

ESTIMATIVA DA ENTALPIA RETICULAR DE ADUTOS ($\Delta_M H_m^0$) UTILIZANDO-SE FORMAS MODIFICADAS DA EQUAÇÃO DE KAPUSTINSKII

Robson Fernandes de Farias*

Departamento de Química - Universidade Federal de Roraima - UFRR - 69310-270 - Boa Vista - RR

Recebido em 6/11/97; aceito em 19/8/98

ESTIMATING THE VALUE OF LATTICE ENTHALPY ($\Delta_M H_m^0$) FOR ADDUCTS BY USING MODIFIED FORMS OF KAPUSTINSKII EQUATION In this work are presented two modified forms of Kapustinskii equation that could be used to estimate the values of the lattice enthalpies for adducts: $\Delta_M H_m^0 = (-n \cdot z_+ \cdot z_- \cdot 10^2 / D) \cdot (1 - d^* / D) \cdot K$ and $\Delta_M H_m^0 = (-n \cdot z_+ \cdot z_- \cdot 10^2 / d) \cdot (1 - d^* / d) \cdot K \cdot \delta$. Two new parameters related with steric effects and donor power of the ligands, ϑ and δ are introduced. The proposed equations were tested for 49 adducts (mainly from the zinc group halides). The difference between experimental (calorimetric) and calculated values (using the proposed equations) values are less than 5% for 41 of the tested adducts.

Keywords: Kapustinskii equation; adducts; lattice enthalpy.

INTRODUÇÃO

A energia do retículo cristalino de um composto iônico, é definida como a energia liberada quando os íons separados a uma distância infinita são aproximados para formar um cristal^{1,2}: $M^{z+}_{(g)} + 2X^{z-}_{(g)} = MX_{2(cr)}$, onde M e X seriam um metal e um halogênio, sendo MX_2 um haleto metálico.

Kapustinskii³, observou que, se as constantes de Madelung para uma série de compostos iônicos com diferentes estruturas, são divididas pelo número de íons em sua fórmula unitária, os valores obtidos são praticamente constantes, o que o levou a propor que seria possível obter-se uma equação geral para a energia reticular, que poderia ser aplicada à qualquer composto iônico, independentemente de sua estrutura.

Assim, a energia envolvida na reação acima, pode ser estimada utilizando-se a chamada Equação de Kapustinskii³ que por sua vez é uma modificação das Equações de Born-Mayer e Born-Landé⁴⁻⁶:

$$\Delta H_L = (-n \cdot z_+ \cdot z_- \cdot 10^2 / d) \cdot (1 - d^* / d) \cdot K \quad (1)$$

onde z_+ e z_- são respectivamente a carga do cátion e do ânion n é o número de íons por fórmula unitária, d é a soma do raio do cátion e do raio do ânion (para número de coordenação 6) e d^* e K são constantes com valores de 34,5 pm (para os haletos alcalinos) e 1,21 pm MJ. mol⁻¹ respectivamente.

No estudo termoquímico de adutos, a entalpia reticular $\Delta_M H_m^0$ encontra-se associada ao processo: $MX_{2(g)} + nL_{(g)} = MX_{2(cr)}$, onde L é o ligante e n é o número de ligantes. O valor de $\Delta_M H_m^0$ costuma ser calculado através da equação: $\Delta_M H_m^0 = -\Delta_r H_m^0 + n\Delta_{sub} H_m^0(L) + \Delta_{sub} H_m^0(MX_2)$. O valor de $\Delta_r H_m^0$ (entalpia de reação ácido-base em fase condensada) é determinado calorimetricamente, utilizando-se ciclos termodinâmicos adequados^{7,8} e a entalpia de sublimação do haleto metálico é geralmente encontrada na literatura. A entalpia de sublimação do ligante porém, geralmente necessita ser estimada (utilizando-se DSC ou outra técnica), o que faz com que, para muitos adutos, o valor calculado de $\Delta_M H_m^0$ seja em verdade uma estimativa, cuja exatidão está vinculada à exatidão da estiva do valor de

$\Delta_{sub} H_m^0(L)$. O significado físico de $\Delta_M H_m^0$ ⁹ talvez possa ser melhor apreciado através da Figura 1 (adaptada à partir da referência 9):

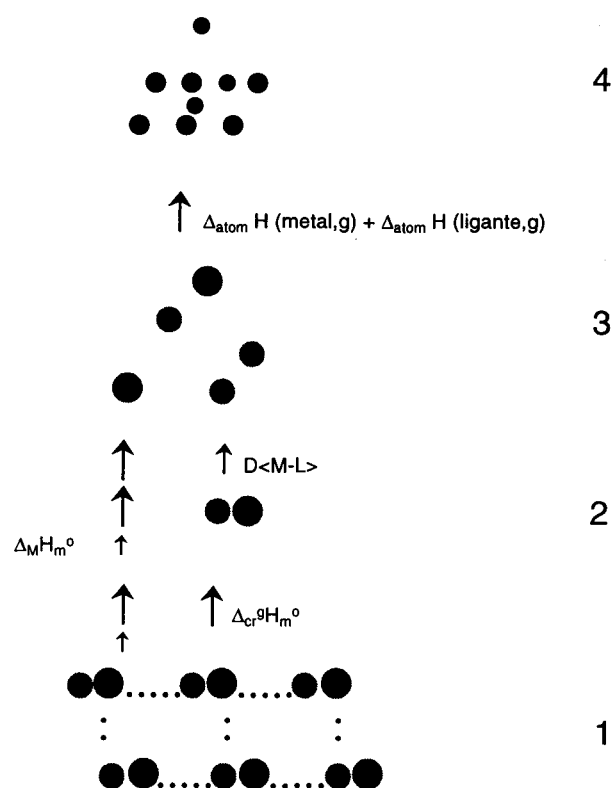


Figura 1. Representação esquemática da termoquímica de adutos: (1) Interações intramoleculares AB e intermoleculares (...); (2) moléculas associadas em um gás ideal; (3) moléculas de A e B em um gás ideal; e (4) atomização das moléculas em um gás. ● = metal, ● = ligante (Adaptado à partir da referência 9).

* endereço atual: Instituto de Química - Unicamp - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP.
E-mail: rffarias@iqm.unicamp.br

Neste trabalho propõe-se que a entalpia reticular de adutos pode ser estimada de forma bastante confiável utilizando-se formas ligeiramente modificadas da equação de Kapustinskii.

DUAS FORMAS DE SE MODIFICAR UMA EQUAÇÃO

Como modificações a serem introduzidas na Equação de Kapustiinski, a fim de permitir o cálculo de $\Delta_M H_m^0$ de adutos, duas abordagens foram utilizadas: primeiramente, substituir-se na Equação original d por D , definindo D como sendo igual à soma: raio do cátion + raio do ânion + ϑ , onde ϑ não deve ser entendido como o raio termoquímico³ do ligante, mas como um fator de natureza estérica a ele relacionado, e que reflete o efeito da inserção das moléculas do ligante no retículo cristalino do haleto metálico.

Um segunda abordagem, e que também se mostrou satisfatória, foi simplesmente multiplicar-se a equação de Kapustiinski por um fator δ , que refletiria o poder doador do ligante, bem como as variações entálpicas que devem ocorrer como consequência dos rearranjos de natureza estrutural que o retículo cristalino do haleto deve sofrer, a fim de acomodar as moléculas do ligante. Assim, teríamos duas versões ligeiramente modificadas da Equação de Kapustiinski, que permitiriam estimar o valor de $\Delta_M H_m^0$:

$$\Delta_M H_m^0 = (-n.z + z. 10^2/D). (1-d*/D).K \quad (2)$$

$$\Delta_M H_m^0 = (-n.z + z. 10^2/d).(1-d*/d).K.\delta \quad (3)$$

Neste ponto, algumas considerações fazem-se necessárias:

1) Devemos lembrar que a equação de Kapustinskii, destina-se, originalmente, ao cálculo da entalpia reticular de sais iônicos, e que portanto, ao introduzirmos novos parâmetros (ϑ e δ) modificando-a, efetuamos sérias modificações em seu significado físico, e que portanto, embora se assemelhem matematicamente à equação original, as novas equações propostas, por destinarem-se à estimativa da entalpia reticular de adutos com elevado caráter covalente, já não guardam, com relação à equação original, uma relação tão direta em termos de interpretação física.

2) A manutenção dos parâmetros z_+ , z_- e d , evidenciam que, a carga e o raio, quer do cátion, quer do ânion, exercem influência sobre os valores de $\Delta_M H_m^0$, o que certamente é verdadeiro, independentemente do fato dos adutos formados terem ou não um elevado caráter covalente. Perceba-se porém, que os valores dos raios do cátion e ânion, são bastante pequenos se comparados à ϑ , denotando que, para o valor de $\Delta_M H_m^0$, as dimensões da molécula do ligante é que exercem um efeito pronunciado. Além disso, a manutenção de d^* tem por finalidade evidenciar, bem como levar em conta na estimativa efetuada, o caráter iônico que, mesmo reduzido, os adutos formados devem apresentar, uma vez que não existe composto 100% covalente.

Evidentemente os valores de ϑ e δ devem ser específicos para cada ligante, e teriam seus valores tabelados. Uma vez que todos os demais parâmetros na Equação de Kapustiinski têm valores tabelados, abre-se então a possibilidade de se estimar o valor de $\Delta_M H_m^0$ para adutos, sem efetuar-se nenhum experimento, utilizando-se apenas valores facilmente encontráveis na literatura. O próximo passo então, seria encontrar-se os valores de ϑ e δ para o maior número possível de ligantes.

Uma vez que tanto ϑ quanto δ , incluem em seus valores contribuições de natureza estérica, evidentemente seus valores serão função do número de ligantes.

Tendo em vista que são abundantes na literatura dados termoquímicos envolvendo adutos com halletos do grupo do zinco, optou-se por utilizar os adutos com $ZnCl_2$ como ponto de partida para a obtenção dos valores de ϑ e δ para uma série de ligantes (Tabela 1).

Igualando-se as equações (2) e (3) ao valor experimental de $\Delta_M H_m^0$ para o aduto $ZnCl_2.2$ dmf¹⁰, obteve-se para a dmf: $\vartheta = 1931$ pm e $\delta = 0,1362$ (adimensional). O mesmo procedimento foi utilizado para a obtenção dos valores de ϑ e δ apresentados na tabela 1 para dimetiletenouréia (dmeu)¹¹, uréia (u)¹², ϵ -caprolactama (cl)⁷, γ -butirolactama (bul)⁸, tioacetamida (ta)¹³, metiluréia (mu)¹⁴, dimetiluréia (dmu)¹⁴, tetrametiluréia (tmu)¹⁴, N-(2-piridil) acetamida (aaph)¹⁵, dimetilacetamida (dma)¹⁶, trietilfosfinóxido (tepo)¹⁷, tribenzilfosfinóxido (tbpo)¹⁸, trifenilfosfinóxido (tppo)¹⁹, hexametilfosforamida (hmpa)¹⁹, etilenouréia (eu)²⁰ e propilenouréia (pu)²⁰.

Uma vez obtidos os valores de ϑ e δ para a dmf e demais ligantes, o passo seguinte foi testar as equações propostas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Podemos verificar que, para os adutos com dois ligantes entre halletos do grupo do zinco e dmf (Tabela 2) tanto a equação (2) quanto a equação (3) fornecem bons resultados, isto é, diferenças entre valor experimental e calculado inferiores a 5% na maior parte das vezes. Vale e pena notar que, enquanto a equação (2) fornece valores calculados acima do experimental ($\Delta\%$ positivo) a equação (3) fornece valores abaixo do valor experimental ($\Delta\%$ negativo). Se, para os dutos da tabela 1 tomarmos as médias aritméticas simples dos valores calc. (2) e calc. (3) os valores calculados passarão a ser 317, 305, 315 e 295 kJ mol⁻¹ respectivamente, com respectivos valores de $\Delta\%$ de 0,0%, 1,0%, -0,9% e 2,8%.

Tabela 1. Valores de ϑ (pm) e δ para dmf, u, mu, dmu, tmu, dma, cl, bul, tppo, tbpo, tepo, eu, pu e dmeu.

	ϑ (pm)			δ		
	número	de	ligantes	número	de	ligantes
Ligante	1	2	3	1	2	3
dmf	2617	1931	-	0,1041	0,1362	-
dmeu	-	1860	-	-	0,1407	-
cl	2167	1558	1462	0,1300	0,1636	0,2030
bul	2539	2074	1616	0,1131	0,1280	0,1585
ta	-	1627	-	-	0,1577	-
tmu	2302	1881	-	0,1233	0,1393	-
dmu	2134	1637	-	0,1233	0,1318	-
mu	3670	1824	-	0,0810	0,1431	-
u	2184	1591	-	0,1291	0,1606	-
dma	-	1942	-	-	0,1355	-
tppo	-	1923	-	-	0,1389	-
tbpo	-	1558	-	-	0,1636	-
tepo	-	1463	-	-	0,1723	-
hmpa	-	1637	-	-	0,1569	-
eu	-	1668	-	-	0,1544	-
pu	-	1690	-	-	0,1527	-

Analisando-se os valores calculados apresentados para os adutos da Tabela 3, podemos constatar que, para vários adutos, o mesmo fato se repete, isto é, a equação (2) geralmente fornece valores positivos de $\Delta\%$, enquanto que a equação (3) geralmente fornece valores negativos, e que, se tomarmos como valor calculado $[\text{calc.}(2) + \text{calc.}(3)] / 2$, o valor obtido geralmente apresenta-se mais próximo do valor experimental.

Assim, podemos efetuar a estimativa do valor de $\Delta_M H_m^\circ$

utilizando quer a equação (2) quer a equação (3), ou ainda utilizarmos as duas equações, e considerarmos como valor calculado a média dos valores calculados através das duas equações, o que para muitos adutos, significa uma maior exatidão. Estaríamos assim obtendo um valor mínimo, um valor máximo, e um valor médio, que muitas vezes encontra-se mais próximo do valor experimental.

As equações propostas também foram testadas para adutos

Tabela 2. Valores experimental e calculado de $\Delta_M H_m^\circ$ (kJ mol⁻¹) para adutos entre dmf (dois ligantes) e haletos do grupo do zinco

Aduto	Exp.	$\Delta_M H_m^\circ$ (kJ mol ⁻¹)		calc.(3)	$\Delta\%$
		calc.(2)	$\Delta\%$		
ZnBr ₂ .2dmf	317	323	1,9%	311	-1,9%
ZnI ₂ .2dmf	302	320	6,0%	289	-4,3%
CdCl ₂ .2dmf	318	323	1,6%	306	-3,8%
CdI ₂ .2dmf	287	317	10,5%	273	-4,9%

Exp. = experimental (calorimétrico). Calc.(2) = calculado utilizando-se a equação (2). Calc.(3) = calculado utilizando-se a equação (3). $\Delta\% = [(\text{calc.} - \text{exp.}) / \text{exp.}] \times 100$.

Tabela 3. Valores experimental e calculado de $\Delta_M H_m^\circ$ para alguns adutos com haletos do grupo do zinco.

Aduto	Exp.	$\Delta_M H_m^\circ$ (kJ mol ⁻¹)		calc.(3)	$\Delta\%$
		calc.(2)	$\Delta\%$		
ZnBr ₂ .2dmeu	335	334	-0,3%	321	-4,2%
CdI ₂ .2dmeu	309	327	5,8%	282	-8,7%
ZnBr ₂ .dmf	232	248	6,9%	238	2,6%
ZnI ₂ .dmf	225	246	9,3%	221	-1,8%
CdCl ₂ .dmf	256	247	-3,5%	234	-8,6%
CdBr ₂ .dmf	235	246	4,7%	224	-4,7%
CdI ₂ .dmf	216	244	13,0%	209	-3,2%
CdCl ₂ .ta	392	373	-4,8%	354	-9,7%
ZnI ₂ .2tmu	350	327	-6,6%	296	-15,4%
CdBr ₂ .tmu	235	275	17,0%	265	12,8%
CdI ₂ .2tmu	303	324	6,9%	280	-7,6%
ZnBr ₂ .2dmu	358	372	3,9%	358	0,0%
CdBr ₂ .dmu	249	294	18,1%	283	13,7%
ZnBr ₂ .2mu	325	340	4,6%	326	0,3%
CdBr ₂ .mu	239	181	-24,3%	174	-27,2%
ZnBr ₂ .2dma	318	322	1,3%	309	-2,8%
ZnI ₂ .2dma	308	318	3,2%	288	-6,5%
CdBr ₂ .dma	234	255	9,0%	245	4,7%
CdI ₂ .2dma	291	316	8,6%	272	-6,5%
ZnBr ₂ .2pu	341	362	6,2%	348	2,1%
ZnI ₂ .2pu	339	358	5,6%	324	-4,4%
CdI ₂ .2pu	324	354	9,3%	307	-5,2%
ZnBr ₂ .2eu	350	366	4,6%	352	0,6%
ZnI ₂ .eu	353	362	2,5%	328	-7,1%
ZnBr ₂ .2aaph	363	359	-1,1%	345	-5,0%
ZnI ₂ .2aaph	365	355	-2,7%	321	-12,1%
CdCl ₂ .2aaph	372	358	-3,8%	340	-8,6%
CdBr ₂ .2aaph	357	356	-0,3%	325	-9,0%
CdI ₂ .2aaph	344	352	2,3%	304	-11,6%
ZnBr ₂ .2tppo	333	325	-2,4%	317	-4,8%
ZnI ₂ .2tppo	315	321	1,9%	295	-6,3%
CdCl ₂ .2tppo	329	324	-1,5%	312	-5,2%
CdBr ₂ .2tppo	300	322	7,3%	298	-0,7%
CdI ₂ .2tppo	300	318	6,0%	279	-7,0%
CdCl ₂ .2tepo	401	407	1,5%	387	-3,5%
ZnBr ₂ .2hmpa	380	372	-2,1%	358	-5,8%
ZnI ₂ .2hmpa	365	368	0,8%	333	-8,8%
CdCl ₂ .2hmpa	349	371	6,3%	352	0,9%
CdBr ₂ .2hmpa	342	368	7,6%	337	-1,5%
CdI ₂ .2hmpa	345	364	5,5%	315	-8,7%

Exp. = Experimental (calorimétrico). Calc.(2) = calculado utilizando-se a equação (2). Calc.(3) = calculado utilizando-se a equação (3). $\Delta\% = [(\text{calc.} - \text{exp.}) / \text{exp.}] \times 100$.

entre haletos de mercúrio e os ligantes listados na tabela 1. Os resultados obtidos foram bastante ruins ($\Delta\%$ geralmente acima de 40%), e não foram reproduzidos aqui por serem em verdade pouco interessantes do ponto de vista informativo, uma vez que não se constitui em surpresa o fato das equações propostas funcionarem bem para adutos com haletos de zinco e cádmio, e no entanto fornecerem péssimos resultados quando aplicadas à adutos com haletos de mercúrio, se nos lembrarmos que, a Equação de Kapustinskii destina-se ao cálculo de entalpias reticulares de compostos iônicos, e que, enquanto os haletos de zinco e cádmio podem ser entendidos como iônicos, os haletos de mercúrio apresentam um elevado caráter covalente²¹.

Se considerarmos ϑ como um fator que associa-se à dificuldade de inserção das moléculas do ligante no retículo cristalino do haleto metálico, conseguiremos entender o por que da diminuição nos valores de ϑ ao aumentar-se o número de ligantes, desde que, para efeito de raciocínio, visualizemos a formação do aduto como ocorrendo pela entrada sucessiva de moléculas do ligante no retículo cristalino do haleto, pois, após a ocorrência do rearranjo estrutural necessário para a entrada do primeiro ligante, os rearranjos subsequentes necessários para a entrada de uma segunda, terceira, quarta... moléculas do ligante, serão cada vez menores, o que determina que ϑ deverá atingir um valor constante, à medida que o número de ligantes tenda à infinito, entendendo-se infinito nesse caso, como a saturação completa da esfera de coordenação do metal.

Comparando-se os valores de ϑ para adutos com dois ligantes para u, mu, dm_u e tm_u, podemos verificar que, com exceção de mu, o valor de ϑ aumenta à medida que mais grupos metil são introduzidos, o que reforça a interpretação dada ao valor de ϑ . Um aumento do valor de ϑ , acompanhando o aumento do volume molecular também pode ser verificado numa dada série envolvendo ligantes similares como tepo, tupo e tpo, e eu, pu e dmeu.

Já o valor de δ , aumenta com o aumento do número de ligantes, indicando que este pode ser associado mais diretamente com o valor de $\Delta_f H_m^\circ$ que também aumenta com o número de ligantes. Devemos esperar portanto que δ tenda a atingir um valor constante, à medida que aumente o número de ligantes.

Assim, ϑ e δ tendem para um valor mínimo e máximo respectivamente, à medida em que a esfera de coordenação do metal vai sendo "completada".

Devemos lembrar que os valores de ϑ e δ foram obtidos para adutos envolvendo haletos do tipo MX₂, tendo ambos os parâmetros valores diferentes para adutos envolvendo haletos do tipo MX₃, etc. O valor de ϑ não pode ser interpretado como o raio termoquímico³ da molécula justamente por variar tanto, dependendo do número de ligantes no aduto e da carga do cátion e do ânion no haleto metálico considerado.

Para os compostos envolvendo haletos do tipo MX₂, devemos ainda levar em consideração a possível contribuição referente à energia de estabilização do campo ligante^{1,2} para o valor de $\Delta_f H_m^\circ$. Para os compostos do tipo [M(tu)₄Cl₂] onde M=Mn, Fe, Co, Ni, Zn e Cd e tu=tiouréia, estudados por Ashcroft²², tomando os valores da entalpia de reação em fase gasosa, e da entalpia de sublimação dos compostos fornecidos pelo autor,

podemos calcular para os respectivos compostos os seguintes valores para $\Delta_f H_m^\circ$ (nesse caso os valores não foram obtidos na temperatura padrão mas na faixa entre 348-447 K) 635, 638, 645, 667, 557 e 584 k J mol⁻¹. Tomando-se novamente o composto com ZnCl₂ composto modelo, obtemos para tu em compostos com quatro ligantes: $\vartheta=1004$ e $\delta=0,2330$.

Utilizando-se os valores de ϑ e δ anteriormente calculados, e levando-se em conta as energias de estabilização do campo ligante fornecidas pelo autor²², os valores calculados e de $\Delta\%$ seriam para os compostos com Mn, Fe, Co, Ni e Cd: calc. (2)=554 (-12,8%); 606 (-5,0%); 641 (-0,6%); 678 (1,6%) e 549 (-6,0%); calc. (3)=543 (-14,5%); 607 (-4,9%); 642 (-0,2%); 698 (2,9%) e 523 (-10,4%). Embora os valores utilizados não sejam os valores padrão, os resultados atestam a confiabilidade das equações propostas.

REFERÊNCIAS

1. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L.; *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York 1995.
2. Huheey, J.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; *Inorganic Chemistry*, Harper Collins College Publishers, New York 1995.
3. Kapustinskii, A. F.; *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1956**, *10*, 283.
4. Born, M.; *Verhandl. Deut. Phys. Ges.* **1918**, *20*, 202; **1919**, *21*, 13.
5. Born, M.; Mayer, J.; *Z. Physik* **1932**, *75*, 1.
6. Smart, L.; Moore, E.; *Solid State Chemistry*, 2^a ed.; Chapman & Hall, Glasgow 1996.
7. Silva, Z. R. da; Queiroz, J. C. de; Vieira, E. F. S.; Dias, F. S.; *Thermochim. Acta* **1996**, *285*, 289.
8. Vieira, E. F. S.; Queiroz, J. C. de; Dias, F. S.; *Thermochim. Acta* **1995**, *256*, 249.
9. Airoldi, C.; Chagas, A. P.; *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *119*, 29.
10. Oliveira, O. A. de; Airoldi, C.; Chagas, A. P.; *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 136.
11. Farias, R. F. de; Oliveira, O. A. de; *Quím. Nova* **1996**, *19*, 100.
12. Santos, 11-M. R. M. C.; Airoldi, C.; *Thermochim. Acta* **1988**, *125*, 305.
13. Airoldi, C.; Digiampietri, E. A.; *J. Chem. Thermodyn.* **1992**, *24*, 33.
14. Assunção, F. P.; *Tese de Doutorado*, I. Q. - Unicamp 1980.
15. Gonçalves, A. S.; *Dissertação de Mestrado*, I. Q. - Unicamp 1976.
16. Simoni, J. de A.; *Tese de doutorado*, I. Q. - Unicamp, 1978.
17. Queiroz, J. C. de; Airoldi, C.; *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, *18*, 709.
18. Queiroz, J. C. de; *Dissertação de Mestrado*, I. Q. - Unicamp 1979.
19. Queiroz, J. C. de; *Tese de Doutorado*, I. Q. - Unicamp 1983.
20. Farias, R. F. de; Oliveira, O. A. de; Medeiros, J. V. de; Airoldi, C.; *Thermochim. Acta*, no prelo.
21. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of The Elements*, Pergamon Press, New York 1986.
22. Ashcroft, S. J.; *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1020.