

que saiba de antemão qual a que desenvolverá maior quantidade de calor.

D'esse modo, desenvolvendo o chloro, ao combinar-se com o hydrogenio, maior gráo de calor do que o bromo e o iodo, ha de por isso deslocar-os dos hydrocidos gazosos ou dissolvidos, si por ventura se acharem os tres em presença do hydrogeno.

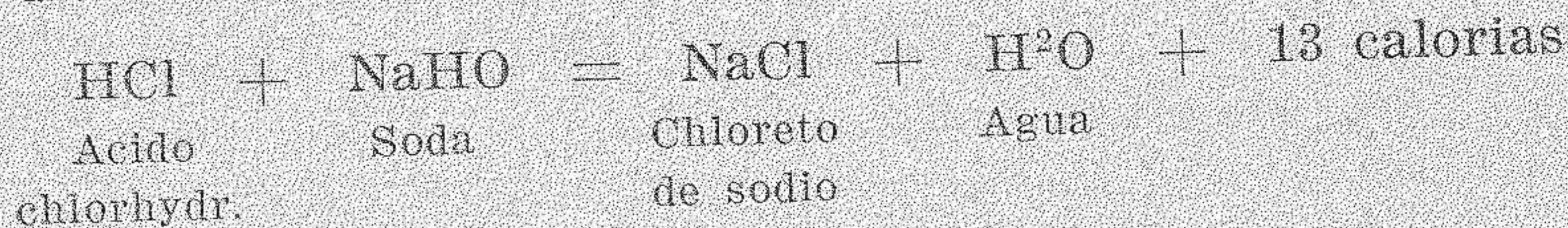
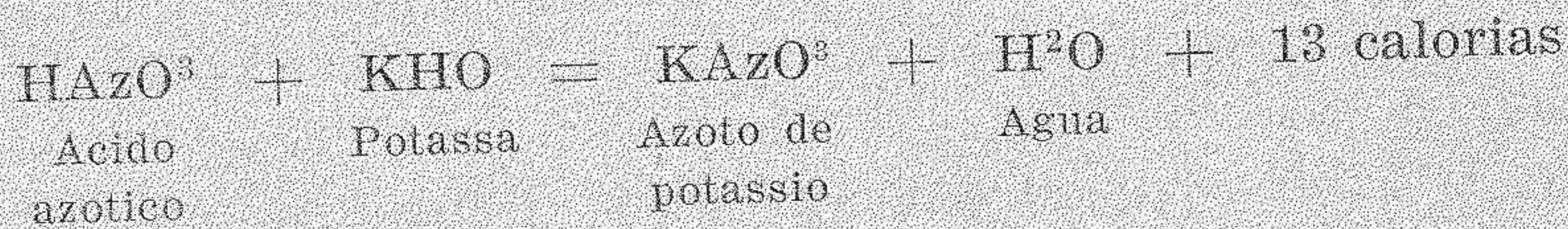
No seguinte quadro consignamos os calores de formação dos acidos fluorhydrico, chlorhydrico, bromhydrico e iodhydrico.

Corpos	Hydrogeno	Acidos gazosos	Calorias
Fluor F	+ H =	fluorhydrico HF =	+ 38,5
Chloro Cl	+ H =	chlorhydrico HCl =	+ 22,0
Bromo Br	+ H =	bromhydrico HBr =	+ 12,5
Iodo I	+ H =	iodhydrico HI =	+ 0,4

Corpos	Hydrogeno	Acidos aquosos	Calorias
Fluor F	+ H =	fluorhydrico HF =	+ 50,3
Chloro Cl	+ H =	chlorhydrico HCl =	+ 39,5
Bromo Br	+ H =	bromhydrico HBr =	+ 32,5
Iodo I	+ H =	iodhydrico HI =	+ 19,0

Reacções se effectuam cujos calores de formação se acham, por assim dizer, determinados, como succede á neutralização dos acidos fortes, taes como o azotico, o chlorhydrico, o sulfurico, pelas bases ou hydratos fortes, taes como a soda, a potassa e a baryta.

Nestas reacções oscilla geralmente o desprendimento thermico, mais ou menos em torno de 13 calorias.



NOÇ. SUCC. DE CHIMICA PHILOSOPHICA

Dr. Oliveira de Menezes

Pag. 173 — 1926

THERMOCHIMICA

E' o estudo do calor desenvolvido nas reacções químicas.

Assumpto de grande valia, a *thermochemica* pertence á *chemica-physica*, sendo claramente um dos élos que as ligam.

As reacções químicas foram outr'ora divididas em *exothermica* e *endothermicas*, isto é, em reacções que desprendiam calor e em reacções que absorviam calor.

Ora, como o calor é movimento molecular, seguindo os mais modernos preceitos de *physica* e não ha reacção sem que se movimente fortemente a molecula, conclue-se com toda logica que não ha reacção *endothermica*, todas são *exothermicas*, produzem movimento e como tal calor.

Pelos principios de Berthelot que vamos expôr, nos quaes se affirma que o calor mede o trabalho das reacções, encontra-se a prova do que vimos dizer.

Não obstante, alguns autores, tratando da *theoria* dos explosivos, se referem a algumas reacções em que aparentemente não houve dsprendimento de calor, o que aliás, não contraria por forma alguma, não invalida absolutamente a affirmação que fizemos.

Os explosivos são corpos cuja producção carece de exaggerada quantidade de calor que retêm sob forma latente e capazes de transformal-a, devido á extrema instabilidade molecular, em energia potencial.

Na formação realmente não houve desprendimento aparente de calor, porque o produzido foi insufficiente

para a formação molecular do explosivo, formação esta tão difficil, complicada e instavel que exigiu o furto do calor dos corpos circumvisinhos, segundo a lei de resfriamento de Newton.

A instabilidade molecular dos explosivos é fundamental, sobretudo dos azotados, como a nitroglycerina, os picratos ou nitrophenatos, a rupturita, etc., aos quaes ás vezes, apenas uma simples acção mechanica, luminosa ou mesmo calorifica, é bastante para que se transformem, augmentando o volume, desenvolvendo prodigiosa energia.

O tri-chlorureto de azoto, AzCl_3 , para cuja explosão basta apenas uma simples percussão, é um exemplo de reacção apparentemente endothermica; o acetyleno, C^2H^2 , é outro, e assim varios.

Pelo exposto vê-se que estes corpos explodem porque restituem o calor accumulado na molecula instavel sob a forma de energia, por isso que absorveram todo o calor resultante do trabalho molecular e mais o dos corpos visinhos, enquanto os corpos não explosivos para se decompõem, ao contrario, carecem absorver calor, que nem sempre lhes é dado encontrar, e por esta sorte só difficilmente explodem.

A unidade calorimetrica é chamada caloria, distinguindo-se a grande e a pequena.

A grande caloria — é a quantidade de calor necessaria para elevar um kilogramma d'agua de 0° a 1° ; e a pequena — a quantidade para elevar apenas uma gramma de 0° a 1° .

Os aparelhos destinados a este fim pertencem á physica e se denominam — calorímetros.

A thermochimica funda-se em tres principios estabelecidos por Berthelot.

1.º Principio dos trabalhos moleculares — A quan-

tidade de calor desenvolvida em uma reacção chimica mede a totalidade dos trabalhos nella effectuados.

Assim, 2 grammas de hydrogenio e 16 de oxygenio, para formarem 18 d'agua, desprendem invariavelmente 69.000 calorias; 35,5 grammas de chloro e 1 de hydrogenio, para constituirem 36,5 de acido chlorhydrico, originam invariavelmente 22.000 calorias; 35,5 de chloro e 23 de sodio para produzirem 58,5 de chlorureto de sodio, gastam invariavelmente 13.000 calorias.

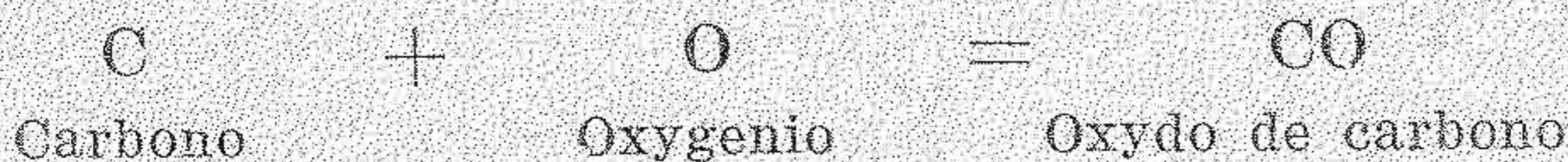
2.º Principio do estado inicial e final — A quantidade de calor desprendida em uma reacção chimica depende do estado inicial e final do systema, sendo independente dos estados intermediarios.

Assim, por exemplo, torna-se sempre igual a 94.000 calorias o calor desenvolvido na formação do gaz carbonico, quer se combinem desde logo 12 grammas de carbono C, com 32 de oxygenio O², quer se combinem as mesmas 12 grammas de carbono com 16 de oxygenio, formando o oxydo de carbono CO, corpo intermediario, e depois a este mais outras 16 grammas de oxygenio.

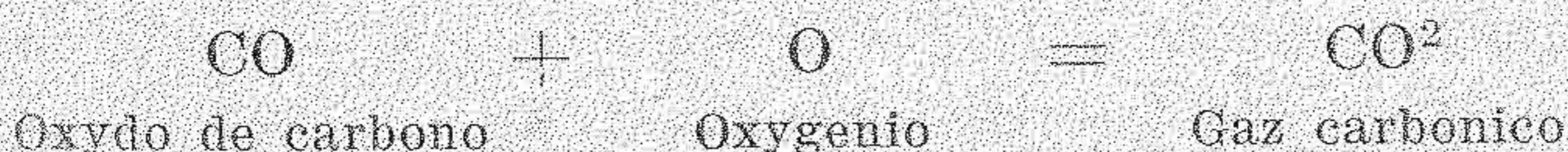
As reacções em que se formam os corpos intermediarios se effectuam em tantas phases ou cyclos quantos forem os corpos formado.

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

1.º cyclo = 25.800 calorias



2.º cyclo = + 68.200 calorias



Sommando agora as calorias $25.800 + 62.200$, expressas no primeiro cyclo e no segundo, teremos o numero 94.0000 , que indica o calor de formação do gaz carbonico.

3.º Principio do trabalho maximo — As reacções chimicas susceptiveis de se realisarem sem o concurso de energias extranhas, tendem para a formação do corpo que desprende maior calor.

Assim, por exemplo, o bi-oxydo de azoto, Az^2O^2 , pode produzir dous compostos bem distinctos: o anhydrido azotoso, Az^2O^3 , e o per-oxydo de azoto, Az^2O^4 , este com um desenvolvimento de 17.000 calorias e aquelle com o desenvolvimento de 10.000 .

Ora, segundo este principio, si collocarmos junto ao bi-oxydo de azoto, quantidade sufficiente de oxygeno, formar-se-á sempre o per-oxydo e não o anhydrido azotoso, porque aquelle desenvolve mais calor do que este.

LIÇÕES DE CHIMICA

J. Basin

Tomo III

PRINCIPIOS DE TERMOCHIMICA

51. Definições — A thermochimica tem por objecto o estudo das quantidade de calor desprendidas ou absorvidas nas reacções chimicas. E' a applicação da theoria mecanica do calor á chimica.

Sabe-se que o calor desprendido por um choque, um atrito, etc, é sempre o resultado da transformação do trabalho desprendido, e que existe uma razão constante, chamada equivalente mecanico do calor, entre

essa quantidade de calor produzida e o trabalho desaparecido.

Si se admitte que numa combinação, as moléculas dos corpos em presença se precipitam umas sobre as outras, ha ahí um phenomeno analogo ao que se produz pelo choque de duas massas visiveis, donde um trabalho desaparecido e sua transformação em calor sensível.

Aesta se podem ajuntar outras qualidades de calor proveniente quer de uma mudança de estado em seguida á combinação, como uma condensação, quer de uma destruição de movimento vibratorio de que estavama animadas as moléculas dos corpos reagentes, etc.; de sorte que o desprendimento de calor observado numa combinação provem da transformação de todos os trabalhos realizados durante a reacção entre as moléculas (trabalhos moleculares).

Reciprocamente, si destruimos completamente uma combinação desse genero, será preciso fornecer-lhe uma quantidade de calor equivalente á que foi desprendida durante a combinação, e esse calor se transformará em trabalho, que será empregado em repor os elementos no seu estado primitivo.

As quantidades de calor desprendidas ou absorvidas pelas reacções chímicas se medem ás vezes directamente (combustões, acção dos ácidos sobre as bases).

Empregam-se para esse fim os calorímetros de combustões e de mercurio de Fabre e Silbermann; o calorímetro de gelo de Bunsen; o calorímetro de agua de Berthelot (v. Physica).

Quando se não pode applicar este methodo, por exemplo na procura do calor de formação directa da agua oxygenada, recorre-se ao segundo principio enunciado mais adiante.

Os sabios que mais contribuíram pelos seus trabalhos para o desenvolvimento da Thermoquímica são

Thomsen (1853) e, sobretudo, Berthelot, que enunciou em 1865 os tres seguintes principios fundamentaes:

52. Primeiro principio ou principio dos trabalhos moleculares — A quantidade de calor desprendida ou absorvida numa reacção qualquer mede a somma dos trabalhos chimicos (combinações ou decomposições) e physicos (mudanças de estado) realizadas nessa reacção.

Primeiro exemplo: a combinação de 1 gr. de hydrogenio com 35,5 de chloro dá 36 grs. de gaz acido chlorhydrico + 22 calorias.

Não ha aqui diminuição de volume ou mudança de estado.

As 22 calorias desprendidas são, pois, devidas unicamente á combinação.

Esse calor de combinação mede a affinidade do chloro pelo hydrogenio, isto é, a resultante das acções que mantêm esses elementos combinados. (A affinidade dos corpos uns pelos outros não pode evidentemente ser medida pelo calor de combinação sinão quando esta se faz sem mudança de estado.

Segundo exemplo: Quando 2 grs. de hydrogenio se combinam com 15 grs. de oxygenio e produzem vapor de agua na mesma pressão, ha desprendimento de 58,2 calorias.

Esse calor provem, não só da transformação do trabalho chimico da combinação dos dois gazes, mas tambem do trabalho physico effectuado pela reduccão dos 3 volumes a 2 volumes; se esse vapor se condensa no estado liquido, as 58,2 cal. se augmentam de 10,8 cal. desprendidas pela condensação (trabalho physico).

Dir-se-á, pois que 2 grs. de hydrogenio + 16 grs. de oxygenio = 18 grs. de vapor de agua na mesma pressão + 58,2 cal., e 2 g. H + 16 g. O = 18 g. agua + 69 calorias.

53. Segundo principio ou principio da equivalencia calorifica das transformações chímicas — Si um systema de corpos simples ou compostos, tomado em condições determinadas, experimenta mudanças physicas ou chímicas capazes de o levarem a um novo estado (sem dar lugar a effeito mecanico exterior ao systema), a quantidade de calor desprendido ou absorvido por effeito dessas mudanças depende unicamente do estado inicial e do estado final do systema. E' a mesma, quaesquer que sejam a natureza e a ordem das reacções intermediarias.

Como exemplo mais simples: 12 grs. de diamante, queimando-se, combinam-se com 32 grs. de oxygenio e dão 44 grs. de anhydrido carbonico + 94 cal. Quando não se produz sinão oxydo de carbono, têm-se $12 \text{ g. C} + 16 \text{ g. O} = 28 \text{ g. CO} + 25,8 \text{ cal.}$

Unamos esses 28 g. CO a 16 g. de O, obteremos 44 g. de $\text{CO}^2 + 68,2 \text{ cal.}$; por onde se vê que $62,2 + 25,8 = 94 \text{ calorias.}$

A combustão viva de 62 grs. de phosphoro ordinario em presença da agua e a dissolução do anhydrido P^2O^5 desprendem 405,4 cal.; a acção lenta do oxygenio sobre essas 62 grs. de phosphoro dá anhydrido phosphoroso (que se pode obter dissolvido em agua) + 250 calorias; a acção do oxygenio sobre esse acido o transforma em acido phosphorico dissolvido + 155,4 cal.

Essas duas quantidade de calor têm ainda uma somma igual a 405,4 cal.

O estado inicial dos corpos que devem soffrer as transformações, do mesmo modo que o estado do composto final, devem ser bem determinados para que o principio precedente possa ser applicado; assim a combustão de 12 grs. de diamante desprende 94 cal.; a de 12 grs. de carbono amorpho, 97 cal.

A formação do acido phosphorico não produz a mesma quantidade de calor si se parte do phosphoro

ordinario, do phosphoro fundido ou do phosphoro vermelho.

Essa quantidade varia igualmente segundo o acido final obtido fôr anhydro ou hydrato, solido ou dissolvido na agua.

As consequencias mais importantes que se tiram do segundo principio são as seguintes:

1.^a O calor absorvido ou desprendido na decomposição de um corpo é igual ao calor desprendido ou absorvido na sua formação, pois o estado inicial e o estado final são identicos;

2.^a A quantidade de calor desprendido numa serie de transformações physicas e chemicas é a somma algebrica das quantidades de calor correspondentes a cada transformação isolada (sendo todos os corpos levados a estados physicos identicos).

Verifica-se essa consequencia todas as vezes que se podem medir ao mesmo tempo o calor desprendido pela passagem directa de um estado inicial a um estado final, e os calores desprendidos de cada uma das reacções intermediarias que partem do mesmo estado inicial e chegam ao mesmo estado final; ha igualdade completa; dahi a possibilidade de determinar o calor desprendido por certas reacções que se não podem realisar facilmente: a agua oxygenada é endothermica, o calor decompõe-na, com + 21,5 cal.; forma-se, pois, com absorpção de — 21,5 cal. partindo da agua; por consequencia a sua formação directa por seus elementos desprenderia $69 - 21,5 = + 47,5$ cal.

3.^a Se um corpo se substitue a outro, o calor desprendido é a differença entre o calor de formação directa do termo final e o da combinação primitiva. Ex:



A deslocação do bromo pelo chloro em HBr desprende

$$22 - 13,5 = + 8,5 \text{ cal.}$$

4.^a Si se operam duas series de transformações a partir de dois estados iniciaes distinctos, para se chegar a um mesmo estado final, a differença entre as quantidades de calor desprendidas ou absorvidas nos dois casos, será igual á quantidade desprendida ou absorvida pela passagem de um estado inicial a outro estado inicial. A combustão de uma molecula de formenio CH^+ (1.^o estado inicial) desprende 213,5 cal.; 12 grs. de diamante e 4 grs. de hydrogenio (2.^o estado inicial) queimados separadamente, desprendem $94 + (34,5 \times 4) = 232$ cal.; portanto o calor de formação directa do formenio seria $232 - 213,5 = + 18,5$ cal.

54. Terceiro principio ou do trabalho maximo — Toda a mudança chimica feita sem a intervenção de uma energia estranha (calor, luz, electricidade) tende á producção do corpo ou do systema de corpos que desprende mais calor.

Esse principio permite prevêr si uma reacção se poderá effectuar directamente ou si exigirá o concurso de uma energia estranha.

No primeiro caso, quando não é necessario que um trabalho preliminar comece a reacção, ella se produz necessariamente; o antimonio inflamma-se instantaneamente no chloro com $+ 61$ cal. por peso atomico; o ferro exposto ao ar humido produz um hydrato ferrico (ferrugem) $+ 191,2$ cal. e não hydrato ferroso, cuja formação não desprende sinão 69 cal. por peso molecular igualmente.

O estanho e mpresença do acido azotico dá um hydrato estanico, porque a formação deste se faz com um desprendimento de calor maior do que para o hydrato estanhoso.

Pelo quadro seguinte:

$H^2 + O$	gaz	= Vapor de agua.....	+ 58,2 cal.
$H + Cl$	"	= HCl gaz.....	+ 22,0 "
$H + Br$	vapor	= HBr "	+ 13,5 "
$H^2 + S$	"	= Acido sulfhydrico.....	+ 4,6 "
$H + I$	"	= HI gaz	— 0,8 "
$H + Cl$	gaz	= HCl dissolvido.....	+ 39,3 "
$H^2 + O$	"	= Agua liquida	+ 69,0 "
$H + Br$	vapor	= HBr dissolvido	+ 33,5 "
$H + I$	"	= HI "	+ 33,5 "
$H^2 + S$	"	= H^2S "	+ 9,2 "

prevê-se a deslocação, pelo chloro, do bromo e do iodo em HBr e HI gazoso ou dissolvido na agua; a deslocação, pelo chloro e o bromo, do enxofre no acido sulfhydrico gazoso o u dissolvido; pelo iodo, no acido dissolvido sómente; ao passo que inversamente o iodo será deslocado pelo enxofre no acido iodhydrico gazoso.

O principio do trabalho maximo indica que ha precipitação de um metal da sua dissolução salina por outro metal, todas as vezes que a formação do sal analogo desse ultimo metal desprende mais calor do que a formação do sal primitivo.

Uma lamina de ferro mergulhada numa solução de chloreto de cobre precipita-lhe todo o cobre:



pois a formação de 1 molecula de $CuCl^2$ dissolvido produz — 62,6 cal.; a de $FeCl^2$, — 100 cal. Haverá desprendimento de $100 - 62,6 = 37,4$ cal., na reacção.

Tomemos ainda como exemplo a deslocação do cobre pelo zinco em seu sulfato: a solução de 1 molecula de sulfato de cobre tem um calor de formação proveniente de:

1.º	Formação do sulfato de cobre anhydro	+ 180,4 cal.
2.º	Formação do sulfato de cobre hidratado com 5 mol. de agua	+ 21 ”
3.º	Dissolução do sulfato hidratado na agua	— 183 ”

A somma algebrica é + 18,4 cal.; a somma analogica para 1 molecula de sulfato de zinco dissolvida é + 23,4 cal., o que explica a deslocação.

Fazem-se applicações dessas deslocações em metallurgia, quando se emprega o mercurio para precipitar o ouro e a prata, o ferro para precipitar a prata, ou ainda no tratamento de galena, etc.

TRAITÉ ÉLEMENTAIRE DE CHIMIE

Par Troost et Péchard — 1925

66. **PRINCIPES DE THERMOCHIMIE** — L'étude des phénomènes thermiques qui se produisent dans les actions chimiques a conduit Berthelot à formuler les trois principes suivants:

1.º **Principe du travail moléculaire** — La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques (combinaisons ou décompositions) et physiques (changements d'état physique ou condensation) accomplis dans cette réaction.

Ainsi: 1 gr. d'hydrogène et 35,5 gr. de chlore, en se combinant pour former 36,5 gr. de gaz acide chlorhy-

drique, sans changement de volume, dégagent 22 calories. ¹⁾

La chaleur de formation du gaz acide chlorhydrique est donc de 22 calories.

2 gr. d'hydrogène, en se combinant avec 16 gr. d'oxygène pour former 18 gr. d'eau en vapeur, sans changement de pression, dégagent 58^o,3, quantité de chaleur qui représente non seulement la chaleur correspondante au travail chimique opéré à volume constant, mais aussi celle qui correspond au travail physique effectué dans la condensation de 3 vol. des gaz composants en 2 vol. du gaz composé (28).

2 gr. d'hydrogène, en se combinant avec 16 gr. d'oxygène pour former 18 gr. d'eau liquide, dégagent 69 cal., quantité de chaleur qui comprend à la fois la chaleur correspondante au travail chimique opéré à volume constant, et celle qui correspond aux travaux physiques: contraction de 3 vol. de gaz composants en 2 vol. du gaz composé (vapeur d'eau), et passage de l'eau de l'état gazeux à l'état liquide.

La chaleur de combinaison doit être rapportée à l'état gazeux ou à l'état solide, c'est-à-dire, soit à la combinaison des gaz, opérée à volumes constants, soit à la combinaison des composants solides donnant des composés solides, parce que les changements d'état physique absorbent ou dégagent de notables quantités de chaleur.

Affinité — L'affinité est la résultante des actions qui tiennent unis les éléments des corps composés. Le travail de l'affinité a pour mesure la quantité de chaleur dégagée par les transformations chimiques accomplies

¹⁾ La grande calorie employée actuellement est la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer 1 kilogramme d'eau de la température de 0° à la température de 1°. Elle est par suite 1.000 fois plus grande que la petite calorie.

dans l'acte de la combinaison. Cette chaleur dégagée dans une réaction ($H + Cl = HCl + 22 \text{ cal.}$) est équivalente à la somme des travaux qu'il faudrait accomplir en sens inverse pour rétablir les composants dans leur état primitif.

2.^e **Principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques ou de l'état initial et de l'état final** — Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état (sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système), la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système; elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.

Ce principe, qui peut se déduire directement de la thermodynamique et que est vérifié par l'expérience, a une grande importance pratique, car il peut servir à déterminer la chaleur de formation des corps que l'on ne peut produire dans un calorimètre.

Ainsi, pour déterminer la chaleur de formation de l'oxyde de carbone, nous écrirons: $C + 2O = CO^2 + 94,3$; or ce nombre de calories est égal à celui que nous obtiendrons dans la marche suivante:

$$\begin{array}{r} C + O = CO + x \\ CO + O = CO^2 + 68,2 \text{ cal.} \\ \text{donc} \quad 94,3 \text{ cal.} = x + 68,2 \\ \quad \quad \quad x = 26,1 \text{ cal.} \end{array}$$

En général, une réaction dégageant une quantité de chaleur Q, et q, q', q'', etc, représentent les chaleurs de formations des corps qui se trouvent dans le 1.^{er}

membre de la formule et q_1, q_1', q_1'' celles des corps du 2.^e membre, on a la relation:

$$Q = q_1 + q_1' + q_1'' \dots - (q + q' + q'').$$

Si tous les termes de cette formule sont connus sauf un, elle permettra de le calculer.

3.^o **Principe du travail maximum** — Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère (chaleur, électricité, lumière) tend vers la production du corps, ou du système de corps, qui dégage le plus de chaleur.

Ce principe, que Berthelot et Thomsen ont conclu de l'étude calorimétrique des réactions chimiques, permettrait de prévoir une réaction chimique lorsqu'il sera possible de préciser les conditions suivant lesquelles elle est susceptible de se produire.

On déduit de ce principe que: Toute réaction chimique susceptible d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire, et dehors de l'intervention d'une énergie étrangère, se produit nécessairement si elle dégage de la chaleur.

Nous pouvons le montrer par quelques exemples:

Les déplacements du fluor, du chlore, du brome et de l'iode, les un par les autres dans leur combinaisons avec l'hydrogène, peuvent se prévoir par les résultats inscrits dans le tableau suivant:

H + F	gaz = HF	gaz dégage	38,5 cal.
H + F	gaz = HF	dissous dégage	50,3 "
H + Cl	gaz = HCl	gaz dégage	22,0 "
H + Cl	gaz = HCl	dissous dégage	39,4 "
H + Br	gaz = HBr	gaz dégage	8,6 "
H + Br	gaz = HBr	dissous dégage	28,6 "
H + I	gaz = HI	gaz dégage	0,4 "
H + I	gaz = HI	dissous dégage	13,2 "

Le chlore, dégageant plus de chaleur que le brome et l'iode, en se combinant avec l'hydrogène, déplacera donc le brome et l'iode dans les hydracides gazeux ou dissous.

Par une raison semblable, le brome déplacera l'iode dans l'acide iodhydrique gazeux ou dissous.

La thermochimie permettra également de prévoir les déplacements des hydracides dans leurs sels (192 et 181).

Remarque — Le principe du travail maximum ne peut faire prévoir que des réactions vives et ne s'applique pas aux réactions d'équilibre ou voisines des conditions d'équilibre.

Cette restriction limite considérablement la portée de ce principe puisqu'il ne peut s'appliquer qu'aux zones de transformations irréversibles.

TRATADO DE CHIMICA ELEMENTAR

Ferreira da Silva

Vol. I — Chimica Mineral

118. **THERMOCHIMICA** — A thermochimica é o estudo das reacções químicas sob o ponto de vista dos phenomenos thermicos que as acompanham.

Comprehende primeiro a medida experimental das quantidades de calor desenvolvidas ou absorvidas, e depois a interpretação dos resultados obtidos.

As principaes determinações experimentaes, que importa realisar, são: as quantidades de calor desenvolvido ou absorvido na formação de um composto, partindo dos elementos ou de compostos mais simples — **calores de formação**; as quantidades de calor desenvolvi-

do ou absorvido na decomposição de um corpo — calores de decomposição; as que dizem respeito á combustão de um corpo — calores de combustão.

119. Pelos calorímetros, que se estudam na parte de physica que se occupa da calorimetria, se faz a medida da quantidade de calor absorvido ou desprendido num grande numero de reacções.

Exprime-se essa quantidade de calor em calorias.

São muito empregados para estas determinações o calorimetro (fig. 24) e a bomba calorimetrica de Berthelot, e o obus calorimetrico de Mahler (Berth., Calor. Chim., pag. 46, 128 e 133).

120. Os numeros que exprimem os calores de formação, decomposição, etc., são referidos ao peso da substancia, expressa em grammas, representado pela formula chimica.

Assim quando se diz que o calor de formação da agua liquida é de 69 cal., isto quer dizer que a formação de H²O gr. de agua desenvolve 69 cal.

Os desprendimentos de calor são representados pelo signal +, e a sabsorpções pelo signal —.

Assim, a formação da agua, que é exothermica, é representada thermicamente pela equação:



A formação do anhydrido hypochloroso, composto endothermico, assim:



A primeira equação refere-se a 18 gr. (numero redondo) de agua; a segunda a 87 gr. (numero redondo) de anhydro hypochloroso.

121. As forças chemicas ou as affinidades são a resultante das accões que mantêm duas ou mais substancias diferentes num composto homogeneo (n.º 6).

Muitos chimicos, e entre elles os chefes da escola thermochemica, Berthelot e Thomsen, pensam que as quantidades de calor postas em jogo nas reacções permitem avaliar o trabalho das forças chemicas, isto é, da affinidade.

E' neste sentido que a consideração das quantidades de calor absorvido ou desenvolvido na formação dos compostos tem adquirido na sciencia uma importancia consideravel.

122. Principios fundamentaes da mechanica chimica baseada sobre a thermochemica — Os principios fundamentaes da mechanica chimica baseada sobre a thermochemica são, segundo Berthelot, os tres seguintes:

I. Principio dos trabalhos moleculares — A quantidade de calor desenvolvido numa reacção mede a somma dos trabalhos physicos e chimicos executados nesta reacção.

II. Principio do estado inicial e do estado final ou da equivalencia calorifica das transformações chemicas — Se um systema de corpos simples e compostos, tomados em condições determinadas, experimenta mudanças capazes de o fazer passar a um novo estado, sem produzir effeito exterior ao systema, a quantidade de calor desprendido ou absorvido por effeito d'estas mudanças depende unjicamente do estado inicial e do estado final do systma; é o msmo, quaesquer que sejam a natureza e a sequencia dos estados intermedios.

Este principio pode tambem enunciar-se assim (Sarrau): o calor desenvolvido por um systema que se transforma, a volume constante ou á pressão constante, depende unicamente do estado inicial e do estado final; é o mesmo quaesquer que sejam a natureza e a sequencia dos estados intermedios.

Tem uma larguissima applicação na thermochemica, permittindo determinar a quantidade de calor desenvol-

vido ou absorvido numa reacção, quando, como acontece em grande numero de casos, ella não pode ser effectuada directamente no calorimetro.

Formam-se, para isso, dois cyclos de reacções, partindo do mesmo estado inicial e chegando ao mesmo estado final.

O calor desenvolvido ou absorvido deve ser o mesmo nos dois casos.

Escolhem-se por forma que num esteja comprehendida a reacção que se estuda; e no outro, reacções todas susceptiveis de ser realisadas no calorimetro, e avaliadas thermicamente.

Igualando as quantidades de calor nos dois cyclos, obtem-se uma equação, contendo, como incognita, a quantidade de calor procurado.

Supponhamos, por exemplo, que ha a determinar o calor de formação do formeno CH^4 , a partir dos elementos: carbono sólido e hydrogenio gazoso.

Esta combinação não pode ser realisada directamente.

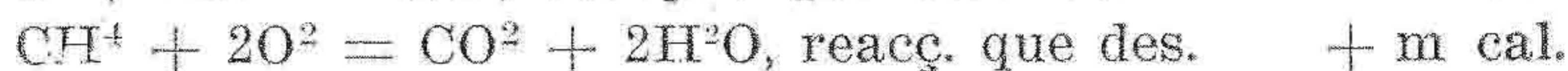
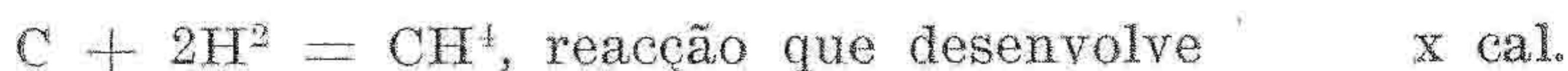
Eis como se resolve o problema.

Toma-se como corpo auxiliar o oxygenio; estabelecem-se com os systemas seguintes:



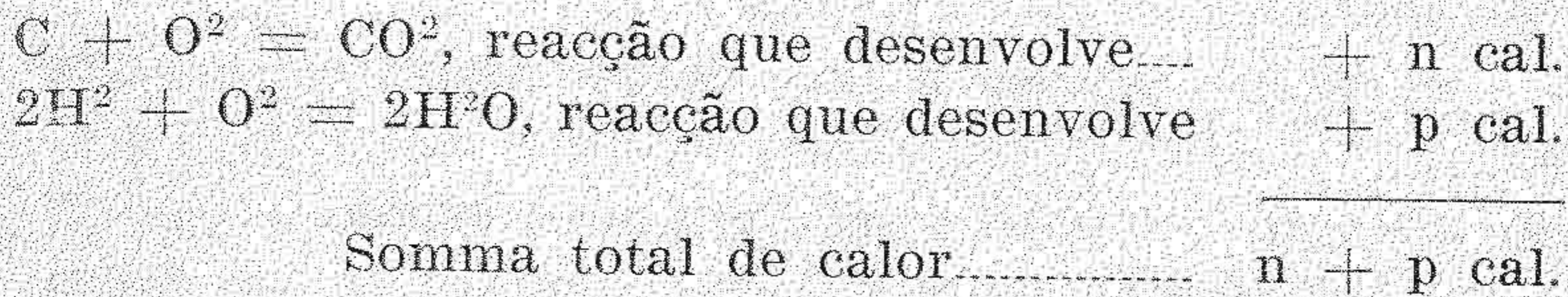
os dois cyclos seguintes:

Primeiro cyclo



para a passagem do systema (1) ao systema (2) por este primeiro.

Segundo cyclo



na pasasgem do systema (1) para o systema (2) por este segundo cyclo.

De accordo com o principio poderemos pôr:

$$\begin{aligned} & x + m = n + p \\ \text{Logo} \quad & x = n + p - m \end{aligned}$$

Os valores de m, n e p são respectivamente, $n = 94,31$; $p = 138$; $m = 213,50$.

$$\text{Logo} \quad x = 18,8 \text{ cal.}$$

O principio dos trabalhos moleculares permite dar á affinidade um sentido preciso, e medir-lhe a intensidade

Collocando em presença dois corpos susceptiveis de se combinar, o hydrogenio e o chloro por exemplo, a affinidade pode ser representada pela energia potencial que possui o systema, energia que se torna actual no momento de combinação e se manifesta sob a fórma de calor, que pode ser medido (Engel).

III. Principio do trabalho maximo — Toda a transformação chimica effectuada sem a intervenção de uma energia estranha tende para a producção do corpo ou systema de corpos que desenvolve mais calor.

O principio do trabalho maximo é a extensão aos phenomenos chimicos do principio geral — quando um systema de corpos póde ficar em equilibrio em muitas posições, a estabilidade do equilibrio é tanto maior quanto menor é a energia potencial correspondente a esta posição.

Portanto, quando muitos corpos estiverem em presença e possuirem uma certa energia potencial, tendem a reagir e a passar para um novo estado, possuindo a menor porção possivel desta energia, isto é, desenvolvendo a maior quantidade possivel de calor.

Importa observar que quando dois corpos postos em presença podem combinando-se, dar origem a um desenvolvimento de calor, a reacção não se produz fatalmente; o principio do trabalho maximo indica a tendencia, a possibilidade das reacções, e não a sua necessidade.

Os corpos susceptiveis de reagir podem encontrar-se num estado de equilibrio instavel, que é preciso desarranjar por meio de uma energia estranha (ns. 4 e 105), actuando como causa determinante, para que possam passar a um outro equilibrio correspondente a uma menor energia potencial.

Ha comtudo reacções que se dão fatalmente, postos os corpos em presença; a ellas se refere o theorema da necessidade das reacções, que é formulado por Berthelot do seguinte modo: “Quando uma reacção chimica é susceptivel de se realisar sem o concurso de um trabalho preliminar, e excluida a intervenção de uma energia estranha, tal reacção produz-se necessariamente, si desenvolve o calor”.

Taes são as reacções seguintes: união dos acidos com as bases dissolvidas; deslocamento dos elementos halogenicos dos seus compostos hydrogenados ou metallicos; deslocamento dos metaes nos solutos salinos;

deslocamento dos ácidos e das bases insolúveis pelos ácidos e bases solúveis, etc.

TRATADO DE QUÍMICA ELEMENTAR

Nobre — 1925

44. **PRINCÍPIOS DE TERMO-QUÍMICA** — A termo-química é a aplicação do princípio da equivalência mecânica do calor ao estudo dos trabalhos que se realizam nos fenómenos químicos.

O conjunto dos fenómenos físicos e químicos permite considerar os corpos como formados de partículas extremamente pequenas, separadas umas das outras, e exercendo entre si ações mútuas.

Estas partículas são animadas de diferentes movimentos, a saber: de translação, de rotação, de vibração.

Admite-se que, no momento de se efetuar uma combinação química, os átomos se precipitam uns sobre os outros com grande velocidade; do choque resulta um desenvolvimento de calor comparável ao que tem lugar no momento do choque de duas massas sensíveis, por exemplo, do martelo sobre a bigorna.

Tem-se notado proporcionalidade entre os trabalhos produzidos nas reações químicas e o calor desenvolvido ou absorvido, de sorte que o princípio “nada se perde e nada se cria” aplica-se ainda aos trabalhos térmicos das reações químicas.

O estudo destes fenómenos tem conduzido a formular as três leis seguintes:

1.º **Lei ou princípio do trabalho molecular.** — A quantidade de calor desenvolvido numa reação qualquer,

mede a soma dos trabalhos químicos (combinação ou decomposições) e físicos (mudanças d'estado ou condensações) que têm sido empregados ou produzidos nesta reação.

Assim, 1 gr. de hidrogénio e 35 gr.,5 de cloro, combinando-se para formar 36 gr.,5 de gaz ácido clorídrico, sem mudança de volume, desenvolvem 22 calorías.

O calor de combinação do gaz ácido clorídrico é pois de 22 calorías.

1 gr. de hidrogénio, combinando-se com 8 gr. de oxigénio para formar 9 gr. de agua em vapor, sem mudança de pressão, desenvolve 29 calorías, que representam a soma do calor de combinação com o que corresponde ao trabalho físico efetuado na condensação de 3 volumes dos coponentes em 2 do composto.

O calor de combinação mede a afinidade que os corpos têm uns para os outros.

Este calor é equivalente á soma dos trabalhos que é preciso empregar em sentido inverso para restabelecer os compostos ao estado primitivo.

2.^o Lei ou principio de equivalência calorífica das transformações químicas. — Se um sistema de corpos simples ou compostos, tomados em condições determinadas, experimenta modificações físicas ou químicas capazes de o conduzir a um novo estado, a quantidade de calor desenvolvido ou absorvido pelo efeito desta modificação depende unicamente do estado inicial e do estado final do sistema: é o mesmo quaisquer que sejam a natureza e a série de estados intermediarios.

Assim, 12 gr. de carbonio combinando-se com 32 gr. de oxigenio para formar 44 gr. de anidrido carbónico ($C + 2O = CO_2$) desenvolve 94 calorías.

Se, porém, combinarmos 12 gr. de carbonio com 16 gr. de oxigenio para formar 28 gr. de óxido de carbonio

($C + O = CO$), desenvolvem-se 25°,8; depois, combinando estes 28 gr. de óxido de carbonio com 16 g. de oxigenio para formar 44 gr. de anidrido carbonio ($CO + =CO^2$), desenvolvem-se 68°,2.

A soma é $68,2 + 25,8 = 94$ calorias com na formação direta do anidrido carbonico.

3.^a Lei ou principio do trabalho maximo. — Toda a reacção quimica, que se pode produzir sem a intervenção duma energia extranha (calor, luz, eletricidade), tende para a produção do corpo ou do sistema de corpos que desenvolvem mais calor.

Este principio permite prever muitas reacções, sendo conhecidos os dados térmicos fundamentais, tais como os calores de combinação, calores de dissolução, etc.

Deste principio conclúe-se que — toda a reacção quimica que desenvolve calor e que é susceptivel de se fazer sem o concurso dum trabalho preliminar e fora da intervenção duma energia extranha, produz-se necessariamente.

As propriedades térmicas do flúor, cloro, bromo e iodo nas suas combinações com o hidrogenio são expressas no quadro seguinte:

H + Fl gaz = HFl gaz desenv.	37°,6	H + Fl = HFl liq. desenv.	49°,4
H + Cl " = HCl " "	22°,0	H + Cl " " "	39°,3
H + Br " = HBr " "	13°,5	H + Br " " "	33°,5
H + I " = HI " "	0°,8	H + I " " "	13°,6

O cloro, desenvolvendo mais calor que o bromo e iodo quando se combina com o hidrogenio, deslocará estes dois elementos nos hidrácidos gazosos ou dissolvidos.

Pela mesma razão o bromo deslocará o iodo no ácido iododrico gazoso ou dissolvido.

A acção dos hidrácidos sobre os sais formados pelos elementos halogénicos, é, em geral inversa da dos proprios elementos com o hydrogenio.

Assim, o ácido iodídrico deslocará o ácido bromídrico dos brometos; e o ácido bromídrico deslocará o ácido clorídrico dos clorêtos.

Segundo demonstra M. Berthelot, estes deslocamentos são consequencias frisantes da teoria termo-quimica.

Pecegueiro do Amaral

1926 — Pag. 48

CHIMICA INORGANICA

LEIS THERMICAS DE BERTHELOT

Antes de enuncial-as, convem saber que fazem parte de um capitulo importantissimo da chimica, denominado thermo-chimica, cujos trabalhos são devidos principalmente a Berthelot, que sobre elles escreveu uma obra: *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermo-chimie*.

A thermo-chimica é o capitulo da chimica em que se estuda o calor desenvolvido nas reacções chimicas. Parte-se deste principio que todas as reacções chimicas desenvolvem calor. Em uma o calor desenvolvido apparece, de modo a poder ser apreciado, sendo estas reacções chamadas *exothermicas*, em outras o calor, conquanto se produza, não apparece, não póde ser apreciado, porque é convertido em trabalho, sendo estas reacções denominadas *endothermicas*.

Com exemplo de reacções *exothermicas* apresentamos a combinação do chloro com ohydrogenio, do chloro com o arsesio, a acção do acido sulfurico sobre a agua, reacção esta devida a uma hydratação e acompanhada de desenvolvimento de calor, que póde ser perfeitamente apreciado. A acção da agua sobre a cal viva, sobre o oxydo de baryo bem secco, sobre o anhydrido sulfurico, sobre o anhydrido phsophorico, etc., constituem outros

tantos exemplos de reacções exothermicas, podendo em cada uma dellas apreciar-se o desenvolvimento de calor.

Como exemplo de **reacções endothermicas**, citamos a formação do bi-oxydo de azoto, do chlorureto de azoto, do hydrogenio arseniado, dos compostos oxygenados de chloro, do sulfureto de carbono, do acido cyanhydrico a partir dos elementos, do acido formico, etc.

As leis da thermo-chimica são em numero de trez:

1.^a **A lei do trabalho molecular.** “A quantidade de calor desprendido em uma reacção chimica qualquer mede a somma dos trabalhos physicos e chemicos executados nesta reacção”.

2.^a **Lei do estado inicial e do estado final.** “Si um systema de corpos simples ou compostos, tomado em condições determinadas, experimentar mudanças physicas ou chemicas, capazes de o levar a um novo estado, sem produzir effeito algum mechanicamente exterior ao systema, a quantidade de calor desenvolvido ou absorvido, por effeito destas mudanças depende unicamente do estado inicial e do estado final do systema; e é a mesma quaesquer que sejam e natureza e a continuação dos estados intermediarios”.

3.^a **Lei da energia maxima.** “Toda mudança chimica effectuada sem intervenção de energia estranha tende para a formação de corpos ou de systema de corpos, que desprendam mais calor”.

QUIMICA INORGANICA

De las clases de los doctores

Angel Sabatini y Emilio Negrete

Professores de la Facultad de Ciencias Medicas,

Universidad Nacional de Buenos Aires — 1929.

MECANICA QUIMICA

Pag. 122

Pero es, sobre todo debido a Berthelot el estudio de las oxidaciones o emisión de calor en las reacciones y es debido a él enunciado de las tres leyes fundamentales que rigen el estudio de la termoquímica.

La primera es la ley de los trabajos moleculares, la segunda ley o principio (pues él los llamaba principios) es la del estado inicial y del estado final de un sistema químico, Berthelot dice de una reacción o de un conjunto de reacciones, y la tercera ley o principio es el del trabajo máximo.

El primer principio o ley del **trabajo molecular**, dice lo siguiente: En todo sistema químico la cantidad de calor desarrollado representa la suma de los trabajos físicos, químicos y mecánicos que se cumplen este sistema (Berthelot dice: en toda reacción química, etc.)

Este principio del trabajo molecular viene a completar el enunciado de Lavoisier sobre la ley de los pesos haciéndolo más general más completo y más exacto sobre todo desde el punto de vista de la energética moderna.

En efecto, recordamos que la ley de los pesos dice que la suma de los pesos de los compuestos es igual al peso de los componentes.

Esto si se considera desde el punto de vista energético no es completamente exacto.

Por ejemplo, si se combinan cloro e hidrogeno obtenemos ácido clorhídrico; combinamos 35,45 gramos de cloro y 1 gramo de hidrógeno tendremos 36,45 gramos de ácido clorhídrico.

En suma de los componentes es igual al peso del compuesto, pero al mismo tiempo que se forman 36,5 de ácido clorhídrico se forma también **una cierta cantidad de calor** representada en este caso por 22 grandes calorías.

Si representamos la reacción en esta forma: $\text{Cl} + \text{H} = \text{ClH} + 22 \text{ C}$ lo habremos hecho en forma más completa, porque no sólo queda representada la acción de las masas entre sí, sino también los fenómenos energéticos: la cantidad de energía representada en este caso por el calor.

Y esto es tan cierto que el ácido clorídrico a la temperatura ordinaria no puede descomponerse en cloro y en hidrógeno sino que necesita esas 22 C que ha desarrollado en su formación.

Añadiéndole esas 22 calorías, entonces si se regenera el cloro y el hidrógeno en sus proporciones primitivas.

Quiere decir que esa cantidad de calor que está al estado latente o de potencia en el cloro y en el hidrógeno se transforma en energía actual al engendrarse ácido clorhídrico.

Al combinarse una molécula de bromo con una molécula de hidrógeno, produce una molécula de ácido bromhídrico y desarrolla $13 \frac{1}{2}$ calorías ($\text{Br} + \text{H} = \text{BrH} + 13,5 \text{ C}$).

Una molécula de iodo al combinarse con una molécula de hidrógeno al estado de vapor dá una molécula de ácido iodhídrico, pero absorbe 0,8 calorías.

Quiere decir, que si ponemos el iodo en presencia del hidrógeno a la temperatura ambiente, no se combinarán porque habrá que agregar 0,8 calorías por cada átomo de iodo, y a la temperatura normal de descompone el ácido iodhídrico en iodo y en hidrógeno.

Por eso es que es difícil conservarlo sin cuidados.

Hay que ponerlo a cubierto de la luz y de los demás agentes que hemos llamado en conjunto coeficiente de afinidad.

Dice el enunciado que los trabajos moleculares o el calor desarrollado rperesenta la suma de los trabajos