTOS DE CHIMICA GERAL

Dr. Maximino Maciel

Pag. 193

PRINCIPIOS GERAES DA THERMOCHIMICA

Com estatuir a lei dos pesos, soccorrendo-se do emprego da balança no laboratorio, everteu afinal Lavoisier a insubsistente doutrina do phlogistico em que se escudaram os alchimistas para interpretarem o phenomeno da combustão.

Consoante a interpretação dos alchimistas, os metaes, no decurso da combustão, ao envez de se apoderarem do oxygeno, evolavam de si um fluido mais ou menos calorifico a que nomearam phlogistico.

Manifestava-se este, conforme suppunham elles, ás vezes apenas no calor, outras vezes sob a fórmula de luz, ficando finalmente o metal transmudado em uma como cal metalica, denominação esta que então conferiam aos oxydos.

Carecendo da sanção experimental a que ainda se não adscreviam as affirmações da Chimica, este conceito imaginoso de interpretar a combustão já se havia de algum modo desvirtuado nos ultimos momentos do reinado da propria alchimia.

De facto, até a alguns alchimistas, maximé a Rey, não passára despercebido que certos metaes, quando

aquecidos ou ustulados ao ar, além de se converterem em especie de pó, semelhante á cal, cresciam concurrenemente de peso.

Ao envez d'isso, o carbono entretanto nas mesmas circumstancias não só se desfalcava de parte do seu peso mas tambem por vezes até desapparecia, conforme se afigurava então aos alchimistas.

Embora proximos da verdade estes factos, não conseguiram os alchimistas desvendar-lhes a causa, mercê daquella época em que, referta de indecisões mal se primordiava a chimica sem ainda a firmeza de sciencia positiva a que havia de attinigr mais tarde sob o influxo do espirito scientifico.

Surgindo Lavoisier, apercebido do methodo experimental, demonstrou que, por conta da **fixação do oxygeno** sobre o metal, corria o augmento de peso depois da combustão; e, quanto á perda de peso do carbono, correspondia á formação de um novo corpo á custa do oxygeno do ar — o gaz carbonico CO^2 , cujo peso equivalia á somma dos pesos do carbono e do oxygeno desapparecidos.

Estava desse modo demolida a engenhosa theoria do phlogistico: as combustões em que, sob o effeito do oxygeno, se exteriorizava o calor com o aspecto de luz ou incandescencia, se tiveram de considerar como as mais sensiveis e characteristics modalidades da oxydção.

Com o objectivo de mais evidentemente consolidar a interpretação dos factos perquiriu e determinou Lavoisier os **calores de combustão e formação** de muitos corpos e ao mesmo tempo assignalou que phenomenos thermicos mais ou menos apreciaveis, acompanhavam quasi todas as reacções chemicas.

Assim, esclarecendo o phenomeno da combustão, estadeava o proprio Lavoisier as bases geraes da ther-

mochimica a que Thomson e especialmente Berthelot proporcionaram extraordinario avanço e concisão.

A thermochimica indaga portanto a quantidade de calor absorvida ou desenvolvida nas reacções chimicas, como funcção dos trabalhos moleculares respectivos.

Denominam-se calorímetros os aparelhos que se utilizam para avaliar e medir as manifestações variaveis do calor nas reacções chimicas.

Aos tres seguintes principios, estatuidos por Berthelot, se adstringe a doutrina da thermochimica: principio do trabalho molecular, principio do estado inicial e estado final, principio do trabalho maximo.

Attinente ao ponto de vista thermochimico corre sob tres modalidades o calor — o de formação, o de decomposição e o de combustão.

Diz-se de formação o calor, quando fôr absorvido ou desprendido durante a formação de um corpo, quer tenhamos partido de seus elementos simples, quer de corpos menos complexos.

Assim, por exemplo, podemos formar o gaz carbonico CO^2 partindo de seus elementos C-O-O, ou logo do oxydo de carbono CO, menos complexo, ao qual adicionaremos mais um atomo de oxygeno O.

Diz-se calor de decomposição aquelle que em maior ou menor quantidade é absorvido ou emittido, quando um corpo se resolve nos seus elementos simples ou em outros corpos menos complexos.

Referem-se constantemente os calores de formação ou de decomposição aos pesos moleculares dos corpos, facto de que não nos devemos olvidar, afim de avaliarmos com segurança o gráo das variações thermochimicas.

Por isso, quando asseveramos ser de 22 calorias a formação do acido chlorhydrico; de 69 a da agua no estado liquido e de 59 no estado de vapor, reportamo-

nos a 36,5 grammas, peso molecular do acido chlorhydrico e a 18 grammas, peso molecular da agua.

Nas equações e formulas thermochimicas prepõe-se ao numero representante do calor desprendido o signal —.

Elementos		Corpos formados		Calorias
C — O	=	CO	—	25,8
H — O	=	HO	—	69
S — O	=	SO	—	101
Cl — Az	=	AzCl	—	x

A' vista do exposto, conclue-se que são os seguintes os calores de formação de alguns corpos avaliados em relação aos seus pesos moleculares em grammas.

Corpos	Estado	Calorias
18 grs. de agua	liquido	69
18 " " "	de vapor	59
36,5 de acido chlorhydrico	gazoso	22
58,5 de chloreto de sodio	solido	13

O calor de combinação, segundo opinam todos os chimicos, se deve referir ao estado gazoso ou solido, porquanto absorvem ou despendem do mesmo modo os corpos quantidades sensiveis de calor nas mudanças de estado physico, embora independam estas de phenomenos thermochimicos.

Substituindo a noção vaga da affinidade pela do calor, susceptivel de avaliação, imprimiu a thermochimica certo gráo de precisão mais scientifico ao conceito dos phenomenos chimicos.

Si estivesse prestabelecida a mecanica do atomo segundo diz Joannis, como está a mecanica celeste, poderíamos prever as reacções chimicas e calcular-lhes os dados com a mesma facilidade com que se calculam os eclipses do sol e a volta dos cometas periodicos.

Principio do trabalho molecular — A quantidade de calor desenvolvida em uma reacção qualquer mede a somma dos trabalhos chimicos (combinações e decomposições) e physicos (mudanças de estado e contracção) effectuadas nessa reacção.

As 2 grammas do volume de H hydrogeno e 16 grammas ou volume de O oxygeno, ao formarem 16 grammas de agua H^2O no estado de vapor, desenvolvem 59 calorías, quantidade de calor que, além de correspondente ao proprio trabalho chimico da combinação, corresponde mesmamente ao trabalho physico effectuado para a contracção dos 3 volumes gazosos em 2 de vapor d'agua.

Ao envez das 59 calorías, desenvolver-se-ão 69, si a agua se formar em estado liquido, porque, concurrentemente com o trabalho referente á contracção dos 2 volumes de hydrogeno e 1 de oxygeno em 2 volumes de vapor d'agua, se opera além disso o trabalho molecular attinente á passagem do vapor d'agua ao estado liquido.

Combinando-se 35,5 grammas de chloro com 1 de hydrogeno, originam-se 36,5 de acido chlorhydrico com desenvolvimento de 22 calorías.

Principio do estado inicial e do estado final — Quaesquer que sejam a natureza e a serie dos estados intermediarios, depende exclusivamente do estado inicial e do final a quantidade de calor emittida ou absorvida por um systema de corpos para, sob volume constante, passar de u mestado a outro.

Assim, por exemplo, se torna sempre igual a 94 calorías o calor desenvolvido na formação do gaz carbonico, quer se combinem desde logo 12 grammas de carbono C com 32 de oxygeno O^2 , quer se combinem as mesmas 12 grammas de carbono com 16 de oxygeno,

formando o oxydo de carbono CO, corpo intermediario, e depois com este mais outras 16 grammas de oxygeno.

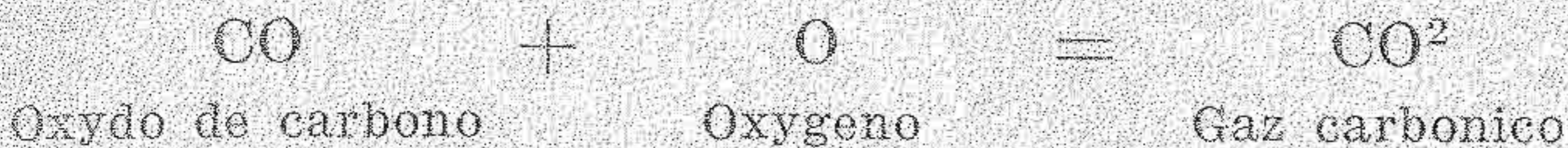
As reacções em que se formam corpos intermedios se effectuam em tantas phases ou cyclos quantos forem os corpos formados.

Occorrem portanto dous cyclos na formação do gaz carbonico, como attestam as seguintes equações:

1.º Cyclo = + 25,8 calorías:



2.º Cyclo = + 68,2 calorías:



Sommando agora as calorías 25,8 + 68,2 expressas no primeiro cyclo e no segundo, teremos o numero 94,0 que indica o calor de formação do gaz carbonico.

Não sendo possivel a combinação directa dos elementos, recorre-se a um ou mais corpos intermedios e auxiliares.

Assim, para avaliar o calor de formação da methana ou gaz dos pantanos CH⁴ tomamos o oxygenio como corpo intermediario; e para o calor de formação do anhydrido sulfurico SO³, recorreremos ao oxydo de chumbo PbO e á agua H²O, como corpos auxiliares.

Principio do trabalho maximo — Qualquer phenomeno chimico que se houver de effectuar independente de uma energia extranha (calor, luz e electricidade) tenderá para a formação do corpo mais exothermico.

Ao chimico faculta esse principio prever, entre diversas reacções, aquella que se tem de realizar, desde