

DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA RETICULAR DE HALETOS DE n-PROPILAMÔNIO ATRAVÉS DE PARÂMETROS TERMOQUÍMICOS**Antonio Gouveia de Souza**

Universidade Federal da Paraíba - CCEN - Departamento de Química - Campus I - 58059-900 - João Pessoa - PB

Acácia Maria dos Santos Melo

Universidade Federal de Sergipe - CCET - Departamento de Química - Aracaju - SE

Carlos Davidson Pinheiro

Universidade Federal da Paraíba - CFP - Departamento de Ciências Exatas e da Natureza - Campus V - 58900-000 - Cajazeiras - PB

Recebido em 8/6/94; aceito em 25/8/95

Solution-reaction calorimetry was employed to determine the standard molar enthalpy of formation at 298.15 K and differential scanning calorimetry was used to determine the heat capacity for solid phase of the n-propyl ammonium halides. From these values the crystal lattice enthalpies of the salts were calculated, which decrease from chloride to iodide, which are in fair agreement with derived literature values of other alkyl groups.

Keywords: n-propylammonium; thermochemistry; lattice enthalpy.

INTRODUÇÃO

Na literatura são poucos os dados referentes à determinação de parâmetros termoquímicos de haletos de alquilamônio, $\text{NR}_n\text{H}_{4-n}\text{X}$. As entalpias molares padrões de formação de alguns destes compostos foram determinadas através da calorimetria de solução-reação¹⁻⁷. O conhecimento da entalpia de formação desses compostos é de grande importância, porque juntamente com os dados da afinidade protônica das aminas livres permitem cálculos de entalpia reticular via ciclos termoquímicos adequados¹.

Os sais de alquilamônio são de considerável valor sintético, pois os cátions grandes muitas vezes são usados para efeito de estabilização de cristal de diferentes ânions complexos. Devido à natureza predominantemente iônica, associada à sua solubilidade em solventes aquosos e não-aquosos permite seu uso em diversos sistemas de solventes⁴. Foram feitas investigações sistemáticas envolvendo uma sequência de substituição do grupo alquila, visando obter alguns resultados termoquímicos, como a entalpia reticular e a estimativa do raio termoquímico. Estes resultados estão relacionados com o número de grupos alquilas pertencentes ao cátion¹⁻⁷.

Neste trabalho, foi determinada a entalpia reticular através de métodos envolvendo a entalpia de formação e a capacidade calorífica dos haletos de n-propilamônio, $\text{Pr}^n\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

PARTE EXPERIMENTAL

Os cloretos de n-propilamônio, $\text{Pr}^n\text{NH}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), foram preparados segundo o método descrito na literatura^{6,7}. A uma solução equimolar de ácido clorídrico em água bidestilada, em um bécker, foi adicionada a n-propilamina em excesso, lentamente e sob agitação constante. Em seguida, a água e o excesso da amina foram evaporados, e os sais foram recristalizados em etanol, filtrados sob atmosfera de nitrogênio e depois secos em um sistema de linha de vácuo.

Para os brometos de n-propilamônio empregamos a mesma metodologia de preparação dos cloretos, usando a n-propilamina e o ácido bromídrico, a 24%.

A preparação do iodeto de n-propilamônio sofreu pequenas alterações no método de obtenção. A uma solução equimolar de ácido iodídrico em água, sob banho de gelo, foi adicionada

a n-propilamina em excesso de maneira que, a cor característica do halogênio desaparecesse completamente, sob agitação constante. Em seguida, a água e a amina em excesso foram evaporadas. Os compostos foram recristalizados em uma mistura etanol-hexano e depois filtrados, sob atmosfera de nitrogênio, e secos em um sistema de linha de vácuo.

Todos os compostos sintetizados são higroscópicos e apresentam cor branca.

Os compostos foram caracterizados através de: determinação de temperatura de fusão em tubos capilares (aparelho Quimis, modelo 340-13), análise elementar de halogênio, através de titulação potenciométrica com solução de nitrato de prata (potenciômetro, marca Schott Gerate, modelo pH Metter, CG 711) e análise de nitrogênio pelo método de Kjeldahl (titulação da amônia com HCl). As medidas de espectrometria de massa foram obtidas usando-se uma energia de ionização de 70 eV, com temperatura da sonda em torno de 673 K e ajustando os outros parâmetros experimentais para maximizar os sinais dos íons registrados, visando o comportamento térmico dos compostos (Espectrômetro Gás-Massa, marca Hewlett-Packard, modelo 5988A).

As curvas termogravimétricas foram obtidas usando-se uma razão de aquecimento de $0,17\text{Ks}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de $0,33\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ e faixa de temperatura de 376 a 637K (Termobalança, marca Shimadzu, modelo TGA-50).

As medidas calorimétricas de solução-reação foram obtidas através da calorimetria de solução-reação, usando-se a técnica de quebra de ampolas (Sistema Calorimétrico de Precisão, Isoperbólico, marca LKB, modelo 8700-1). Os sais foram manuseados sob atmosfera inerte de nitrogênio na preparação das ampolas. Os detalhes do procedimento da operação, método de cálculo e a exatidão do instrumento encontram-se descritos na literatura⁸.

As medidas calorimétricas exploratórias diferenciais dos sais de n-propilamônio, foram obtidas com uma razão de aquecimento de $0,17\text{Ks}^{-1}$ sob atmosfera de nitrogênio, e com fluxo de $0,33\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ (Calorímetro Exploratório Diferencial, marca Shimadzu, modelo DSC - 50).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As temperaturas de fusão dos compostos estão apresentadas na tabela 1. A análise elementar dos haletos e nitrogênio

Tabela 1. Resultados de análise elementar encontrada (calculada), temperatura de fusão (T_{fus}) e faixa de temperatura obtida através das curvas termogravimétricas dos sais (TG).

Compostos	N(%)	X(%)	T_{fus}/K	TG/K
Pr^nNH_3Cl	14,63 ± 0,05(14,65)	37,04 ± 0,08(37,09)	437*	376,52-637,10
Pr^nNH_3Br	9,99 ± 0,02(10,00)	57,59 ± 0,06(57,60)	456	532,70-590,24
Pr^nNH_3I	7,49 ± 0,02(7,49)	67,82 ± 0,04(67,85)	457	485,29-622,24

* Com termodecomposição

confirmaram os resultados esperados pela estequiometria dos sais, tabela 1. As curvas termogravimétricas apresentadas nas figuras 1 a 3, foram obtidas com a finalidade de se verificar a estabilidade térmica destes compostos. O processo de termodecomposição ocorreu em um único estágio, depois da temperatura de fusão (exceto para o composto de cloro) e em todos os compostos não observamos resíduo final. A partir dos dados termogravimétricos apresentados na tabela 1, foi possível propormos a seguinte ordem de estabilidade térmica para os haletos de n-propilamônio: $Pr^nNH_3Cl < Pr^nNH_3I < Pr^nNH_3Br$.

A tabela 2, apresenta os fragmentos registrados nos espectros de massa, dos haletos de n-propilamônio. Constata-se a presença do pico referente ao íon molecular, exceto para o sal de iodo, o que leva a concluir que esta ausência pode ser atribuída à decomposição pirolítica, devido à alta temperatura usada (673K), ou mesmo ao impacto eletrônico.

Tabela 2. Fragmentos mais significativos registrados nos espectros de massa e suas intensidades relativas (%) para os sais de n-propilamônio.

Fragmentos	Pr^nNH_3Cl	Pr^nNH_3Br	Pr^nNH_3I
$IC_3H_7NH_3Xl^+$	95(0,34)	140(0,01)	-
$IC_3H_7NH_3l^+$	60(10,66)	60(5,12)	60(1,57)
$IC_3H_7NH_2l^+$	59(100)	59(43,08)	59(20,79)
$IC_3H_6NH_2l^+$	58(19,75)	58(9,89)	58(4,86)
$IC_2H_4NH_2l^+$	44(15,38)	44(7,97)	44(3,98)
$IC_3H_7l^+$	43(35,94)	43(17,19)	43(9,18)
$IC_3H_6l^+$	42(57,44)	42(30,46)	42(16,91)

As entalpias molares padrões de reação foram obtidas através da dissolução calorimétrica dos haletos, Pr^nNH_3X , em $0,10dm^3$ de uma solução de hidróxido de sódio $0,10 mol dm^{-3}$. As entalpias molares padrões de dissolução para a n-propilamina foram obtidas através de reações calorimétricas, usando-se como solvente $0,10dm^3$ de água bidestilada ($5,55 H_2O$), à $298,15K$, usando-se a técnica de quebra de ampolas e os métodos de cálculos mencionados na literatura^{4,6,8}. Os resultados encontram-se listados na tabela 3.

Tabela 3. Entalpias padrões molares de reação-solução dos sais em $0,10mol dm^{-3} NaOH_{(aq)}$ e n-propilamina em água, a $298,15K$.

Compostos	Solventes	Solução	Nº Exptos.	$\Delta_r H_m^\circ / kJ.mol^{-1}$
$Pr^nNH_3Cl(l)$	NaOH	A ₁	4	3,53 ± 0,01
$Pr^nNH_3Br(l)$	NaOH	B ₁	4	7,59 ± 0,09
$Pr^nNH_3I(l)$	NaOH	C ₁	4	11,08 ± 0,23
$Pr^nNH_2(l)$	H ₂ O	D ₁	4	34,83 ± 0,14

As entalpias molares padrões para a reação calorimétrica genérica usada para os haletos de n-propilamônio pode ser representada como:

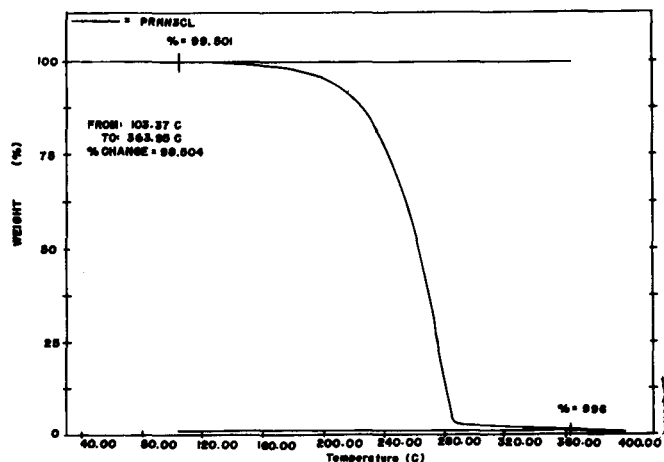
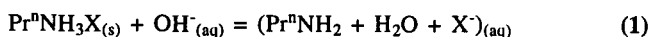


Figura 1. Curva termogravimétrica do cloreto de n-propilamônio.

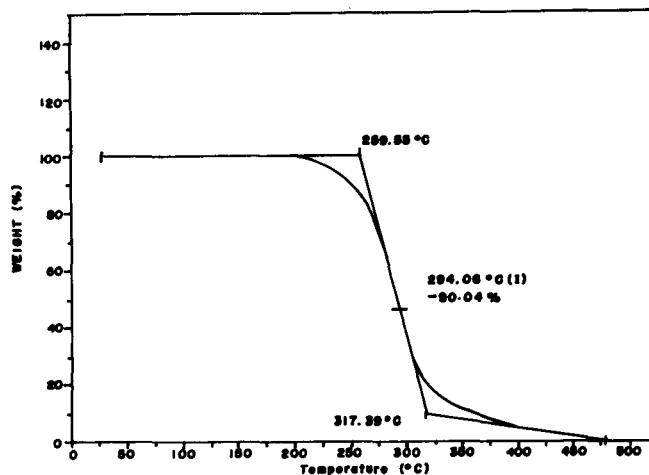


Figura 2. Curva termogravimétrica do iodeto de n-propilamônio.

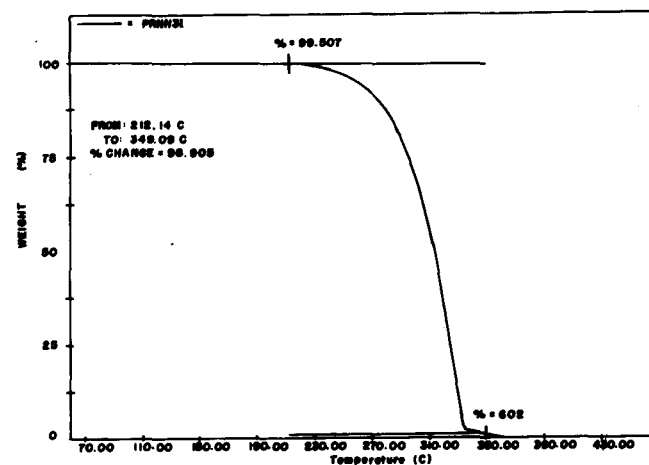
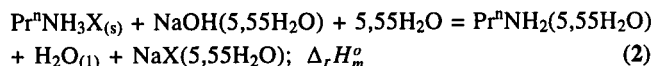
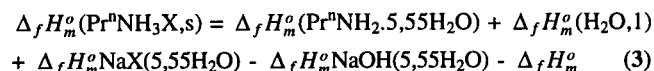


Figura 3. Curva termogravimétrica do brometo de n-propilamônio.

A determinação da entalpia padrão molar envolvendo a equação (1) foi feita em condições experimentais, como mostra a equação (2):



A partir da determinação de $\Delta_f H_m^o$ e dados auxiliares da literatura pode-se determinar a entalpia padrão molar de formação dos haletos de n-propilamônio, como está representado na equação (3):



A tabela 4 mostra os dados auxiliares usados na equação (3). O resultado obtido para a entalpia padrão molar de formação da amina, nas condições experimentais, foi: $\Delta_f H_m^o(\text{Pr}^n\text{NH}_2,5,55\text{H}_2\text{O}) = -(136,40 \pm 0,14) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabela 4. Dados de entalpias padrões molares de formação.

Compostos	$\Delta_f H_m^o/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Referência
H ₂ O	- 285,83 ± 0,04	(9)
NaOH.5,55H ₂ O	- 469,646 ± 0,003	(9)
NaCl.5,55H ₂ O	- 407,066 ± 0,003	(9)
NaBr.5,55H ₂ O	- 361,569 ± 0,004	(9)
NaI.5,55H ₂ O	- 295,303 ± 0,001	(9)
Pr ⁿ NH ₂ (l)	- 101,57 ± 0,09	(9)
H ⁺ (g)	1536,202 ± 0,001	(9)
Cl ⁻ (g)	- 233,13 ± 0,01	(9)
Br ⁻ (g)	- 219,07 ± 0,03	(9)
I ⁻ (g)	- 197 ± 3	(9)
Pr ⁿ NH ₂ (g)	- 70,16 ± 0,13	(10)

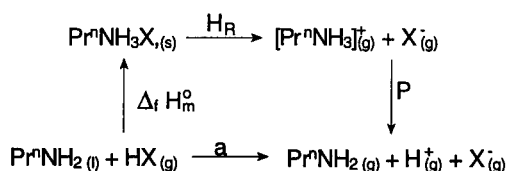
Usando os dados adicionais da Tabela 4 e a entalpia molar padrão de formação da amina $\Delta_f H_m^o(\text{Pr}^n\text{NH}_2,l)$, na equação (3), determinamos as entalpias padrões molares de formação dos sais em fase sólida, cujos valores estão listados na tabela 5.

Tabela 5. Entalpias padrões molares de formação em fase sólida dos sais e as respectivas entalpias reticulares.

Compostos	$-\Delta_f H_m^o/\text{kJmol}^{-1}$	$H_R(a)/\text{kJmol}^{-1}$	$H_R(b)/\text{kJmol}^{-1}$
Pr ⁿ NH ₃ Cl	363,18 ± 0,14	661,03 ± 0,56	663,78 ± 0,14
Pr ⁿ NH ₃ Br	321,74 ± 0,17	633,65 ± 0,57	629,78 ± 0,17
Pr ⁿ NH ₃ I	258,97 ± 0,27	592,95 ± 3,06	598,68 ± 3,01

a) Calculada através dos dados da entalpia padrão molar de formação em fase sólida, e b) usando os dados da capacidade calorífica.

A entalpia reticular fornece a estabilidade do sólido iônico e está diretamente relacionada com o arranjo dos íons no retículo cristalino. Para a determinação desta entalpia para os três haletos considerou-se o ciclo termodinâmico genérico²⁻⁷:



$a = \sum \Delta_f H_m^o[\text{R}_2\text{NH}, \text{H}_{(g)}^+ + \text{X}_{(g)}^-]$, donde obtém-se a equação (4):

$$H_R(T) = \Delta_f H_m^o(\text{H}_{(g)}^+) + \Delta_f H_m^o(\text{X}_{(g)}^-) + \Delta_f H_m^o(\text{Pr}^n\text{NH}_2,g) - \Delta_f H_m^o(\text{Pr}^n\text{NH}_3\text{X},s) - P - 2RT \quad (4)$$

Nesta expressão P é a afinidade protônica da amina, R a constante dos gases e T a temperatura termodinâmica.

Este método de cálculo, segundo a literatura é o mais usado e preciso para este tipo de determinação²⁻⁷, pois omite as contribuições da capacidade calorífica e dos efeitos térmicos que surgem provenientes do polimorfismo dos sólidos, tais como ordem-desordem ou efeitos de rotação interna, os quais podem afetar o valor da entalpia.

A partir dos dados auxiliares da tabela 4, das entalpias molares padrões de formação dos haletos de n-propilamônio, tabela 5, e da afinidade protônica da $(\text{Pr}^n\text{NH}_2,g) = 930,10\text{kJ/mol}^{11}$, foram determinados os valores das entalpias reticulares, através da equação (4), cujos valores estão apresentados na tabela 5.

Para obtenção da entalpia reticular dos compostos através do método que utiliza dados de capacidade calorífica¹, utilizamos a seguinte equação:

$$H_R(T) = \Delta_f H_m^o[\text{Pr}^n\text{NH}_3^+,g] + \Delta_f H_m^o(\text{X}_{(g)}^-) - \Delta_f H_m^o[\text{Pr}^n\text{NH}_3\text{X},s] + \sum \Delta T + \int_0^{298,15} \{ C_{p,m}^o(\text{Pr}^n\text{NH}_3\text{X},s) - C_{p,m}^o(\text{Pr}^n\text{NH}_3^+,g) - C_{p,m}^o(\text{X}_{(g)}^-) \} dT \quad (5)$$

A entalpia padrão molar de formação do cátion de n-propilamina em fase gasosa foi determinada usando regras aditivas para a estimativa de propriedades termoquímicas, propostas por Benson¹² e empregando os parâmetros de grupos de Cox e Pilcher¹⁰, como sendo: $\Delta_f H_m^o[\text{Pr}^n\text{NH}_3^+,g] = 556,44 \text{ kJmol}^{-1}$

O termo $\sum \Delta T$ surge de algumas transições polimórficas que estes sais podem sofrer entre 0 e 298,15K¹³. Tais transições podem ser da ordem de 4kJmol⁻¹, mas são usualmente da ordem de 1kJmol⁻¹ ou menos¹⁴, sendo este valor usado neste trabalho. O valor da capacidade calorífica para o gás monoatômico é de $C_{p,m}^o(\text{X}_{(g)}^-) = 20,8\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, que é usado para os íons haletos¹. A capacidade calorífica do cátion n-propilamônio gasoso foi estimada de acordo com o método de Dobratz¹⁵, como sendo $C_{p,m}^o(\text{Pr}^n\text{NH}_3^+,g) = 0,1068\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Enquanto, a capacidade calorífica dos sais em fase sólida foi determinada experimentalmente através de DSC, cujos valores encontrados foram: $C_{p,m}^o(\text{Pr}^n\text{NH}_3\text{Cl},s) = 0,1884$; $C_{p,m}^o(\text{Pr}^n\text{NH}_3\text{Br},s) = 0,2106$ e $C_{p,m}^o(\text{Pr}^n\text{NH}_3\text{I},s) = 0,1068\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Os demais dados auxiliares necessários constam da literatura⁹ e estão listados na tabela 4. Assim, foi possível determinar os valores das entalpias reticulares, através da equação (5), os quais estão apresentados na tabela 5.

Um exame da tabela 5, verifica-se que as entalpias padrões molares de formação diminuem do cloreto ao iodeto dentro da série estudada, conseqüentemente, a entalpia reticular também diminui com o aumento do tamanho do ânion. Este comportamento deve ser devido ao aumento da distância internuclear no cristal com o aumento do raio iônico. Desta forma, a atração eletrostática entre os íons de carga opostas diminui enquanto a distância interiônica tende a aumentar. Podemos então estabelecer a seguinte ordem para a entalpia reticular com relação ao halogênio: Cl > Br > I, cujo comportamento também foi observado para outras séries de sais envolvendo grupos alquilas secundários^{6,7}.

Na tentativa de se tentar correlacionar os valores das entalpias reticulares obtidas através do método que usa a entalpia de formação e o método que também usa a capacidade calorífica, observa-se que, como era de se esperar, uma diferença considerável nos valores obtidos no segundo método. Este comportamento deve-se, portanto, ao uso de valores estimativos para minimizar as transições polimórficas, que eventualmente podem existir nos compostos em estudo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (PADCT) pelo suporte financeiro na realização deste trabalho, ao Prof. Claudio Airoldi (IQ-UNICAMP), pelas facilidades concedidas na obtenção das medidas calorimétricas em solução, e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida a A.M.S.M.

REFERÊNCIAS

1. Wilson, J. W.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976), 890.
2. Wilson, J. W.; *J. Chem. Thermodynamics*, (1976), **8**, 1107.
3. Derakhsan, B. M.; Finch, A.; Gates, P. N.; Stephens, M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985), 997.
4. Derakhsan, B.; Finch, A.; Gates, P. N.; Stephens, M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984), 601.
5. Finch, A.; Hall, F. M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982), 915.
6. Souza, A. G.; Pinheiro, D. C.; Airoldi, C.; *Polyhedron*, (1992), **11**, 371.
7. Souza, A. G.; Pinheiro, D. C.; Airoldi, C.; *J. Chem. Thermodynamics*, (1990), **22**, 1213.
8. Hemminger W.; Hohne, G.; "Calorimetry Fundamentals and Practice", Verlag Chemie, Florida, (1984).
9. Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V. B.; Schumm, R. H.; Halow, I.; Bailey, S. W.; Churney, K. L.; Nuttall, R. L.; *J. Phys. Chem., Ref. Data*, (1982), **11**.
10. Cox, J. D.; Pilcher, G.; "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London, (1970).
11. Walder, R.; Franklin, J. L.; *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* (1980), **36**, 85
12. Benson, S. W.; Cruickshank, F. R.; Golden, D. M.; Hangen, G. R.; O'Neal, H. E.; Rodgers, A. S.; Shaw, R.; Walsh, R.; *Chem. Rev.*, (1969) **69**, 279
13. Arnett, M. E.; Jones, M. F.; Taagepera, M.; Henderson, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1971), **94**, 4726.
14. Chang, S.; Westrum, E. F.; *J. Chem. Phys.*, (1962), **36**, 2420.
15. Janz, G. J.; "Thermodynamic Properties of Organic Compounds", Revised edn., Academic Press, New York, (1968).