



# REVISTA DE CHIMICA PURA E APPLICADA



VII Anno - n.º 1

1911





PUBLICAÇÃO MENSAL

FUNDADA PELOS PROF.

A. J. FERREIRA DA SILVA, ALBERTO D. GUILAR

E

JOSÉ PEREIRA SALGADO

COM A COLLABORAÇÃO DOS SNRS.

Prof. Cons. Achilles Machado – Prof. Dr. Alvaro Basto – Prof. Charles Lepierre  
Prof. Eduardo Burnay – Engenheiro Eug. Ackermann – Dr. Hugo Mastbaum  
Prof. Cons. José Diogo Arroyo – Prof. José da Ponte e Souza  
Prof. Luiz Rebello da Silva – Prof. Rodrigues Diniz  
Prof. Cons. Virgílio Machado

VOL. VII

1911



Redacção, administração e composição

Typ. OCCIDENTAL DE PIMENTA, LOPES & VIANNA

Rua da Fabrica, 80

PORTO





## 7.º ANNO

Ao esforço generoso dos alumnos mais distinctos da Escola superior de Pharmacia do Porto se deve a fundação, em 1903 a 1904, de uma *Revista Chimico-Pharmaceutica*, a que succedeu, em 1905, com um programma mais amplo, este periodico, dirigido pelos professores da secção chimica da mesma Escola e pelos chimicos do Laboratorio Municipal do Porto.

Já lá vão seis annos! Annos de lucta e de esforço, mais con-  
ducentes ao desanimo e ao abandono, do que ao trabalho e á  
iniciativa! Comtudo, a *Revista de chimica pura e applicada* tem  
apparecido sempre, a defender a boa causa da elevação da sciencia  
chimica entre nós e da inteira necessidade de prestarmos  
mais attenção do que temos dado á cultura das sciencias, em que  
o nosso atraso é immenso!

Por uma coincidencia bem para entristecer, foi n'este periodo  
que se lançou o camartello á primeira instituição chimica do  
Porto, e se fez cessar a labuta n'esse foco de trabalho, não obs-  
tante os serviços palpaveis, evidentes, incontestaveis que prestou!

Divisam-se ao longe prenuncios de melhores dias, e, tanto  
quanto possivel, a reparação do mal já commettido. Oxalá que,  
para honra da nossa terra e d'esta cidade, as vagas esperanças de  
agora se transformem em uma realidade benefica, não só em pro-  
veito da cultura scientifica em geral, mas no interesse do nosso

commercio, da nossa agricultura e dos serviços sanitarios e medicos, que implicam com a hygiene da cidade.

Um economista notavel, EDMOND THIERRY, conhecedor do estado actual da industria e das suas necessidades, accentuava ha annos que a industria do futuro era a *industria scientifica*, em toda a accepção da palavra; e accrescentava: «desgraçados os paizes descuidados ou imprevidentes que ficarem abaixo da nova situação e das novas exigencias do trabalho industrial: serão devorados pelos seus rivaes».

Convençamo-nos nós tambem que não só pagaremos fortes tributos aos paizes estrangeiros pela falta de cultura scientifica necessaria para o conveniente aproveitamento dos recursos do paiz e das exigencias da civilisação, como tambem os nossos serviços sanitarios e agricolas serão imperfeitissimos, emquanto lhe não dermos por fundamento uma solida instrucção scientifica, e principalmente chimica, que só no trabalho dos Laboratorios se alcança.

Tudo o que não fôr isto, é edificar sobre areia.

O favor, sempre limitado, mas sempre crescente, quer por parte das pessoas illustradas, quer por parte das instancias officiaes, não tem faltado a esta *Revista*; podemos dizer d'ella — *vires acquirit eundo*. Somos levados por isso a proseguir na nossa ardua tarefa, contando com o auxilio dos nossos excellentes collaboradores e collegas, a quem muito devemos em apoio e sollicitude.

Anima-nos ainda a esperanza de que não decorrerá muito tempo sem que se possam congregar os nossos collegas n'um pensamento commum e n'uma aggremação scientifica, que possa imprimir vivo incentivo á cultura das sciencias chimicas entre nós; e não seria n'esta opportunidade que deveriamos depôr as armas.

## Primeiros elementos de thermochemica

PELO

Prof. Achilles Machado

Lente da Escola Polytechnica de Lisboa

**Trabalho. Lei da conservação do trabalho.**— Quando o ponto de applicação de uma força soffre um deslocamento diz-se que se effectua um *trabalho*.

Se considerarmos o caso simples em que a força tem intensidade e direcção constantes, o *trabalho* avalia-se, como se sabe, multiplicando a intensidade da força pela projecção, sobre a sua direcção, do caminho percorrido pelo ponto de applicação.

Assim, se um peso é elevado verticalmente, o trabalho effectuado é igual ao producto desse peso (a intensidade da força) pela altura a que foi elevado (visto que o caminho percorrido pelo ponto de applicação se projecta em verdadeira grandeza sobre a direcção da força).

Se a força é avaliada em kilogrammas e o caminho em metros, o *trabalho* vem expresso em *kilogrammetros*. A unidade de *trabalho*, o *kilogrammetro* é o trabalho effectuado para elevar o peso de 1 kilogramma a 1 metro de altura.

O *gramma-centimetro* é uma unidade 100000 vezes menor.

No systema C. G. S. a unidade de força é, como se sabe, o *dyne*, a força que determina a aceleração de 1 centimetro, quando applicada á massa de 1 gr. A unidade de *trabalho* é então o *erg*, o trabalho correspondente ao deslocamento de 1 centimetro do ponto de applicação da força de um *dyne*, na direcção da força.

Como é sabido, a massa de 1 gr. submettida á acção da gravidade, adquire, em Lisboa, uma aceleração de 980 centimetros; o peso de 1 gr. representa, pois, em Lisboa, uma força de 980 dynes; 1 dyne é portanto igual a  $\frac{1 \text{ gr.}}{980}$  e a unidade de trabalho, *erg*, corresponde ao trabalho  $\frac{1 \text{ gr.}}{980} \times 1 \text{ c.}$  Um *gramma-centimetro* equivale pois em Lisboa a 980 ergs.

O *trabalho*, do mesmo modo que a materia, *não póde ser*

*criado nem destruido.* Uma qualquer machina não póde criar trabalho; apenas póde permittir transmitti-lo de um ponto a outro. Uma alavanca, por exemplo, permite transmittir o trabalho a distancia; mas de fôrma alguma póde criar trabalho.

O trabalho da resistencia não póde ser maior que o da potencia; esta ultima força será menor do que a primeira, se o braço da potencia fôr superior ao da resistencia; mas os caminhos percorridos pelos pontos de applicação destas forças serão taes que os trabalhos de uma e outra serão eguaes.

Esta *lei da conservação do trabalho* é verdadeira para *machinas ideaes* ou *perfeitas*. No que se segue veremos em que se torna o trabalho que aparentemente desaparece nas machinas não perfeitas.

**Energia. Suas differentes fôrmas.**— De um modo geral as machinas produzem um trabalho inferior áquelle que n'ellas se introduz; a experiencia mostra que o trabalho que não se manifesta como tal *é transformado em calor*.

Nas machinas menos perfeitas, em que os *atritos* são grandes, a quantidade de trabalho que se transforma em calor póde ser consideravel.

O trabalho é, pois, susceptivel de se transformar em calor. Reciprocamente, o calor póde transformar-se em trabalho, como bem se observa nas machinas a vapor.

Do mesmo modo, póde o trabalho transformar-se em electricidade, como succede nos dynamos; ou, inversamente, a electricidade transformar-se em trabalho, como acontece nos motores electricos. Por outro lado, a electricidade póde transformar-se facilmente em calor, em luz, etc.

O trabalho e tudo em que elle póde transformar-se, e inversamente, tudo quanto póde transformar-se em trabalho—tem o nome geral de *energia*.

Assim falaremos da energia luminosa, energia calorifica, energia electrica, etc.

Um corpo submettido á acção da gravidade possui uma fôrma de *energia* que se póde chamar de *posição*, pois, conforme a altura a que se encontre, assim poderá effectuar, durante a sua quêda, um trabalho mais ou menos consideravel.

Ao passo que o corpo desce, a sua energia de posição di-

minue, transformando-se em *energia de movimento* ou *energia cinetica*.

Um pendulo, na posição mais alta da sua trajectoria, tem o maximo da energia de posição; quando o pendulo desce, a energia de posição vae transformando-se em energia cinetica ou de movimento; na posição mais baixa da trajectoria, a energia cinetica é maxima e a de posição é nulla. A partir dessa posição, a energia cinetica vae diminuindo, tornando-se nulla quando o pendulo chegar á extremidade da sua trajectoria, readquirindo ahi a energia de posição o seu valor maximo.

**Representação da energia por um producto de dois factores.**—

Para avaliar cada fórmula de energia é muito vantajoso representa-la por um producto de dois factores; um destes é chamado o *factor de intensidade*; o outro é chamado o *factor de extensidade*, de *capacidade* ou de *quantidade*.

A *energia de posição* avalia-se pelo producto  $ph$  do peso (o factor de quantidade) pela altura (o factor de intensidade).

A *energia cinetica* ou de *movimento* avalia-se pelo producto  $\frac{1}{2}mv^2$ , que representa a *força viva*; a massa é o factor de quantidade; o quadrado da velocidade o factor de intensidade.

A variação de *energia calorifica* representa-se pelo producto  $ct$  do calor especifico pela variação da temperatura; o calor especifico é o factor de quantidade, e a temperatura o factor de intensidade.

A *energia electrica* avalia-se pelo producto  $qv$  da quantidade de electricidade (factor de quantidade) pela força electromotriz (factor de intensidade).

A *energia de volume* de um gaz representa-se pelo producto  $pv$  da pressão (factor de intensidade) pelo volume (factor de quantidade), etc.

O factor de capacidade tem o caracter de uma verdadeira grandeza, que póde ser multiplicada ou dividida sem qualquer restricção, como todas as grandezas; é o que succede á massa, ao volume, á quantidade de electricidade, ao calor especifico, etc. O factor de intensidade não tem o mesmo caracter; a somma de duas temperaturas eguaes, por exemplo, não representa uma temperatura dupla de qualquer dellas. Este factor satisfaz á seguinte condição: quando em dois corpos o factor de intensidade tem o

mesmo valor, a energia não póde passar de um para outro corpo; assim, pondo em contacto dois corpos á mesma temperatura, o calor não passará de um para outro corpo, quaesquer que sejam as quantidades de calor que elles contenhão, isto é, quaesquer que sejam os seus calores especificos.

**Princípio da conservação da energia.**—Todas as numerosas tentativas para realizar o *movimento perpétuo*, isto é, para inventar machinas capazes de criar trabalho, foram infructiferas. Deste facto podemos concluir, *à posteriori*, a *impossibilidade de criar energia*. Ao passo que as machinas são mais perfeitas, a experiencia mostra que mais nos aproximamos de obter com ellas um *trabalho egual áquelle que é despendido*.

Uma fôrma de energia póde transformar-se, como dissemos, em outra fôrma de energia; mas ao *desapparecimento de uma certa quantidade de energia, sob uma certa fôrma, corresponde necessariamente o apparecimento de uma quantidade equivalente de outra fôrma de energia*.

Assim, ao desapparecimento de 427 kilogrammetros corresponde o apparecimento de uma grande caloria.

Quando a electricidade se transforma em calor, por cada grande caloria que se liberta, desapparece uma energia electrica de 4,17 watts-segundo (1).

**Energia chimica.**—Entre as diferentes fôrmas de energia temos que considerar a *energia chimica*. A combustão do carvão, por exemplo, representa um phenomeno em que a energia chimica se póde transformar em trabalho, como succede nas machinas a vapor.

Cada substancia, com um dado peso e em determinadas condições, (estado physico, temperatura, pressão, etc.) possui uma *dada quantidade de energia chimica* ou *energia intrinseca*.

Consideremos um systema de substancias que reagem entre si, transformando-se em novas substancias. Tendo em vista a lei da conservação da energia, concluimos que, se a somma das energias chímicas dos reagentes fôr superior á somma das energias chímicas dos productos da reacção, uma parte da energia chi-

(1) Um *watt* é o trabalho, por segundo, de 1 volt quando determina a corrente de 1 ampère.

mica das substancias primitivas transformar-se-ha em outra fórma de energia, geralmente em *calor*: a reacção é *exothermica*.

Se, pelo contrario, a somma das energias chemicas dos productos da reacção é superior á somma das energias chemicas dos reagentes, a transformação será acompanhada necessariamente de uma absorpção de calor: a reacção será *endothermica*.

Estamos suppondo que a transformação chimica se realizou *sem mudança notavel de volume do systema*. Se tal não fôr o caso, se houver, por exemplo, um augmento consideravel de volume (devido á formação de gazes), este augmento não poderá dar-se sem que o systema effectue o trabalho necessario para vencer a pressão atmospherica. Neste caso, o calor libertado, augmentado do calor despendido naquelle trabalho externo, representa a differença entre a somma das energias chemicas dos reagentes e a somma das energias chemicas dos productos da reacção.

Se, pelo contrario, a transformação fôr acompanhada de uma diminuição consideravel de volume (desapparecimento de gazes ou contracção de volume, devida á combinação de substancias gazosas), será a pressão externa que fará um trabalho que se transformará em calor ganho pelo systema. Neste caso, o calor libertado na reacção, diminuido do calor correspondente ao trabalho feito pela pressão atmospherica, representará a differença entre a energia chimica total dos reagentes e a energia chimica total dos productos da reacção.

**Objecto da Thermochimica.**— Não temos meio de avaliar a quantidade total de energia chimica contida em uma substancia ou em um grupo de substancias; apenas podemos avaliar as variações de energia chimica que se dão nas transformações chemicas; esta avaliação, como já foi dito, faz-se medindo o calor libertado ou absorvido e o trabalho externo correspondente á variação de volume do systema durante a transformação.

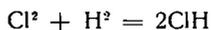
Não sabemos determinar os dois factores da energia chimica; porisso, as variações da energia chimica são avaliadas em unidades de calor (em calorias).

A parte da chimica que se occupa em determinar as variações da energia chimica, medindo o calor libertado ou absorvido, nas transformações chemicas, é a *thermochimica*.

Nos tempos modernos a maior parte dos trabalhos realizados em thermochemica devem-se ao professor dinamarquez JULIO THOMSEN (a partir de 1853) e ao illustre professor francez BERTHELOT (a partir de 1865). Os dois notaveis investigadores falleceram ha poucos annos, deixando um e outro uma grandiosa obra, attestada por importantes publicações.

**Notação thermochemica.**—As equações chemicas apenas traduzem, como se sabe, o principio da conservação da materia.

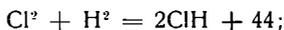
Se escrevermos:



o signal = representa que a massa 73 gr. do acido chlorhydrico formado é igual á somma 71 + 2 das massas do chloro e do hydrogenio que concorreram para a formação daquelle acido.

Como porém esta combinação de 71 gr. de chloro com 2 gr. de hydrogenio liberta 44 grandes calorias (sem que haja variação de volume), é evidente que o systema dos reagentes tem uma energia chimica superior de 44 grandes calorias á energia chimica do gaz acido chlorhydrico formado.

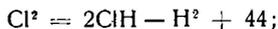
Se quizermos que a energia que figura nos dois membros da equação seja a mesma, teremos que addicionar no segundo membro a quantidade de calor libertado:



neste caso os symbolos e as formulas representam não só as massas mas tambem as energias chemicas das substancias.

A equação anterior mostra que a somma da energia chimica de 71 gr. de chloro com a energia chimica de 2 gr. de hydrogenio é igual á energia chimica de 73 gr. de gaz acido chlorhydrico augmentada de 44 grandes calorias.

Se da equação tirarmos o valor de  $\text{Cl}^2$ , teremos:

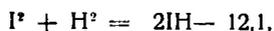


o que mostra que a energia de uma molecula-gramma de chloro é igual a 44 calorias mais a differença entre as energias chimi-

cas de 2 moleculas-grammas de gaz acido chlorhydrico, e de uma molecula-gramma de hydrogenio.

Se a reacção fôr endothermica, o calor absorvido apparecerá no 2.º membro da equação chimica com o signal—.

Assim:



mostra que a energia de 2 moleculas-grammas de acido iodhydrico gazoso é superior de 12,1 grandes calorias á somma das energias de 254 gr. de iodo solido e 2 gr. de hydrogenio gazoso.

Evidentemente a energia de uma substancia é variavel com a sua temperatura e estado physico.

Consideremos, por exemplo, a agua liquida á temperatura  $t$ ; seja  $E$  a energia chimica de 18 gr. de agua, a essa temperatura; para aquecer este peso de agua desde a temperatura  $t$  até  $t'$ , é preciso gastar uma quantidade de calor  $18c(t' - t)$ , sendo  $c$  o calor especifico da agua entre as temperaturas  $t$  e  $t'$ .

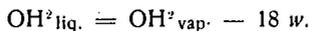
A energia de 18 gr. de agua á temperatura  $t'$  é pois:

$$E' = E + 18 c (t' - t).$$

Consideremos agora a agua solida; seja  $E_1$  a energia de 18 gr. de agua solida, a  $0^o$ ; para fundir este peso de agua o calor gasto é  $18 \varphi$ , sendo  $\varphi$  o *calor de fusão* referido a 1 gramma; teremos pois:



Do mesmo modo, sendo  $w$  o calor de volatilização da agua, teremos:



Se a energia chimica varia com a temperatura e com o estado physico, precisamos convencionar que os symbolos e as formulas que figuram nas equações da thermochemica representam as energias chimicas das substancias a que se referem, a uma dada temperatura e em um dado estado physico.

Suppõem-se, em geral, os elementos no estado physico a que se encontram á temperatura de 18° a 20°. Assim considera-se o hydrogenio gazoso, o enxofre e o iodo solidos, o bromo e o mercurio liquidos, etc.

Quando um elemento pôde existir em diferentes estados allotropicos, a transformação de um para outro estado faz-se com libertação ou absorpção de calor; o mesmo elemento, em estados allotropicos diferentes, tem pois quantidades variaveis de energia chimica. Nas equações da thermochemica entende-se que taes elementos se encontram em um estado determinado; suppõe-se, por exemplo, que o enxofre é a variedade orthorhombica; que o phosphoro está no estado de phosphoro ordinario, etc.

Quanto aos compostos cujas formulas figuram nas equações da thermochemica, indica-se, pelo emprego de caracteres diferentes para representar os symbolos, se esses compostos são considerados no estado solido, liquido ou gazoso.

Muitas vezes, em lugar de escrever as equações pelo modo indicado, escrevem-se dentro de um parenthesis, separados por uma virgula, os symbolos dos elementos ou as formulas dos reagentes que se *combinam*. Assim (S,O<sup>4</sup>, Pb) = 216,2 representa o calor de formação da molecula-gramma do sulfato de chumbo solido, pela combinação de 32 gr. de enxofre solido orthorhombico, 64 gr. de oxygenio gazoso e 207 gr. de chumbo solido.

Do mesmo modo (SO<sup>3</sup>, OPb) = 59,2 representa o calor desenvolvido na combinação do peso SO<sup>3</sup> de anhydrido sulfurico solido com o peso OPb de oxydo de chumbo solido.

O symbolo *aq* (*aqua*), escripto á direita de uma formula, serve para indicar que a substancia que essa formula representa foi dissolvida, á temperatura de 18°, em uma quantidade de agua sufficientemente grande para que a addição de uma nova quantidade de agua já não desenvolva nem absorva calor. Corresponde geralmente a 200 a 400 moleculas-grammas de agua (3.600 a 7.200 gr.) por cada molecula-gramma de substancia dissolvida. Assim (Cl,Na, aq.) = 96,5 representa o calor que resultaria da combinação de 35,5 gr. de chloro gazoso com 23 gr. de sodio solido e da subsequente dissolução, em muita agua, do chloreto de sodio formado.

Tratando-se de representar o calor libertado em reacções

differentes de combinações, separam-se geralmente os symbolos ou as formulas dos reagentes por dois pontos ou por ponto e virgula. Assim:  $(2\text{ClH aq.}; \text{Zn}) = 342$  representa o calor que se liberta quando o peso Zn de zinco se dissolve no peso 2ClH de acido chlorhydrico diluido ( $\text{ClH} + 200\text{OH}^2$ ).

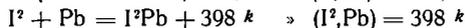
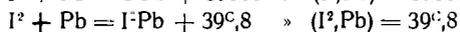
**Unidades de calor.**—Muitas vezes em thermochemica toma-se como unidade de calor a *pequena caloria* a  $18^\circ$ , isto é, o calor necessario para aquecer um gramma de agua liquida, de  $18^\circ$  a  $19^\circ$ ; outras vezes toma-se como unidade a *grande caloria*, que é 1000 vezes maior, pois representa o calor necessario para aquecer de  $18^\circ$  a  $19^\circ$  a massa de 1000 gr. de agua.

É mais commodo fazer uso da unidade adoptada por OSTWALD, que representa a quantidade de calor necessario para aquecer de  $18^\circ$  a  $19^\circ$  a massa de 100 gr. de agua. É, pois, uma unidade 100 vezes maior do que a pequena caloria ou 10 vezes menor do que a grande caloria. A adopção desta unidade tem a vantagem de evitar o emprego de casas decimaes ou de zeros inuteis na representação dos calores libertados ou absorvidos.

Designaremos a pequena caloria por *c*, a grande caloria por *C* e a *caloria de OSTWALD* por *k*.

Quando não fizermos indicação especial entende-se que os calores estão referidos a calorias de OSTWALD.

Exemplo:



**Equação dos gazes perfeitos.**—Como se sabe, o volume *v* de uma dada massa de gaz, á temperatura *t* e á pressão *p* está relacionado com o volume *v*<sub>0</sub> da mesma massa de gaz á temperatura  $0^\circ$  e á pressão *p*<sub>0</sub>, pela seguinte expressão, que traduz as leis de BOYLE e de GAY-LUSSAC:

$$\frac{v_0}{v} = \frac{p}{p_0} \times \frac{1}{1 + \alpha t}$$

donde:

$$v = \frac{v_0 p_0}{p} (1 + \alpha t)$$

Supponhamos que a pressão é medida em grammas por centimetro quadrado: neste caso, a pressão atmospherica normal é o peso em grammas de

uma columna de mercurio de 76 centimetros de altura e um centimetro quadrado de base, á temperatura 0°; é pois:

$$p_0 = 76 \times 13,6 = 1033 \text{ gr.}$$

(visto ser 13,6 a densidade do mercurio).

Como  $\alpha = \frac{1}{273}$ , teremos:

$$v = \frac{1033 v_0}{p} \left( 1 + \frac{t}{273} \right)$$

Começando a contar as temperaturas não do zero centigrado, mas a partir de  $-273^\circ$  centigrados, isto é, fazendo  $T = t + 273$ , quer dizer, fazendo uso das *temperaturas absolutas*, teremos:

$$v = \frac{1033 v_0}{p} \left( 1 + \frac{T - 273}{273} \right)$$

donde:

$$pv = \frac{1033 v_0}{273} T.$$

Chamando  $R$  á constante  $\frac{1033 v_0}{273}$ , teremos:

$$pv = RT.$$

Esta formula applica-se geralmente a uma determinada massa de gaz; a constante  $R$  varia, portanto, de gaz para gaz.

É mais commodo applicar a formula a um volume constante de gaz, ao volume da molecula-gramma; neste caso, a constante  $R$  é a mesma para todos os gazes, e tem o valor:

$$R = \frac{1033 v_0}{273} = \frac{1033 \times 22400}{273} = 84700$$

em numeros redondos.

A formula  $pv = RT$  traduz, neste caso, além das leis de BOYLE e GAY-LUSSAC, a lei de AVOGADRO.

Querendo applicar a formula á massa de  $n$  moleculas-grammas de gaz será:

$$pv = nRT;$$

e sendo  $\pi$  o peso considerado do gaz, de peso molecular  $M$ , será  $n = \frac{\pi}{M}$ ; e, portanto:

$$pv = \frac{\pi}{M} RT = 84700 \frac{\pi}{M} T.$$

**Calor correspondente ás variações de volume de que são acompanhadas as transformações químicas.**— Já dissemos que se uma transformação chimica fôr acompanhada de uma variação consideravel de volume, é preciso attender ao calor correspondente ao trabalho que essa variação de volume determina.

Para calcular facilmente esse calor consideremos um cylindro de um centimetro quadrado de secção interior, e no qual se move sem attrito um embolo; supponhamos que o cylindro é fechado em uma das bases, contra a qual o embolo está encostado; admittamos que entre essa base e o embolo se desenvolve uma molecula-gramma de um gaz qualquer; sendo  $t$  a temperatura e  $p$  a pressão do gaz (que é egual á pressão externa que o embolo tem que vencer durante o seu movimento), o volume do gaz desenvolvido será, como vimos, em centimetros cubicos:

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{84700 T}{p}.$$

Como o cylindro tem, por hypothese, a secção de 1 centimetro quadrado, o caminho  $c$  percorrido pelo embolo, durante a libertação do gaz, é, em centimetros lineares:

$$c = \frac{84700 T}{p}.$$

O trabalho é o producto deste caminho pela força applicada sobre o embolo, que é a pressão externa  $p$ ; este trabalho tem, pois, o valor:

$$84700 T;$$

e é, portanto, independente da pressão.

Para avaliar o calor correspondente a este trabalho, basta conhecer o equivalente mechanico do calor. Já dissemos que a pequena caloria equivale a 42700 grammas-centimetros; por conseguinte, o calor correspondente ao trabalho de que se trata é  $\frac{84700 T}{42700}$ , ou approximadamente  $2T$ .

O desenvolvimento de uma molecula-gramma de um gaz á temperatura absoluta  $T$ , corresponde pois a um trabalho que absorve  $2T$  calorias pequenas.

Por cada *volume* 11.200 cc. de gaz que se fórma, sob pressão constante, em uma reacção, ha pois um trabalho que absorve T calorías pequenas. Assim, por exemplo, se se libertarem 10 litros de hydrogenio, á temperatura de 20°, o trabalho exterior correspondente é de  $\frac{10}{11.2} (20 + 273) = 261$  calorías pequenas.

Se durante uma transformação chimica ha uma contracção de volume, é a pressão externa que faz o trabalho; o calor correspondente é ganho pelo systema; neste caso a variação de energia chimica na passagem dos reagentes para os productos da reacção é igual ao calor libertado diminuido do calor correspondente ao trabalho externo; este calor é de T calorías pequenas por cada volume (11200 cc.) de gaz que desaparece na contracção.

*Exemplos:* Quando se dissolve um atomo-gramma de zinco em acido sulfurico num certo grau de diluição á temperatura de 20°, desenvolveram-se 34200 calorías pequenas. O calor correspondente ao trabalho effectuado pelos dois volumes de hydrogenio libertado é  $2T = 2(273 + 20) = 586$ ; a variação de energia chimica foi, pois, correspondente a  $34.200 + 586 = 34786$  calorías pequenas.

Na combustão do hydrogenio com o oxygenio (sob pressão constante), com formação de agua líquida (a 20°), libertam-se 68400 calorías pequenas, por cada dois grammas de hydrogenio; a contracção de volume é igual a 3 volumes; a variação de energia durante a transformação corresponde, pois, a  $68400 - 3(273 + 20) = 68400 - 879 = 67521$  c.

**Lei da constancia do calor total ou principio do estado inicial e do estado final.** — «O calor desenvolvido em uma transformação chimica (quando não haja trabalho exterior) depende apenas do estado inicial e do estado final; é independente dos estados intermedios».

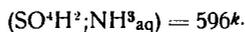
Esta lei que foi pela primeira vez enunciada por HESS, o verdadeiro fundador da thermochimica (1840), e é uma consequencia da lei da conservação da energia, descoberta pouco mais tarde.

Effectivamente o systema de substancias de que se parte (estado inicial) possui uma certa energia chimica; o systema que resulta da transformação (estado final) tambem possui uma determinada energia.

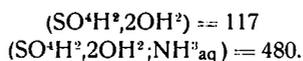
Quando o systema inicial se tiver transformado no systema final (sem variação de volume) a quantidade de energia transfor-

inada em calor é a differença entre as energias chemicas dos dois systemas; este calor libertado é, pois, independente do modo por que se fez a transformação.

*Exemplo.* Podemos fazer reagir acido sulfurico concentrado sobre um soluto diluido de ammoniaco; teremos:



Faça-se a transformação por outro modo: dilua-se primeiramente a molecula-gramma do acido sulfurico em 2 moleculas-grammas de agua, e faça-se reagir o liquido obtido sobre o soluto de ammoniaco; teremos:



Ora  $117 + 480$  é igual a 597,, valor que, dentro dos limites dos erros experimentaes, concorda com a cifra de calorías 596 obtidas na primeira reacção.

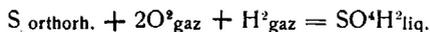
#### **Aplicação do principio do estado inicial e do estado final.—**

Este principio tem uma constante applicação em thermochimica, e é principalmente utilizado para determinar indirectamente calores de reacção que não podem ser medidos directamente; ou porque essas reacções são na verdade irrealizaveis; ou porque, sendo realizaveis, não podem ser effectuadas no seio de um calorimetro, em condições convenientes.

Em seguida daremos alguns exemplos muito importantes da applicação do principio fundamental da thermochimica á determinação indirecta de calores de formação de varios compostos.

**Calores de formação.**— Chama-se calor de formação de um composto (a partir dos elementos) ao calor que se libertaria se a molecula-gramma deste composto (em um determinado estado physico) fosse formada pela união directa dos elementos, no estado physico em que se encontram á temperatura de 18°.

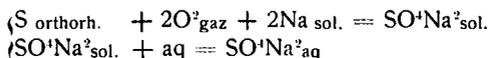
Assim o calor de formação do acido sulfurico liquido seria o calor que se libertaria se conseguissemos realizar a reacção que se representa na equação seguinte:



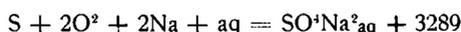
*Calor de formação de uma substancia dissolvida* é o calor que resultaria da formação de uma molecula-gramma dessa

substancia, á custa da união directa dos elementos, mais o calor devido á subsequente dissolução da substancia numa quantidade consideravel de agua.

O calor de formação do sulfato de sodio dissolvido, por exemplo, seria o calor libertado nas duas reacções:



Este calor de formação designa-se por uma unica equação:

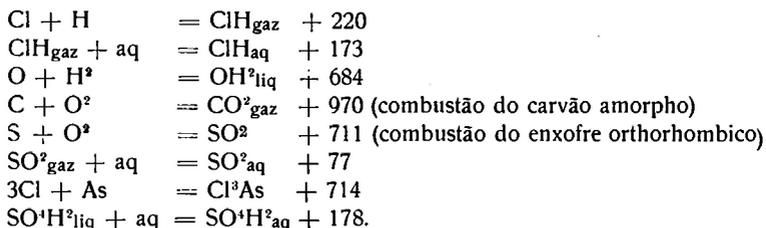


ou :

$$(S, O^4, Na^2, aq) = 3289.$$

*a) Determinação directa dos calores de formação.*— Quando uma reacção póde effectuar-se em poucos minutos no seio de um calorimetro, não é difficil medir directamente o calor dessa reacção.

Podemos, por exemplo, medir directamente os calores de formação seguintes :



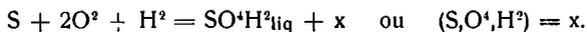
*b) Determinação indirecta dos calores de formação.*— Quando não se póde medir o calor de formação de um composto determina-se *indirectamente* esse calor, lançando mão do principio do estado inicial e do estado final.

Trata-se de estabelecer dois cyclos de reacções que tenham ambos o mesmo estado inicial e o mesmo estado final; num dos cyclos figura a reacção de calor desconhecido; a todas as outras reacções dos dois cyclos devem corresponder calores já conhecidos. Sommando os calores em um cyclo e no outro é egualando

as duas sommas, teremos uma equação do 1.º grau a uma incognita, cujo valor se deduz immediatamente.

Appliquemos o methodo a alguns exemplos importantes:

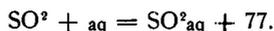
1.º Determinar o *calor de formação do acido sulfurico liquido*, a partir do enxofre orthorhombico, do oxygenio e do hydrogenio gazosos:



a) Queime-se o enxofre orthorhombico no oxygenio, em uma camara de combustão mergulhada na agua de um calorimetro, isto é, determine-se o *calor de combustão* do enxofre ou, o que é o mesmo, o *calor de formação* do gaz anhydrido sulfuroso:



b) Dirija-se o gaz para a agua de um calorimetro, onde é absorvido; o calor de dissolução será:



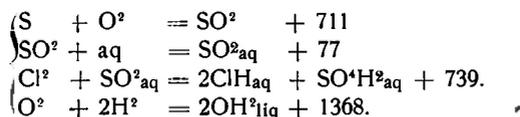
c) Sobre o soluto obtido faça-se reagir uma corrente de chloro, que terminará a oxydção do anhydrido sulfuroso, transformando o seu soluto em acido sulfurico diluido:



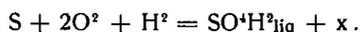
d) Considere-se, por outro lado, o calor libertado na formação de duas moleculas-grammas de agua liquida, pela combustão do hydrogenio no oxygenio:



Com as quatro reacções indicadas, cujos calores são conhecidos, constituiremos um cyclo:



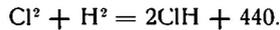
e) Considere-se agora a equação correspondente á reacção cujo calor se quer determinar, e não póde ser medido directamente:



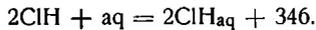
f) Dilua-se acido sulfurico liquido em uma quantidade de agua sufficiente para que uma nova diluição já não determine libertação de calor; teremos:



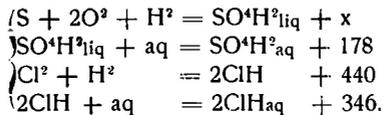
g) Por outro lado, considere-se a formação de duas moleculas-grammas de gaz acido chlorhydrico, pela combustão do chloro secco no hydrogenio; teremos:



h) Considere-se finalmente a dissolução do gaz acido chlorhydrico em uma grande quantidade de agua; teremos:



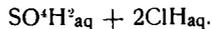
Com as 4 equações ultimas constituamos um segundo cyclo:



Os dois cyclos tem o mesmo estado inicial e o mesmo estado final (1). Em ambos o estado inicial é:



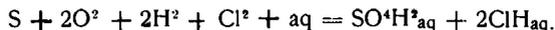
e o estado final:



(1) Quando se tem disposto em cyclos as equações chemicas, é facil de reconhecer qual é o estado inicial: sommam-se membro a membro todas as equações de um cyclo e na equação resultante fazem-se as possiveis simplificações; as substancias que figurarem no 1.º membro da equação assim obtida representam o *estado inicial*; as que figurarem no 2.º membro representam o *estado final*.

Quando em um dos membros da equação resultante figurar *aq* ou *2aq*, etc., e no outro membro figurar  $\text{OH}^2$  ou  $2\text{OH}^2$ , etc., estas ultimas quantidades podem eliminar-se, pois já se disse que não se observa qualquer phenomeno thermico quando, depois de ter juntado o peso *aq* de agua, se juntar qualquer outro peso  $\text{OH}^2$ ,  $2\text{OH}^2$ , etc. Pela mesma razão tanto importa fazer figurar na equação resultante *aq* como *2aq*, etc.

Em qualquer dos cyclos acima figurados a equação que resulta de sommar membro a membro todas as equações do cyclo é:



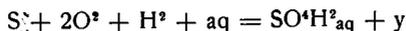
Teremos, pois:

$$711 + 77 + 739 + 1368 = x + 178 + 440 + 346;$$

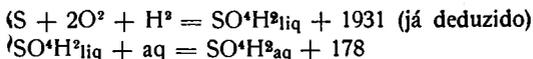
donde:

$$x = 1931.$$

Se quizermos calcular o calor de formação do acido sulfurico muito diluido teremos:



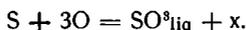
e por outro lado:



donde:

$$Y = 1931 + 178 = 2109.$$

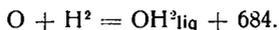
2.º *Calor de formação do anhydrido sulfurico liquido:*



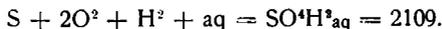
a) Faça-se reagir uma molecula-gramma de anhydrido sulfurico liquido sobre uma grande quantidade de agua:



b) Conhece-se o calor de formação da agua liquida:



Já determinámos indirectamente o calor de formação do acido sulfurico muito diluido:



Na ultima reacção o estado inicial ( $S + 2O^2 + H^2 + aq$ ) e o estado final ( $SO^4H^2_{aq}$ ) são os mesmos que no cyclo constituído pelas três reacções anteriores. Teremos pois:

$$x + 392 + 684 = 2109;$$

donde:

$$x = 1031.$$

3.º *Calor de formação da soda caustica :*

a) Meça-se o calor libertado pela acção do sodio sobre uma grande quantidade de agua:

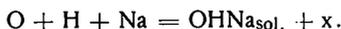


b) Considere-se a formação da agua:

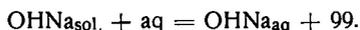


Com estas duas reacções constitua-se um primeiro cyclo.

c) Considere-se a reacção de calor desconhecido:



d) Dissolva-se a soda caustica numa grande quantidade de agua:



Com as duas ultimas reacções constitua-se o 2.º cyclo.

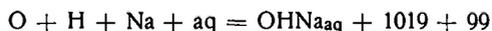
Em ambos os cyclos o estado inicial e o estado final são os mesmos; terems pois:

$$434 + 684 = x + 99$$

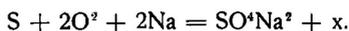
donde:

$$x = 1019.$$

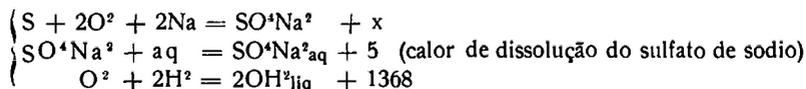
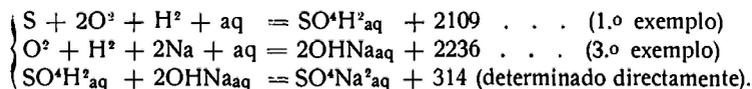
O calor da formação da soda caustica em soluto muito diluido será:



isto é, terá o valor 1118.

4.º *Calor de formação do sulfato de sodio solido:*

Estabeleceremos os dois cyclos seguintes de reacções:



O estado inicial nos dois cyclos é:  $\text{S} + 3\text{O}^2 + 2\text{H}^2 + 2\text{Na} + \text{aq}$ ; o estado final é  $\text{SO}^4\text{Na}^2_{\text{aq}}$ .

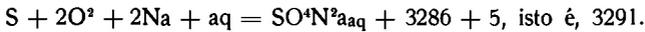
Temos pois:

$$2109 + 2236 + 314 = x + 5 + 1368$$

donde:

$$x = 3286.$$

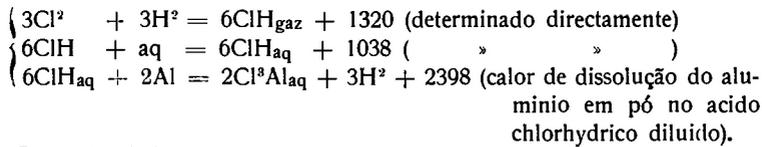
O calor de formação do sulfato de sodio dissolvido é:



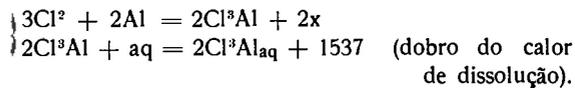
5.º *Calor de formação do chloreto de aluminio solido:*



Estabeleceremos os dois cyclos seguintes de reacções:



Por outro lado:



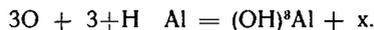
teremos:

$$1320 + 1038 + 2398 = 2x + 1537;$$

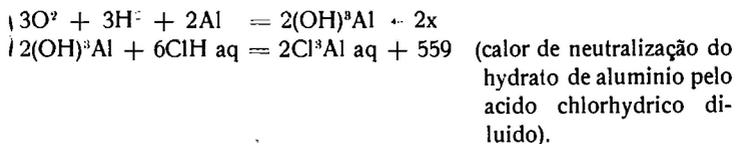
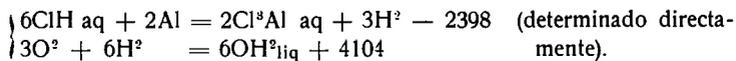
donde:

$$x = 1609.$$

6.º *Calor de formação do hydrato de aluminio solido:*



Formaremos os dois cyclos seguintes de reacções:



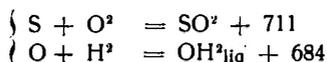
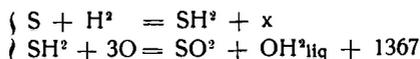
Dos dois cyclos anteriores, em que o estado inicial e o estado final são os mesmos, deduz-se:

$$x = 2971.$$

7.º *Calor de formação do ácido sulfydrico :*

Se a substancia cujo calor de formação se pretende conhecer é combustivel, podemos determinar, por um lado, o seu *calor de combustão* e por outro lado os calores de combustão dos elementos combustiveis (¹).

Teremos os dois cyclos

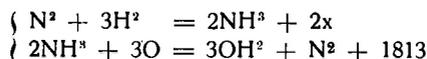


donde se tira :

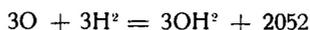
$$x = 28.$$

8.º *Calor da formação do ammoniaco:*

Podemos queimar o ammoniaco e por outro lado queimar a massa de hydrogenio que nelle entra; teremos:



e:



donde tiraremos:

$$2x + 1813 = 2052$$

e:

$$x = 119.$$

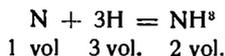
Este calor de formação 119 é correspondente á formação do gaz ammoniaco *sob pressão constante*, porque tambem sob pressão constante (a pressão atmospherica) se considerou a combustão do ammoniaco e a do hydrogenio.

Se quizermos conhecer o calor de formação do ammoniaco sob volume

(¹) Chama-se *calor de combustão* de um composto ao calor que se liberta quando uma molecula-gramma do composto arde no seio do oxygenio. Para os elementos combustiveis, o calor de combustão é referido ao *atomo-gramma*.

O calor de combustão pôde ser determinado sob *pressão constante* ou sob *volume constante*. Do calor de combustão sob volume constante passa-se para o calor de combustão sob pressão constante (de que geralmente se faz uso), attendendo ás variações do volume que se dariam se a pressão fosse constante, tendo em vista, como dissemos, que por *cada volume de gaz* que desaparece á temperatura absoluta T, a pressão externa faz um trabalho equivalente a T calorias pequenas.

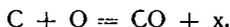
constante attenderiamos a que n'este caso deixaria de se dar a contracção de dois volumes, que se dá quando a formação se passa sob pressão constante:



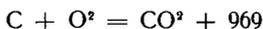
Sob volume constante, o calor de formação seria pois diminuido da quantidade de calor que corresponde á contracção de dois volumes, e que já vimos ser igual a  $2T$ ; a  $20^\circ$  essa quantidade de calor é  $2 \times 293 = 586$  ou approximadamente  $6k$ .

O calor de formação do gaz ammoniaco sob volume constante seria, pois,  $119 - 6 = 113k$ .

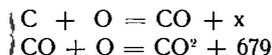
9.º *Calor de formação do oxydo de carbono:*



Queima-se, por um lado, o carbono amorpho, e, por outro lado, o gaz oxydo de carbono; teremos



e:



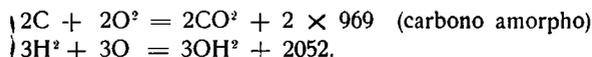
donde:

$$x = 969 - 679 = 290.$$

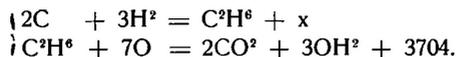
10.º *Calor de formação de um composto organico:*

O calor de formação de um composto organico é calculado indirectamente, por meio da determinação directa do calor de combustão.

Seja, como exemplo, determinar o calor de formação da ethana  $\text{C}^2\text{H}^6$ . Queimando os elementos, teremos:



Por outro lado:



Com os dois cyclos tem o mesmo estado inicial e o mesmo estado final, será:

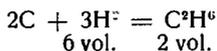
$$1938 + 2052 = 3704 + x$$

donde :

$$x = 1938 + 2052 - 3704 = 286.$$

«O calor de formação de um composto organico é, pois, igual á diferença entre a somma dos calores de combustão dos elementos e o calor de combustão do composto».

Na formação da ethana sob pressão constante ha uma contracção de 4 vol.:



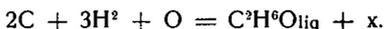
Daqui se conclue que o calor de formação sob volume constante será (a 20°):

$$286 - \frac{4T}{100} \text{ calorías de OSTWALD}$$

isto é, o calor de formação da ethana, sob volume constante, será:

$$286 - 4 \times 2,93 = 274k.$$

10.º *Calor de formação do alcool ethylico liquido:*



Teremos:

$$\begin{cases} 2C + 2O^2 = 2CO^2 + 1940 \\ 3O + 3H^2 = 3OH^2_{liq} + 2052 \end{cases}$$

Por outro lado:

$$\begin{cases} 2C + 3H^2 + O = C^2H^6O_{liq} + x \\ C^2H^6O_{liq} \text{ a } 18^\circ = C^2H^6O_{liq} \text{ a } 78^\circ - \frac{27,4(78-18)}{100} \text{ (calor necessario para aquecer o alcool liquido desde } 18^\circ \text{ até á temperatura da ebullicão).} \\ C^2H^6O_{liq} \text{ a } 78^\circ = C^2H^6O_{vap} \text{ a } 78^\circ - 98 \text{ (calor de volatilização á temperatura da ebullicão).} \\ C^2H^6O_{vap} \text{ a } 78^\circ + 3O^2 = 2CO^2 + 3OH^2 + 3418 \text{ (calor de combustão do vapor de alcool á temperatura da ebullicão).} \end{cases}$$

o numero 27,4 é o calor especifico molecular (producto do calor especifico pelo peso molecular) do alcool liquido, expresso esse calor especifico em pequenas calorías.

Dos dois cyclos acima representados deduz-se:

$$x = 1940 + 2052 + \frac{27,4}{100} (78 - 18) + 98 - 3418$$

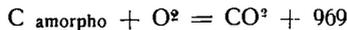
ou:

$$x = 688.$$

**Energias diferentes que o mesmo elemento possui em diferentes estados allotropicos.**—A passagem de um elemento de um estado allotropico a outro é acompanhada de uma variação de energia. Esta variação pôde determinar-se fazendo applicação do principio do estado inicial e do estado final.

Determinando o calor de combustão do carbono amorpho e o do diamante, pôde calcular-se a variação de energia correspondente á passagem de um estado allotropico ao outro.

Teremos:



e:

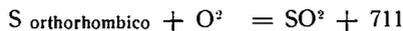
$$\begin{cases} C \text{ amorpho} & = C \text{ diamante} + x \\ C \text{ diamante} + O^2 & = CO^2 + 945 \end{cases}$$

donde:

$$x = 969 - 945 = 24$$

isto é, a energia do carbono amorpho excede de 24 calorias de OSTWALD a energia do carbono-diamante.

Queimando o enxofre orthorhombico e o enxofre monoclinico temos:



e:

$$\begin{cases} S \text{ orthorhombico} & = S \text{ monoclinico} + x \\ S \text{ monoclinico} + O^2 & = SO^2 + 717 \end{cases}$$

donde:

$$x = 711 - 717 = -6$$

isto é, a energia do enxofre orthorhombico é inferior de 6 calorias de OSTWALD á energia do enxofre monoclinico; a transformação do enxofre monoclinico em orthorhombico faz-se espontaneamente e liberta 6 calorias de OSTWALD

Do mesmo modo a transformação do oxygenio em ozono absorve cerca de 300 calorias de OSTWALD.

A transformação do phosphoro ordinario em phosphoro vermelho liberta

cêrca de 273<sup>k</sup>; o phosphoro vermelho tem, pois, uma energia chimica inferior de 273<sup>k</sup> á do phosphoro ordinario.

**Calcular o calor de uma reacção qualquer.** — Chama-se *calor de reacção* ao calor que se libertaria (ou absorveria) quando essa reacção se realizasse entre os reagentes, com os pesos representados na equação chimica que traduz a reacção.

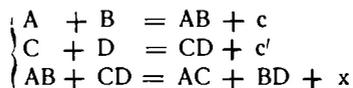
Consideremos uma reacção qualquer :



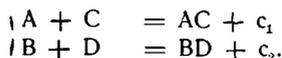
Em um cyclo faça-se figurar a formação dos reagentes (a partir dos elementos) e a reacção considerada que se passa entre elles.

Em um segundo cyclo considere-se a formação (a partir dos elementos) dos productos da reacção.

Teremos :



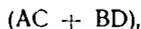
e :



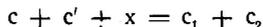
Como os dois cyclos tem o mesmo estado inicial



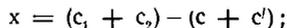
e o mesmo estado final :



teremos :

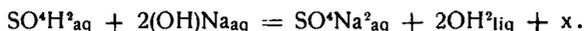


donde :



isto é: «o calor de uma reacção calcula-se sommando os calores de formação dos productos da reacção e desta somma subtraindo a somma dos calores de formação dos reagentes».

Seja, por exemplo, calcular o calor da reacção traduzida pela equação seguinte:



Os calores de formação tem os valores:

$$(\text{S}, \text{O}^4, \text{H}^2, \text{aq}) = 2107; (\text{O}, \text{H}, \text{Na}, \text{aq}) = 1118$$

$$(\text{S}, \text{O}^4, \text{Na}^2, \text{aq}) = 3289; (\text{O}, \text{H}^2)_{\text{liq}} = 684$$

Será:

$$x = (3289 + 2 \times 684) - (2107 + 2 \times 1118) = 314.$$

A determinação directa do calor de neutralização do acido sulfurico diluido pela soda, em soluto diluido, conduziu ao valor 314.

Como se vê, desde que se conheçam os calores de formação (a partir dos elementos) de todos os compostos, fica-se habilitado a calcular os calores de quaesquer reacções.

**Necessidade de attender aos estados physicos das substancias que figuram nas reacções.**—No calculo do calor de uma reacção, pela fórmula acima indicada, é evidentemente necessario fazer figurar o calor de formação de cada composto no estado physico (solido, liquido, gazoso ou dissolvido) em que elle se encontre.

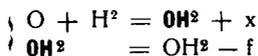
As tabellas da thermochimica devem, pois, dar os calores de formação de todas as substancias em todos os estados physicos ou darem os calores de formação em um dado estado physico (por exemplo no estado solidos), dando então os calores de fusão, de volatilização e de dissolução das differentes substancias.

Nas equações da thermochimica podem indicar-se com caracteres differentes as formulas das substancias nos differentes estados physicos; assim a formula  $\text{OH}^2$  indicará, por exemplo, agua *liquida*;  $\text{OH}^2$  indicará a agua no estado de *vapor* e  $\text{OH}^2$  a agua *solida*.

Sendo  $f$  o calor de fusão do gelo, teremos, em vista do principio fundamental da thermochimica:



e:



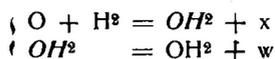
donde :

$$x = c + f.$$

Do mesmo modo, sendo  $w$  o calor de volatilização da agua, teremos:



e:



donde :

$$x = c - w.$$

Isto é: «o calor de formação de uma substancia solida é igual ao calor de formação da substancia liquida sommado com o calor de fusão».

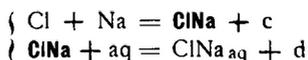
«O calor de formação de uma substancia no estado gazoso é igual ao calor de formação da substancia liquida diminuido do calor de volatilização».

Do mesmo modo, o calor de formação de uma substancia no estado solido é igual ao calor de formação da substancia no estado gazoso augmentado do calor de fusão e do calor de volatilização.

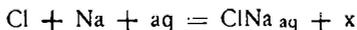
Como se vê, o maior calor de formação corresponde ao estado solido e o minimo ao estado gazoso.

Pelo contrario, é evidentemente no estado gazoso que a substancia tem o maximo de energia intrinseca e no estado solido que tem o minimo de energia.

Se chamarmos  $c$  ao calor de formação do chloreto de sodio solido e  $d$  ao seu calor de dissolução, poderemos escrever:



e:



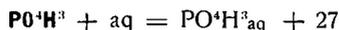
donde :

$$x = c + d.$$

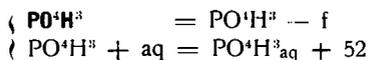
Isto é: «o calor de formação de uma substancia dissolvida é igual ao calor de formação da substancia pura mais o calor de dissolução».

Se dissolvermos em muita agua uma substancia no estado solido e a mesma substancia no estado liquido, a diferença dos dois calores de dissolução será igual ao calor de fusão da substancia.

Seja, por exemplo:



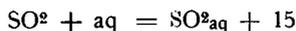
e:



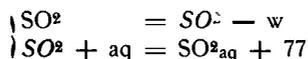
será  $f = 52 - 27 = 25$ , que é o calor de fusão do acido phosphorico.

Se dissolvermos em muita agua a substancia liquida e, por outro lado, dissolvermos a substancia no estado gazoso, a diferença dos dois calores de dissolução será igual ao calor de volatilização.

Exemplo:



e:



donde:

$$w = 77 - 15 = 62$$

e é este o valor, determinado directamente, do calor de volatilização do anhydrido sulfuroso liquido.

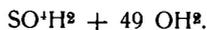
Como nas reacções os acidos e as bases figuram em diversos graus de diluição, convém que as tabellas da thermochimica tragam os calores de formação desses compostos em presença de quantidades variaveis de agua.

Supponhamos, por exemplo, que queremos calcular o calor de neutralização do acido sulfurico diluido a 10% com uma lixivia de soda a 10%.

A concentração do acido é tal, que em 100 partes do soluto ha 90 de agua e 10 de acido; a composição é pois:

$$\frac{\text{SO}^4\text{H}^2}{98} \times 10 + \frac{\text{OH}^2}{18} \times 90 \text{ ou } \text{SO}^4\text{H}^2 + \frac{90}{18} \times \frac{98}{10} \text{OH}^2$$

ou:



A concentração da soda é:

$$\frac{\text{OHNa}}{40} \times 10 + \frac{\text{OH}^2}{18} \times 90 \text{ ou } \text{OHNa} + \frac{90}{18} \times \frac{40}{10} \text{OH}^2$$

ou:



Teremos (1):

$$\begin{aligned} \text{SO}^4\text{H}^2, 49 \text{OH}^2 + 2[\text{OHNa}, 20 \text{OH}^2] &= 2\text{OH}^2 + \text{SO}^4\text{Na}^2, 91\text{OH}^2 + x \\ \text{O calor de formação (S, O}^4, \text{H}^2, 49 \text{OH}^2) &= 1929 + 167 = 2096 \\ \text{O } \gg \gg \text{ (O, H, Na, 20 OH}^2) &= 1019 + 103 = 1122 \\ \text{O } \gg \gg \text{ (S, O}^4, \text{Na}^2, 91 \text{OH}^2) &= 3284 + 12 = 3296 \\ \text{O } \gg \gg \text{ (O, H}^2)_{\text{liq}} &= 684. \end{aligned}$$

Portanto:

$$x = (2 \times 684 + 3296) - (2096 + 2 \times 1122) = 324.$$

**Calor de uma reacção entre compostos organicos.**—Quando uma reacção se passa entre compostos organicos, podemos calcular o calor de reacção fazendo uso dos calores de formação, pelo processo geral indicado.

(1) O calor de dissolução de uma molecula-gramma de acido sulfurico em 49 moleculas-grammas de agua foi determinado experimentalmente por THOMSEN.

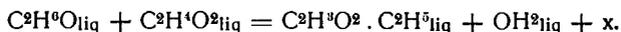
Se não tivéssemos encontrado na tabella dos calores de diluição daquelle acido, o calor correspondente á diluição  $\text{SO}^4\text{H}^2, 49 \text{OH}^2$  fariamos uma interpoção, aproveitando outros graus de diluição que se encontram na tabella, ou recorreriamos a formula empirica  $\frac{n \times 178,6}{n + 1,8}$ , que daria nesse caso  $\frac{49 \times 178,6}{49 + 1,8} = 172$  (em vez de 167).

O calor de dissolução de OHNa em  $20\text{OH}^2$  encontra-se em uma tabella da thermoquímica de THOMSEN e é igual a 103.

Quanto ao calor de dissolução  $\text{SO}^4\text{Na}^2, 91\text{OH}^2$  tambem foi deduzido dos valores indicados para varios graus de diluição naquelle livro.

No caso especial de que se trata, podemos porém utilizar o conhecimento dos calores de combustão.

Seja, por exemplo, a reacção do alcool ordinario com o acido acetico, dando acetato de ethylo e agua (suppondo a reacção completa e não limitada):



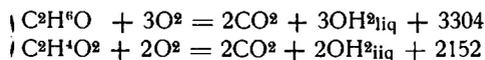
Se fôrem  $f$ ,  $f'$ ,  $f''$ ,  $f'''$  os calores de formação do alcool, do acido acetico, do ether acetico e da agua (todos no estado liquido), será:

$$x = f'' + f''' - (f + f')$$

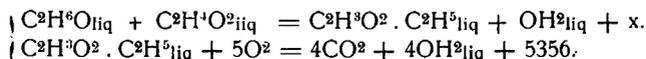
ou:

$$x = (1256 + 684) - (686 + 1154) = 100.$$

Supponhamos agora que se faz a combustão dos reagentes :



Considere-se agora a equação correspondente á reacção do alcool com o acido e a que diz respeito á combustão do ether resultante; teremos:



Dos dois cyclos de reacções deduz-se:

$$x = 3304 + 2152 - 5356 = 100.$$

«O calor de uma reacção entre compostos organicos é igual á differença entre a somma dos calores de combustão dos reagentes e a somma dos calores de combustão dos productos da reacção».

**Varição do calor desenvolvido em uma reacção com a temperatura a que ella se realiza.**—A mesma reacção liberta geralmente quantidades de calor diferentes conforme a temperatura a que se realiza.

Quando se conhecer o calor libertado a uma temperatura,

póde calcular-se o calor que se libertaria se a reacção fosse realizada a uma outra temperatura.

Seja  $Q_r$  o calor libertado quando a reacção é feita á temperatura  $T$  e  $Q_t$ , o calor que se libertaria se a reacção fosse effectuada á temperatura  $t$ .

Podemos estabelecer dois cyclos:

No 1.º cyclo partimos dos reagentes á temperatura mais baixa  $t$ , fazemo-los reagir a essa temperatura, o que liberta o calor  $Q_t$ , e obtemos os productos da reacção á temperatura  $t$ .

No 2.º cyclo, no estado inicial figuram ainda os reagentes á temperatura  $t$ ; são em seguida aquecidos até á temperatura  $T$ , o que absorve uma quantidade de calor  $U$  (isto é, liberta  $-U$ ); fazem-se depois reagir á temperatura  $T$ , o que liberta  $Q_r$  e arrefecem-se, em seguida, os productos da reacção desde  $T$  até  $t$ , o que liberta uma quantidade de calor  $V$ .

Assim se chega ao mesmo estado final do 1.º cyclo.

Como os dois cyclos teem o mesmo estado inicial e o mesmo estado final, será:

$$Q_t = -U + Q_r + V$$

ou :

$$Q_r - Q_t = U - V.$$

Para calcular  $Q_r$  conhecendo  $Q_t$  ou vice-versa, basta pois conhecer  $U$  e  $V$ .

Para conhecer  $U$ , calor necessario para aquecer os reagentes desde  $t$  até  $T$ , é preciso: 1.º saber se algum dos reagentes muda de estado entre as temperaturas  $t$  e  $T$ , isto é, torna-se necessario conhecer as temperaturas de fusão e de ebulição de cada reagente; 2.º é preciso conhecer o calor especifico de cada reagente, nos differentes estados phisicos porque elle passe desde  $t$  até  $T$ ; 3.º é necessario conhecer o calor de fusão de cada reagente que funda entre  $t$  e  $T$  e o calor de volatilização de cada reagente que se volatilize entre aquellas duas temperaturas.

Para calcular  $V$  é necessario conhecer as mesmas quantidades, relativamente a cada producto da reacção.

Se  $U = V$  o calor libertado á temperatura  $t$  é igual ao calor libertado á temperatura  $T$ .

No caso dos reagentes e os productos da reacção serem gazosos, os valores de  $U$  e de  $V$  são em geral pouco differentes, isto é, o calor da reacção varia pouco com a temperatura.

Assim o calor de formação do acido chlorhydrico gazoso varia pouco com a temperatura; effectivamente o calor especifico molecular deste gaz é pouco differente da somma dos calores especificos atomicos do chloro e do hydrogenio. O calor especifico atomico do chloro (sob pressão constante) é 4,29; o do hydrogenio é 3,41; a somma é 7,70; ora o calor especifico molecular do gaz acido chlorhydrico é 6,75. Se o calor de formação do gaz acido chlorhydrico é  $220^k$  a  $18^\circ$ , podemos calcular o valor do calor de formação a outra temperatura, por exemplo a  $100^\circ$ .

Neste caso  $U = (4,29 + 3,41)(100 - 18)$  e  $V = 6,75(100 - 18)$  ou  $U = 631$  e  $V = 553$  ou, em calorias de OSTWALD:  $U = 6$  e  $V = 5$  e portanto  $U - V = 1$  e o calor libertado pela formação do acido chlorhydrico gazoso, a  $100^\circ$ , seria  $Q_T = Q_t + U - V = 221^k$ .

No caso da reacção entre substancias liquidas ou dissolvidas o calor de reacção varia em geral de modo mais consideravel com a temperatura.

Por isso convém referir de preferencia os calores de formação e de reacção ao estado gazoso das substancias que se consideram.

Seja como exemplo calcular a variação que experimenta com a temperatura o calor de neutralização do acido chlorhydrico diluido com a soda diluida:



Seja  $T = 24^\circ,6$  e  $Q_T = 136^k$  o calor libertado a esta temperatura.

Pretende-se calcular o calor  $Q^t$  libertado pela mesma reacção á temperatura de  $10^\circ,14$ .

O acido tem a concentração  $\text{ClH}, 100 \text{ OH}^2$  e este soluto tem o calor especifico 0,964; para aquecer de  $1^\circ$  este peso de soluto é preciso dispendir  $0,964 \times 1836,5 = 1770$  c.

O soluto de soda caustica tem a concentração  $\text{OHNa}, 100 \text{ OH}^2$  e o calor especifico 0,968; para aquecer este soluto de  $1^\circ$  é preciso a quantidade de calor  $0,968 \times 1840 = 1781$  c.

O soluto de chloreto de sodio tem a concentração  $\text{ClNa}, 200 \text{ OH}^2$  e o calor especifico 0,978; para ser aquecido de  $1^\circ$  exige o calor  $0,978 \times 3676,5 = 3596$ .

Teremos pois:

$$\begin{aligned} U &= (1770 + 1781) (24,6 - 10,14) = 51347 \text{ c.} \\ V &= 3596 (24,60 - 10,14) = 51998; \end{aligned}$$

logo :

$$\begin{aligned} Q_T - Q_t &= U - V = -651 \\ Q_t &= Q_T + 651 \text{ c} \\ Q_{10,14} &= Q_{24,60} + 6,5 = 136 + 6,5 = 142,5 \text{ k} \end{aligned}$$

que concorda com o valor determinado directamente.

**Tabellas da thermochemica.** — Pelo que dissemos relativamente aos processos que permitem calcular os calores de reacção e á variação do calor de reacção com a temperatura, reconhece-se a vantagem de encontrar nas tabellas da thermochemica os seguintes valores:

- 1.º Calores de formação dos compostos, a partir dos elementos, e em um dado estado physico;
- 2.º Calores de fusão das substancias fusiveis, calores de volatilização das substancias volateis, calores de dissolução das substancias soluveis;
- 3.º Calores especificos das diferentes substancias, nos diferentes estados physicos, entre determinados limites de temperatura;
- 4.º Calores de combustão dos elementos e dos compostos combustiveis;
- 5.º Temperatura de fusão e de ebulição das diferentes substancias;
- 6.º Calores de dissolução dos acidos, das bases e dos saes em diferentes quantidades de agua.

(*Continua*).

## Analyse das farinhas

### I. Doseamento da humidade. II. Pesquisa do arroz e do milho pelo processo BELLIER. III. Indagação das materias mineaes pelo ensaio com o tetrachloreto de carbono

*Ensaio feitos no Laboratorio geral de Analyses chimico-fiscae*

POR

Ernesto Augusto Borges

#### I. Doseamento da humidade

Comecei por fazer o doseamento da agua em 8 farinhas de trigo, pesando-as no fim de 3, 6, 7, 8 horas e no dia seguinte como, habitualmente, se pratica n'este laboratorio.

No seguinte quadro estão os numeros obtidos:

Numero e qualidade da farinha	Humidade em 100 grammas				
	no fim de 3 horas	no fim de 6 horas	no fim de 7 horas	no fim de 8 horas	no dia seguinte
1104—1. <sup>a</sup> qualidade . . . . .	13,45	13,79	13,92	13,32	14,07
1087—1. <sup>a</sup> » . . . . .	13,68	13,96	14,29	13,50	14,51
1083—2. <sup>a</sup> » . . . . .	12,35	12,77	12,83	12,33	13,17
1085—2. <sup>a</sup> » (?) . . . . .	12,52	12,42	13,08	13,17	12,24
1102—2. <sup>a</sup> » . . . . .	12,65	13,71	13,97	13,23	13,59
1105—2. <sup>a</sup> » . . . . .	12,20	13,28	13,56	13,16	13,21
9—3. <sup>a</sup> » . . . . .	12,26	12,47	13,76	13,11	13,44
1108—3. <sup>a</sup> » . . . . .	12,22	13,76	13,86	13,32	13,16

Observa-se, que o maximo de humidade foi encontrado em 4 amostras no fim de 7 horas; em uma, no fim de 8 horas; e em 3, no dia seguinte. Nas 3 amostras—1104, 1087 e 1083, em que obtivemos o maximo de humidade no dia seguinte, e na amostra 1085, no fim de 8 horas, observa-se que o numero immediatamente inferior se encontra no fim das 7 horas.

Em todas as amostras, excepto na 1085, se encontram numeros inferiores, no fim das 8 horas, aos que se notam nas 7 horas.

Fizemos mais, em 5 amostras, o mesmo doseamento, na estufa ordinaria d'ar quente (100-105°) durante 6 e 7 horas e na estufa de SOXHLET (108°) durante 1/2 hora e 1 hora.

<i>Numero e qualidade da farinha</i>		<i>Agua em 100 grammas</i>			
		Estufa ordinaria		Estufa de SOXHLET	
		6 horas	7 horas	1/2 hora	1 hora
121	1. <sup>a</sup> qualidade	12,49	12,64	13,22	13,21
119	2. <sup>a</sup> »	13,10	13,28	13,92	13,64
115	2. <sup>a</sup> »	12,49	12,74	13,00	13,05
117	2. <sup>a</sup> »	11,05	11,29	11,64	11,50
101	3. <sup>a</sup> »	11,76	11,97	12,54	12,56

Por estes numeros se vê que o maximo d'agua se obtem quando se opera na estufa de SOXHLET durante meia hora, excepto nas amostras 115 e 101 em que ha um augmento na primeira de 0,05 gr. e na segunda de 0,02 gr. no fim de 1 hora.

Na estufa ordinaria, os numeros encontrados no fim das 7 horas são superiores aos das 6 horas.

<i>Numero, data e qualidade da farinha</i>		<i>Agua em 100 grammas</i>			
		Estufa ordinaria		Estufa de SOXHLET	
		No fim de 7 horas	no dia seguinte	no fim de meia hora	
206	17-2-1910	2. <sup>a</sup>	12,53	11,49	13,47
249	21-2-1910	2. <sup>a</sup>	10,97	11,06	12,31
351	4-3-1910	1. <sup>a</sup>	11,48	11,45	12,59
360	10-3-1910	2. <sup>a</sup>	11,94	11,48	13,22
366	10-3-1910	1. <sup>a</sup>	11,55	11,59	13,14
367	10-3-1910	2. <sup>a</sup>	11,50	12,14	13,14
370	11-3-1910	1. <sup>a</sup>	12,44	12,14	13,83
392	12-3-1910	1. <sup>a</sup>	14,13	13,80	15,19
403	28-3-1910	2. <sup>a</sup>	11,54	12,00	13,29
405	28-3-1910	2. <sup>a</sup>	11,44	11,74	13,14
418	28-3-1910	1. <sup>a</sup>	13,14	12,40	14,10
420	28-3-1910	2. <sup>a</sup>	12,71	11,91	13,80
423	28-3-1910	2. <sup>a</sup>	13,37	13,55	14,31
425	28-3-1910	1. <sup>a</sup>	12,28	11,80	13,32
436	31-3-1910	2. <sup>a</sup>	11,91	11,45	12,83
447	5-4-1910	3. <sup>a</sup>	12,17	11,53	13,13
1 - A. P. G. - Centeio - Succursal, Guarda			10,81	12,12	12,04
2 - A. P. G. - Centeio - Succursal, Guarda			11,00	11,80	12,04
244 - N. C. N. M. - Milho			10,83	10,61	11,87
220 - Milho - Succursal, Porto.			10,28	11,63	11,57

Na tabella anterior estão indicados os resultados achados em 20 amostras de farinha: na primeira e segunda columnas, os numeros obtidos no fim de 7 horas, e no dia seguinte na estufa ordinaria a 100-105°; e na terceira os na estufa de SOXHLET, no fim de meia hora.

A percentagem d'agua é sempre superior quando se opera na estufa de SOXHLET, durante meia hora, á obtida na estufa no fim de 7 horas. Os numeros obtidos nas condições em que habitualmente se opera n'este Laboratorio, que acompanham a tabella acima (2.<sup>a</sup> columna), e que foram tirados dos respectivos boletins, só duas vezes se apresentam superiores aos dados pela estufa de SOXHLET: uma na farinha de centeio n.º 1 da Succursal da Manutenção Militar na Guarda, em que o numero obtido 12,12 accusa um augmento de 0,08 gr.; e outra na farinha de milho da Succursal da Manutenção Militar no Porto, 11,63, com mais 0,06 gr.

N'estas 20 amostras de farinhas os numeros indicados nos boletins (2.<sup>a</sup> columna) são em 10 amostras superiores aos obtidos no fim de 7 horas, e nas outras 10 inferiores.

Os doseamentos que seguem foram feitos, em vez de em cadinhos de porcellana, como até aqui fizemos, em frascos de humidade com tampa esmerilhada quando seccas as farinhas na estufa ordinaria; os na estufa SOXHLET são feitos, como até aqui, em capsulas de nickel, que usualmente servem para a determinação dos extractos do leite.

Numero e qualidade da farinha	Agua em 100 grammas				
	Estufa ordinaria			Estufa de SOXHLET	
	no fim de 5 horas	no fim de 6 horas	no fim de 7 horas	no fim de 1/2 hora	no fim de 1 hora
188 . . 2. <sup>a</sup> qualidade . .	12,18	12,92	12,96	13,73	13,69
190 . . 2. <sup>a</sup> " . .	13,16	13,36	13,52	14,66	14,46
192 . . 2. <sup>a</sup> " . .	11,98	12,24	12,57	13,31	13,29
194 . . 1. <sup>a</sup> " . .	13,94	14,27	14,22	15,10	15,02
196 . . 2. <sup>a</sup> " . .	12,12	12,12	12,38	13,10	13,08

A maxima humidade é obtida, no fim de meia hora, na estufa de SOXHLET e, no fim de uma hora, a percentagem d'agua tende a diminuir.

No fim de 7 horas na estufa ordinaria, estas farinhas accu-

sam a maxima perda d'agua, menos na amostra 194, em que ha uma differença para mais de 0,05 gr. nas 6 horas. A differença para mais no fim das 7 horas, nas 4 amostras, oscilla entre 0,04 gr. e 0,33 gr.

Observa-se nos doseamentos feitos que a alteraçã das farinhas só se dá depois das 7 horas de permanencia na estufa ordinaria a 100-105°, o que não concorda com o parecer dos que affirmam que nos doseamentos da humidade nas farinhas se obtem a maxima perda d'agua no fim de 6 horas, e que a partir d'este intervallo de tempo se dá uma alteraçã, que poderia contribuir para se chegarem a resultados não rigorosos, quando não se tenha em conta tal facto.

Poder-se-hia talvez obter o maximo d'agua perdida no fim de 6 horas, se a estufa que possuimos tivesse uma disposiçã que permittisse a tiragem do vapor d'agua. A maior perda d'agua que se observa na estufa de SOXHLET explica-se pelo facto da farinha estar espalhada nas capsulas de nickel, apresentando, portanto maior superficie de evaporaçã, pela maior conductibilidade ao calor que as capsulas possuem (por serem metallicas), e finalmente pela disposiçã especial que a estufa tem, que lhe dá uma grande e rapida tiragem do vapor d'agua.

Do que acabamos de expôr, podemos concluir:

1.º Que as pesagens devem ser feitas no fim de 7 horas, quando se opera na estufa ordinaria, á temperatura de 100°.

2.º Que as percentagens d'agua obtidas pela seccagem das farinhas em capsulas de nickel na estufa de SOXHLET, no fim de meia hora, são em geral superiores ás obtidas na estufa ordinaria, sendo por este facto, preferivel este processo, assim como pela sua rapidez.

## II. *Exame microscopico: pesquisa do arroz e do milho pelo methodo BELLIER*

Fizemos este ensaio como vem descripto pelos snrs. G. BOURRY et E. MARQUET, no *Traité d'analyse chimique industrielle, commerciale, agricole*; Paris, Octave Doin, editeur, 1908. «Méthode officielle pour l'analyse des farines, pains, patisseries, pâtes alimentaires, fleurages e chapelures» — p. 681 e 682.

Os ensaios foram feitos sobre farinhas de trigo adicionadas de 5 % de farinhas d'arroz e de milho; e os seus resultados foram concordes com o processo descripto.

Estes ensaios confirmam, portanto, a exactidão do methodo de BELLIER para a pesquisa do arroz e do milho na farinha do trigo.

A'commissão technica permanente franceza inscreveu-o nos methodos officiaes.

### III. *Pesquisa das substancias mineraes pelo tetrachloreto de carbono*

Este processo está descripto a p. 682 do tratado acima citado.

Verifiquei ter este processo vantagens sobre o tratamento das farinhas pelo chloroformio para o mesmo fim (processo de CAILLETET).

Consistem as vantagens na mais facil e perfeita separação das substancias mineraes, apresentando-se no fim de 24 horas o liquido limpidio, e o deposito de substancias mineraes menos inquinado dos residuos da farinha.

É tambem um processo a recommendar.

#### APPENDICE

Séries de 20 determinações de humidade na mesma farinha sendo 10 na estufa ordinaria no fim de 7 horas e 10 na estufa de SOXHLET no fim de meia hora.

#### Humidade em 100 grammas

<i>Na estufa ordinaria</i>				<i>Na estufa de SOXHLET</i>			
100° - 105°				108°			
No fim de 7. horas				No fim de 1/2 hora			
1.a.	. . . . .	10,122	}	1.a.	. . . . .	12,282	}
2.a.	. . . . .	10,240		0,118	2.a.	. . . . .	
3.a.	. . . . .	10,256	0,016	3.a.	. . . . .	12,294	0,008
4.a.	. . . . .	10,280	0,024	4.a.	. . . . .	12,300	0,006
5.a.	. . . . .	10,320	0,040	5.a.	. . . . .	12,302	0,002
6.a.	. . . . .	10,382	0,062	6.a.	. . . . .	12,302	0,000
7.a.	. . . . .	10,430	0,048	7.a.	. . . . .	12,370	0,068
8.a.	. . . . .	10,444	0,014	8.a.	. . . . .	12,416	0,046
9.a.	. . . . .	10,634	0,190	9.a.	. . . . .	12,504	0,088
10.a.	. . . . .	10,750	0,116	10.a.	. . . . .	12,550	0,046

Vê-se n'esta tabella que as differenças da percentagem d'agua oscillam na estufa SOXHELET entre 0 e 0,088 de cada pesagem para a immediatamente superior; nota-se tambem que a differença entre a maior e menor percentagem d'agua é de 0,268; ao passo que na estufa as differenças são respectivamente de 0,014 e 0,190 e de 0,628.

Podemos concluir, que quando a determinação de humidade é feita na estufa SOXHELET se obtem resultados mais constantes.

Lisboa, 9 de junho de 1910. •

-----

**I. Os methodos de BELLIER e BAUMANN para a pesquisa  
do arroz e do milho na farinha de trigo.  
II. O ensaio pelo tetrachloreto de carbono**

POR

João Holtreman do Rego

Director do Laboratorio da Inspeção geral dos serviços sanitarios e membro  
da comissão technica dos methodos chimico-analyticos

I. *Os methodos de BELLIER e BAUMANN*

Procedendo pela fôrma indicada no processo francez de BELLIER (com um soluto aquoso de potassa a 5 % contendo 15 % de glicerina), obtiveram-se os seguintes resultados (directamente na farinha, espalhando-a primeiro sobre o porta-objecto com uma gotta d'agua, deixando-a seccar á temperatura do ambiente e juntando-lh'a depois a gotta de soluto potassico).

*No fim de 10 minutos:*

*Trigo.*— Os granulos grandes começaram logo a modificar-se, tornando-se volumosos, translucidos e menos refrangentes; os granulos pequenos não apresentaram alteração apreciavel ao cabo de 10 minutos.

*Arroz.*— Os granulos não apresentaram alteração apreciavel ao cabo de 10 minutos.

*Milho.*— Só os granulos polyedricos não apresentaram alte-