

ESTIMATIVA POR DSC DAS ENTALPIAS DE SUBLIMAÇÃO DA ETILENOURÉIA E DA PROPILENOURÉIA: ALGUMAS CORRELAÇÕES EMPÍRICAS ENVOLVENDO AMIDAS E TIOAMIDAS
Robson Fernandes de Farias*

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

Recebido em 5/5/98; aceito em 28/7/98

ESTIMATIVE BY DSC DATA OF THE SUBLIMATION ENTHALPIES FOR ETHYLENEUREA AND PROPYLENEUREA: SOME EMPIRICAL CORRELATIONS WITH AMIDES AND THIOAMIDES. By using DSC data, the enthalpies of sublimation for ethyleneurea and propyleneurea, are calculated as 84 and 89 kJ mol⁻¹ respectively. Using the vaporization enthalpy values for dimethylethyleneurea and dimethylpropyleneurea, as obtained from literature, the empirical relation: $\Delta_{cr}^{\#}H_m^{\circ}(1)/\Delta_{cr}^{\#}H_m^{\circ}(2) = \Delta_1^{\#}H_m^{\circ}(1)/\Delta_1^{\#}H_m^{\circ}(2) = \text{constant}$, that relate sublimation or vaporization enthalpies of two different substances and of its methylated derivatives, is obtained. Correlations like that are found to another ureas and thioureas.

Keywords: amides; sublimation enthalpy; vaporization enthalpy.

INTRODUÇÃO

A determinação dos valores das entalpias padrão de sublimação ($\Delta_{cr}^{\#}H_m^{\circ}$) ou de vaporização ($\Delta_1^{\#}H_m^{\circ}$) de moléculas orgânicas, adquire grande importância, por exemplo, para o estudo termoquímico de adutos, onde amidas, tioamidas e outras moléculas costumam ser utilizadas como ligantes. Neste caso, os valores de $\Delta_{cr}^{\#}H_m^{\circ}$ ou $\Delta_1^{\#}H_m^{\circ}$ para a molécula ligante, são necessários a fim de que se possa calcular os parâmetros termoquímicos para os adutos (e.g. $\Delta_p H_m^{\circ}$; entalpia padrão de decomposição). Muitas vezes, os valores de $\Delta_{cr}^{\#}H_m^{\circ}$ ou $\Delta_1^{\#}H_m^{\circ}$ não são encontrados na literatura, sendo necessário estimá-los, usualmente via DSC. Essa estimativa, exige a obtenção de pelo menos sete curvas DSC, além da estimativa da capacidade calorífica da molécula no estado gasoso, utilizando-se parâmetros tabelados na literatura.

O presente trabalho tem por objetivo estabelecer correlações empíricas entre os valores de $\Delta_{cr}^{\#}H_m^{\circ}$ e/ou $\Delta_1^{\#}H_m^{\circ}$, para amidas. Para isto, as moléculas de etilenouréia, eu (2-imidazolidinone), propilenouréia, pu (tetrahydro 2-pyrimidone), e seus respectivos derivados metilados, dimetiletilenouréia, dmeu, e dimetilpropilenouréia, dmpu (todas elas moléculas cíclicas) são utilizadas como moléculas modelo; $(CH_2)_n(NR)_2$ C=O (R=H: n=1, eu; n=2, pu; R=CH₃: n=1, dmeu; n=2 dmpu). As formas metiladas, que são líquidas à temperatura ambiente, já tem suas entalpias de vaporização tabeladas na literatura para várias temperaturas¹, sendo necessário apenas estabelecer os valores padrão. Já a etilenouréia e a propilenouréia (sólidos brancos e cristalinos à temperatura ambiente) não tem suas entalpias de sublimação determinadas, sendo então estes valores estimados por DSC.

EXPERIMENTAL

Os valores de $\Delta_{cr}^{\#}H_m^{\circ}$ para eu e pu (Aldrich), foram estimados por DSC. Todas as curvas foram obtidas num equipamento DuPont, modelo 910, em atmosfera de argônio, com taxa de aquecimento de 0.083 Ks⁻¹. Os valores de $\Delta_{cr}^{\#}H_m^{\circ}(T_{fus})$ e $\Delta_1^{\#}H_m^{\circ}(T_{vap})$, podem ser obtidos diretamente das curvas DSC.

Os valores de Cp(cr) e Cp(l), foram obtidos conforme descrito na literatura^{2,3}. Os valores de Cp(g), foram estimados utilizando-se método e valores tabelados na literatura⁴⁻⁷. À partir dos valores desses parâmetros, pode-se facilmente calcular os valores de $\Delta_{cr}^{\#}H_m^{\circ}$ através da equação:

$$\Delta_{cr}^{\#}H_m^{\circ}(298K) = \int_{298}^{T_{fus}} Cp(cr)dT + \Delta_{cr}^{\#}H_m^{\circ}(T_{fus}) + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} Cp(l)dT + \Delta_1^{\#}H_m^{\circ}(T_{vap}) - \int_{298K}^{T_{vap}} Cp(g)dt$$

Os valores de $\Delta_1^{\#}H_m^{\circ}(298)$ para dmeu e dmpu, foram obtidos utilizando-se dados da literatura¹, a fim de encontrar a expressão que permita calcular $\Delta_1^{\#}H_m^{\circ}$ como função da temperatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas DSC obtidas para eu e pu, encontram-se reproduzidas nas Figuras 1 e 2. Em ambas as curvas, o primeiro pico endotérmico corresponde à fusão, e o segundo à vaporização da amida.

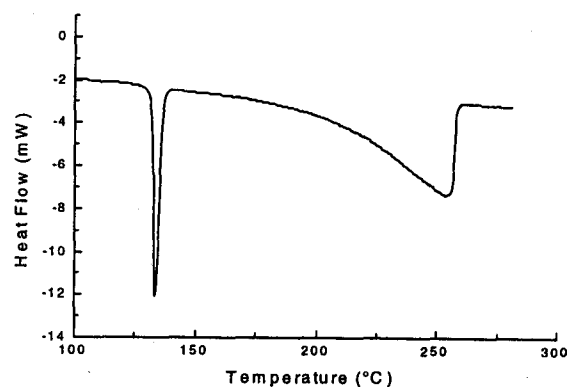


Figura 1. Curva DSC para a etilenouréia. O primeiro pico endotérmico corresponde à fusão, e o segundo à vaporização da amida.

Os parâmetros termoquímicos obtidos por DSC para eu e pu, encontram-se agrupados na Tabela 1.

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

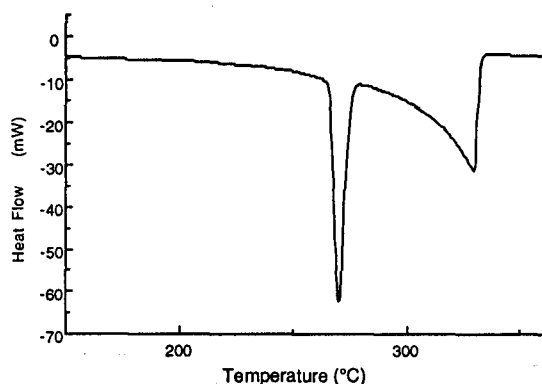


Figura 2. Curva DSC para a propilenouréia. O primeiro pico endotérmico corresponde à fusão, e o segundo à vaporização da amida.

Tabela 1. Capacidades caloríficas ($\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), entalpias de fusão e vaporização, e entalpia padrão de sublimação (kJ mol^{-1}) para eu e pu.

	Eu	pu
$C_p(\text{cr})$	0.13 ± 0.01	0.20 ± 0.01
$C_p(\text{l})$	0.15 ± 0.04	0.17 ± 0.02
$C_p(\text{g})$	0.10 ± 0.01	0.14 ± 0.0
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{f}} H_{\text{m}}^{\circ} (T_{\text{fus}})$	14.7 ± 1.2	30.6 ± 1.9
$\Delta_{\text{l}}^{\text{v}} H_{\text{m}}^{\circ} (T_{\text{vap}})$	63.4 ± 1.5	44.4 ± 1.7
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{s}} H_{\text{m}}^{\circ}$	83.7 ± 1.9	89.3 ± 2.5

Utilizando-se dados da literatural, pode-se obter as curvas apresentadas nas Figuras 3 e 4, que permitem estabelecer, para as entalpias de vaporização da dmeu e da dmpu, as seguintes equações:

$$\text{dmeu: } \Delta_{\text{l}}^{\text{v}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{kJ mol}^{-1}) = -0.07515 T(\text{K}) + 82.49675$$

$$\text{dmpu: } \Delta_{\text{l}}^{\text{v}} H_{\text{m}}^{\circ} (\text{kJ mol}^{-1}) = -0.08714 T(\text{K}) + 93.1168$$

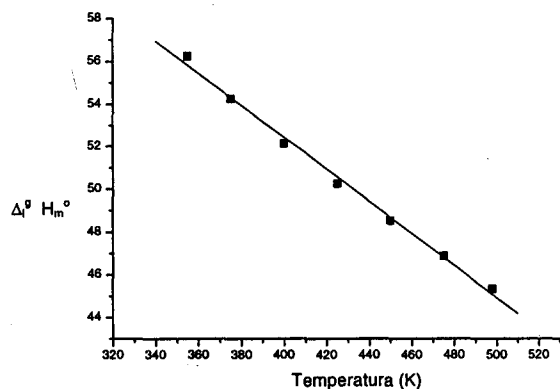


Figura 3. Entalpia de vaporização (kJ mol^{-1}) em função da temperatura (K) para a dmeu (curva obtida à partir dos dados da referência 1).

Assim, à 298 K, as entalpias de vaporização da dmeu e da dmpu, são, respectivamente: 60.10 e 67.15 kJ mol^{-1} .

Podemos constatar que, se desprezarmos os desvios, e tomarmos os valores inteiros mais próximos, teremos:

$$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{s}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{pu})}{\Delta_{\text{cr}}^{\text{s}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{eu})} = \frac{89}{84} = \Delta_{\text{l}}^{\text{v}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{dmpu}) / \Delta_{\text{l}}^{\text{v}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{dmeu}) = 67/60 = 1.1$$

Ou seja, as razões entre as entalpias de sublimação de pu e eu e de vaporização de dmpu e dmeu são iguais.

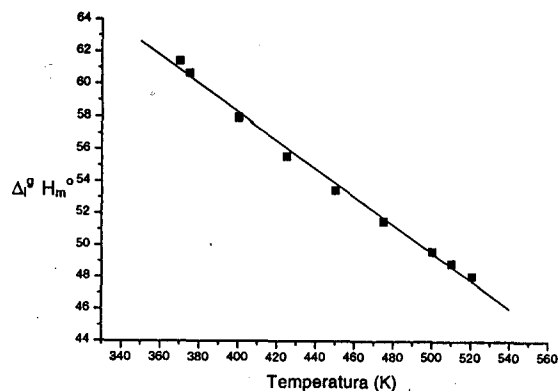


Figura 4. Entalpia de vaporização (kJ mol^{-1}) em função da temperatura (K) para a dmpu (curva obtida à partir dos dados da referência 1).

Devemos notar que, enquanto a diferença entre as entalpias de sublimação de pu e eu é de 5 kJ mol^{-1} (desprezando-se as incertezas nas respectivas estimativas), a diferença entre as entalpias de vaporização de dmpu e dmeu é de 7 kJ mol^{-1} , ou seja, valores bastante próximos, indicando que, para ambas as moléculas, a substituição dos dois átomos de H por dois grupos CH_3 , tem o mesmo efeito, no que diz respeito à diminuição das forças atrativas intermoleculares.

Os resultados obtidos sugerem que, caso conheçamos o valor da entalpia de sublimação (ou de vaporização) de uma determinada substância, poderemos estimar, com extrema facilidade, e de forma bastante confiável, a entalpia de sublimação (ou de vaporização) de outra substância à ela assemelhada, recorrendo à relação empírica:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{s}} H_{\text{m}}^{\circ}(1) / \Delta_{\text{cr}}^{\text{s}} H_{\text{m}}^{\circ}(2) = \Delta_{\text{l}}^{\text{v}} H_{\text{m}}^{\circ}(1) / \Delta_{\text{l}}^{\text{v}} H_{\text{m}}^{\circ}(2) = \text{constante}$$

Uma vez que as entalpias de vaporização de dmpu e dmeu poderiam ser obtidas da literatura, bastaria estimar-se por DSC a entalpia de sublimação da eu ou da pu, para que a entalpia de sublimação da outra substância pudesse ser estimada com facilidade, através da relação proposta. Assim, pode-se estimar entalpias de sublimação à partir de entalpias de vaporização, ou vice-versa.

Lembrando que eu e pu, ou dmeu e dmpu, diferem por apenas um grupo CH_2 no anel (14 g mol^{-1}), poderíamos supor que relações análogas possam ser encontradas para outras amidas. Tomando-se as entalpias de vaporização da dimetilformamida⁸, e da dimetilacetamida⁹ (que diferem pela substituição de um átomo de H por um grupo CH_3 , ou seja, uma diferença de 14 g mol^{-1}) temos: $\Delta_{\text{l}}^{\text{v}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{dma}) / \Delta_{\text{l}}^{\text{v}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{dmf}) = 50/45 = 1.1$, ou seja, a mesma relação numérica.

Se considerarmos as relações entre as entalpias de sublimação, ou de vaporização de amidas e suas respectivas tioamidas, temos como exemplo: para uréia¹⁰ e tiouréia¹¹: $\Delta_{\text{cr}}^{\text{s}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{tu}) / \Delta_{\text{cr}}^{\text{s}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{tiu}) = 112/88 = 1.3$, para tetrametiluréia¹² e tetramiltiouréia¹³: $\Delta_{\text{cr}}^{\text{s}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{tmtu}) / \Delta_{\text{l}}^{\text{v}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{tmu}) = 83/51 = 1.6$, para dimetilformamida⁸ e dimetiltioformamida¹⁴: $\Delta_{\text{l}}^{\text{v}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{dmf}) / \Delta_{\text{l}}^{\text{v}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{dmf}) = 76/45 = 1.7$ e para dimetilacetamida⁹ e dimiltioacetamida¹⁴: $\Delta_{\text{cr}}^{\text{s}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{dmta}) / \Delta_{\text{l}}^{\text{v}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{dma}) = 79/50 = 1.6$. Para todos os pares amida-tioamida, as razões encontradas apresentam valores bastante próximos, ou mesmo coincidentes. Assim, uma vez conhecido o valor da entalpia de sublimação (ou de vaporização) da amida (ou tioamida), o valor da entalpia de sublimação (ou vaporização) de sua respectiva tioamida (ou amida), pode ser estimado, utilizando-se o fator 1.6, que é o encontrado na maior parte das vezes, ou ainda utilizar-se um fator que seja a média daqueles encontrados nos exemplos anteriores.

Os valores das entalpias de vaporização (ou de sublimação) das tioamidas estudadas, foram plotadas como função das entalpias de vaporização (ou de sublimação) de suas respectivas

amidas, obtendo-se a curva apresentada na Figura 5, e a equação que a descreve:

$$\Delta_{cr,l}^{\text{H}}(\text{tioamidas}) = \Delta_{cr,l}^{\text{H}}(\text{amidas}) \times 1,08298 + 26,64564$$

com coeficiente de correlação igual a 0,99825.

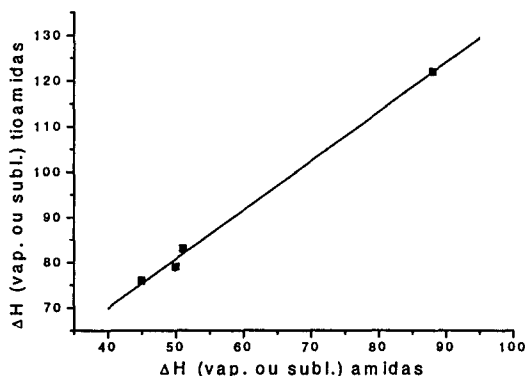


Figura 5. Entalpias de sublimação (ou de vaporização) de tu, tmtu, dmf e dmta, como função das entalpias de sublimação (ou de vaporização) de u, tmu, dmf e dma (todos os valores em kJ mol^{-1})

O valor praticamente constante 1,6, sugere que, a substituição do átomo de oxigênio (uréias), pelo de enxofre (tiouréias), determina um igual (proporcional) aumento nas respectivas entalpias de vaporização (ou sublimação) das uréias, independentemente da massa molar da molécula considerada, uma vez

que o grupo C=O (ou C=S) é responsável pela maior parte das forças atrativas intermoleculares.

REFERÊNCIAS

1. Kneisl, P.; Zondlo J. W.; *J. Quem. Eng. Data* **1987**, *32*, 11.
2. O'Neill, M. J.; *J. Chem. Educ.* **1966**, *38*, 1331.
3. Schenker, B.; Stäger, F.; *Thermochim. Acta* **1997**, *304/305*, 219.
4. Benson, S. W.; Buss, J. H.; *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 546.
5. Janz, G. J.; *Thermodynamic Properties of Organic Compounds*, Academic Press, New York 1967.
6. Cox, J. D.; Pilcher, G.; *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1970.
7. Reid, R. C.; Sherwood, T. K.; *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York 1966.
8. Boublik, T.; Fried, V.; Haler, E.; *The Vapour Pressure of pure Substances*, Elsevier, London 1973.
9. Petrov, V. M.; Sandler, L. E.; *Russ. J. Phys. Chem.* **1975**, *49*, 1649.
10. Suzuki, K.; Onishi, S.; Koide, T.; Seki, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 127.
11. Gomez, L. A. T.; Sabbah, R.; *Thermochim. Acta* **1982**, *57*, 67.
12. Airoldi, C.; Chagas, A. P.; Assunção, F. P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1823.
13. Inagari, S.; Murata, S.; Sakiyama, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2808.
14. Dustan, P. O.; Santos, L. C. R.; *Thermochim. Acta* **1989**, *156*, 163.