MARIA AGOSTINHA RIBEIRO DE MATOS

LICENCIADA EM QUÍMICA (U. P.)

MESTRE EM QUÍMICA (U. P.)

ESTUDO TERMOQUÍMICO DE ALGUMAS HIDROXIQUINOLINAS E SEUS QUELATOS METÁLICOS

Dissertação para Doutoramento em Química na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO

PORTO
1 9 8 9

MARIA AGOSTINHA RIBEIRO DE MATOS

LICENCIADA EM QUÍMICA (U. P.)

MESTRE EM QUÍMICA (U. P.)

ESTUDO TERMOQUÍMICO DE ALGUMAS HIDROXIQUINOLINAS E SEUS QUELATOS METÁLICOS

Dissertação para Doutoramento em Química na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO

PORTO

1 9 8 9

RESUMO

Determinaram-se por calorimetria de combustão em bomba estática, as entalpias molares de formação padrão, a 298,15 K, de hidroxiquinolinas, no estado cristalino (valores resumidos na tabela 5.9, página 109 desta dissertação).

As entalpias molares de sublimação padrão, a 298,15 K, de três daqueles compostos foram determinadas por microcalorimetria de altas temperaturas (resultados resumidos na tabela 6.1, página 176 desta dissertação).

Os valores calculados para as entalpias molares de formação padrão das hidroxiquinolinas, no estado gasoso, a 298,15 K, são analisados em termos de contribuições estruturais e, onde possível, discutidos comparativamente com idênticos incrementos estruturais em compostos relevantes, com a finalidade de contribuir para o estabelecimento de esquemas de previsão de entalpias de formação padrão de compostos deste tipo.

Determinaram-se, por calorimetria de solução-reacção de alta precisão, as entalpias molares de formação padrão, a 298,15 K, de seis complexos metálicos cristalinos de 8-hidroxiquinolina, dez complexos metálicos cristalinos de 2-metil-

-8-hidroxiquinolina e sete complexos metálicos de 5-nitro--8-hidroxiquinolina (resultados resumidos nas tabelas 6.6, 6.7, 6.8, respectivamente, nas páginas 189, 190 e 191 desta dissertação). Utilizando valores da literatura, ou estimativas, para as correspondentes entalpias molares de sublimação padrão, a 298,15 K, calcularam-se as entalpias molares de formação padrão dos complexos, na fase gasosa, a 298,15 K. A tendência de variação destes parâmetros é, tentativamente, analisada em termos estruturais.

ABSTRACT

The standard molar enthalpies of formation of seven crystalline Hydroxyquinolines, at 298.15 K, were derived from measurements of the enthalpies of combustion made by static bomb calorimetry (results in table 5.9, page 109 of this thesis).

The standard molar enthalpies of sublimation of three of those compounds, at 298.15 K, were determined by high-temperature microcalorimetry (results in table 6.1, page 176 of this thesis).

The derived enthalpies of formation of the gaseous hydroxyquinolines, at 298.15 K, are discussed in terms of structural contributions and, whenever possible, compared with identical structural increments from other relevant compounds, in order to improve bond energy schemes for the estimation of standard molar enthalpies of formation of compounds of this type

The standard molar enthalpies of formation, at 298.15 K, of six metal complexes of 8-hydroxyquinoline, of ten metal complexes of 2-methyl-8-hydroxyquinoline and seven metal complexes of 5-nitro-8-hydroxyquinoline, were determined by high-precision solution and reaction calorimetry - results in

tables 6.6 (page 189), 6.7 (page 190) and 6.8 (page 191) of this thesis. The standard molar enthalpies of formation, at 298.15 K, of the gaseous metal complexes, were calculated using literature or estimated values of their standard molar enthalpies of sublimation

The value of <D>(M-L) - D(H-L), at 298.15 K, was calculated for each complex and the trend of these values is interpreted in terms of structure.

AGRADECIMENTOS

O trabalho apresentado nesta dissertação só pôde tornar-se realidade mercê da cooperação e auxílio de pessoas e entidades às quais desejo expressar o meu reconhecimento.

Ao Prof. Dr. M. A. V. Ribeiro da Silva, mestre e amigo, manifesto o mais vivo agradecimento pela supervisão, constante apoio e encorajamento dispensados.

Ao I. N. I. C. agradeço a concessão de uma bolsa de estudo, a tempo inteiro, no País.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto agradeço a dispensa de serviço docente.

Para os meus colegas do Grupo de Química Física o meu agradecimento pelo apoio amigo manifestado.

Ainda uma palavra de reconhecimento para todos aqueles, familiares ou amigos, que tornaram possível este trabalho e que aqui não são explicitamente mencionados.

INDICE GERAL

RESUMO I

ABSTRACT III

AGRADECIMENTOS V

INDICE GERAL VI

INDICE DE TABELAS XII

INDICE DE FIGURAS XVII

CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO 1

1.1 AMBITO DO PRESENTE TRABALHO 2

1.2 SISTEMAS QUIMICOS EM ESTUDO - HIDROXIQUINOLINAS, QUELATOS METALICOS DE 8-HIDROXIQUINOLINAS 4

1.3 UNIDADES 8

1.4 NOMENCLATURA 9

CAPITULO 2 - CALORIMETRIA, GENERALIDADES 12

2.1 INTRODUÇÃO 13

2.2 O CALORIMETRO IDEAL 14

2.3 O CALORIMETRO REAL 16

2.3.1 O Calorímetro "Adiabático" 17

2.3.2 O Calorímetro Isoperibol 17

2.3.3 O Calorímetro de Células Gémeas 19

2.3.4 O Calorímetro "Isotérmico" 20

2.4 A CURVA CALORIMETRICA 20

2.5 A CALIBRAÇAO 32

2.6 DETERMINAÇAO DE ENTALPIAS DE FORMAÇAO 35

2.7 O INTERVALO DE INCERTEZA 37

CAPITULO 3 - CALORIMETRIA, TECNICAS EXPERIMENTAIS 39

3.1 CALORIMETRIA DE COMBUSTAO 40

3.1.1 Descrição do Calorímetro de Combustão 40

3.1.2 Procedimento Experimental 43

3.1.2.1 Análise de dióxido de carbono 44

3.1.2.2 Análise de ácido nítrico e de eventuais resíduos de carbono 46

3.1.3 Calibração do Calorímetro 48

3.1.4 Auxiliares de Combustão 53

3.1.5 Tratamento de Resultados Experimentais 53

3.1.5.1 Cálculo de ΔT_{ad} 53

3.1.5.2 Cálculo de energias de combustão padrão 55

3.1.5.3 Cálculo de entalpias de formação padrão 59

3.1.5.4 Cálculo de incertezas associadas 60

3.2 MICROCALORIMETRIA CALVET DE ALTAS TEMPERATURAS 61

3.2.1 O Microcalorímetro Calvet 62

3.2.2 Técnica Experimental 64

3.2.3 Tratamento de resultados experimentais. Cálcu-

lo de entalpias de sublimação padrão..... 65

3.3 CALORIMETRIA DE SOLUÇAO-REACÇAO 68

3.3.1 Os Calorímetros de Solução-Reacção 69

3.3.2 Técnica Experimental 73

3.3.2.1 Medição da temperatura 74

3.3.2.2 Calibração 77

3.3.2.2.1 Calibração eléctrica 77

3.3.2.2.2 Reacção química padrão 78

3.3.3 Tratamento de Resultados Experimentais 80

3.3.3.1 Cálculo de ΔT_{ad} 80

3.3 3.2 Cálculo da entalpia de uma reacção .. 82

CAPITULO 4 - PREPARAÇAO E PURIFICAÇAO DE COMPOSTOS 84

4.1 PURIFICAÇAO DE LIGANDOS 85

4.2 PREPARAÇAO E PURIFICAÇAO DOS COMPLEXOS METALICOS .. 87

4.2.1 Complexos Metálicos da 8-Hidroxiquinolina $[M(Ox)_2]$ 87

4.2.2 Complexos Metálicos da 2-Metil-8-hidroxiquinolina $[M(Ox\text{-}Me)_2]$ 91

4.2.3 Complexos Metálicos da 5-nitro-8-Hidroxiquinolina $[M(Ox\text{-}NO_2)_2]$ 94

4.3 PREPARAÇAO DOS SOLVENTES CALORIMETRICOS 95

4.4 PREPARAÇAO DE PADRÖES CALORIMETRICOS 97

4.5 PREPARAÇAO DE OUTROS REAGENTES CALORIMETRICOS 97

CAPITULO 5 - CALORIMETRIA, RESULTADOS EXPERIMENTAIS ... 99

5.1 ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE HIDROXIQUINOLINAS NO ESTADO CRISTALINO 100

5.2 ENTALPIAS MOLARES DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO DE HIDROXIQUINOLINAS 110

5.3 ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS CRISTALINOS 113

5.3.1 Bis(2-metil-8-hidroxiquinolinato) de Cobre, $[Cu(Ox\text{-}Me)_2]$ 117

5.3.2 Bis(2-metil-8-hidroxiquinolinato) de Manganês, $[Mn(Ox\text{-}Me)_2]$ 120

5.3.3 Bis(2-metil-8-hidroxiquinolirato) de Cobalto, $[Co(Ox\text{-}Me)_2]$ 122

5.3.4 Bis(2-metil-8-hidroxiquinolinato) de Níquel, $[Ni(Ox\text{-}Me)_2]$ 125

5.3.5 Bis(2-metil-8-hidroxiquinolinato) de Zinco, $[Zn(Ox\text{-}Me)_2]$ 127

5.3.6 Bis(2-metil-8-hidroxiquinolinato) de Cádmio, $[Cd(Ox\text{-}Me)_2]$ 129

5.3.7 Bis(2-metil-8-hidroxiquinolinato) de Chumbo, $[Pb(Ox\text{-}Me)_2]$ 131

5.3.8 Bis(2-metil-8-hidroxiquinolinato) de Magnésio, $[Mg(Ox\text{-}Me)_2]$ 133

5.3.9 Bis(2-metil-8-hidroxiquinolinato) de Cálcio, $[Ca(Ox\text{-}Me)_2]$ 135

5.3.10 Bis(2-metil-8-hidroxiquinolinato) de Estrôn-

cio, [Sr(Ox-Me)$_2$] 136

5.3.11 Bis(5-nito-8-hidroxiquinolinato) de Níquel, [Ni(Ox-NO_2)$_2$] 138

5.3.12 Bis(5-nitro-8-hidroxiquinolinato) de Manganês, [Mn(Ox-NO_2)$_2$] 141

5.3.13 Bis(5-nitro-8-hidroxiquinolinato) de Cádmio, [Cd(Ox-NO_2)$_2$] 142

5.3.14 Bis(5-nitro-8-hidroxiquinolinato) de Cobre, [Cu(Ox-NO_2)$_2$] 145

5.3.15 Bis(5-nitro-8-hidroxiquinolinato) de Cobalto, [Co(Ox-NO_2)$_2$] 148

5.3.16 Bis(5-nitro-8-hidroxiquinolinato) de Zinco, [Zn(Ox-NO_2)$_2$] 149

5.3.17 Bis(5-nitro-8-hidroxiquinolinato) de Chumbo, [Pb(Ox-NO_2)$_2$] 152

5.3.18 Bis(8-hidroxiquinolinato) de Manganês, [Mn(Ox)$_2$] 155

5.3.19 Bis(8-hidroxiquinolinato) de Cobalto, [Co(Ox)$_2$] 158

5.3.20 Bis(8-hidroxiquinolinato) de Níquel, [Ni(Ox)$_2$] 160

5.3.21 Bis(8-hidroxiquinolinato) de Cobre, [Cu(Ox)$_2$] 163

5.3.22 Bis(8-hidroxiquinolinato) de Zinco, [Zn(Ox)$_2$] 167

5.3.23 Bis(8-hidroxiquinolinato) de Chumbo,

$[Pb(Ox)_2]$ 168

CAPITULO 6 - DISCUSSAO DE RESULTADOS. CONCLUSÕES 173

6.1 ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇAO PADRAO DE HIDROXIQUINOLINAS, NO ESTADO CRISTALINO, A 298,15 K..... 174

6.2 ENTALPIAS MOLARES DE SUBLIMAÇAO PADRAO DE 8-HIDROXIQUINOLINAS, A 298,15 K 175

6.3 ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇAO PADRAO DE HIDROXIQUINOLINAS, NO ESTADO GASOSO, A 298,15K 176

6.4 ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇAO PADRAO DE OXINATOS CRISTALINOS, A 298,15 185

6.5 ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇAO PADRAO DOS COMPLEXOS METALICOS NO ESTADO GASOSO, A 298,15 K 188

6.6 ENTALPIAS DE DISSOCIAÇAO DE LIGAÇAO METAL-LIGANDO . 195

APENDICE 1 209

REFERENCIAS 212

INDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Nomenclatura de compostos 10

Tabela 3.1 Equivalente energético do calorímetro de combustão 52

Tabela 3.2 Entalpia de reacção de THAM com HCl 0,1M, no calorímetro LKB 79

Tabela 3.3 Entalpia de reacção de THAM com HCl 0,1M, no calorímetro "Dewar" 80

Tabela 3.4 Alguns valores da literatura para a entalpia de reacção de THAM com HCl 0,1M 81

Tabela 4.1 Temperaturas de sublimação e de fusão das hidroxiquinolinas 86

Tabela 4.2 Resultados das análises elementares para os ligandos 86

Tabela 4.3 Complexos metálicos, propriedades físicas e sais usados na sua preparação 89

Tabela 4.4 Resultados das análises elementares para os complexos metálicos 92

Tabela 4.5 Sais cristalinos usados em calorimetria 98

Tabela 5.1 Compostos orgânicos estudados por calorimetria de combustão 101

Tabela 5.2 Energia de combustão da 8-hidroxiquinolina . 102

Tabela 5.3 Energia de combustão da 2-metil-8-hidroxiquinolina 103

Tabela 5.4 Energia de combustão da 5-nitro-8-hidroxiquinolina 104

Tabela 5.5 Energia de combustão da 4-hidroxiquinolina . 105

Tabela 5.6 Energia de combustão da 2-metil-4-hidroxiquinolina 106

Tabela 5.7 Energia de combustão da 2-hidroxiquinolina . 107

Tabela 5.8 Energia de combustão da 4-metil-2-hidroxiquinolina 108

Tabela 5.9 Entalpias molares de combustão e de formação de hidroxiquinolinas cristalinas 109

Tabela 5.10 Entalpia molar de sublimação padrão da 8-hidroxiquinolina, a 298,15 K 110

Tabela 5.11 Entalpia molar de sublimação padrão da 2-metil-8-hidroxiquinolina, a 298,15 K 111

Tabela 5.12 Entalpia molar de sublimação padrão da 5-nitro-8-hidroxiquinolina, a 298,15 K 112

Tabela 5.13 Entalpias molares de formação padrão, a 298,15 K 116

Tabelas 5.14 a 5.18 Resultados experimentais de caloimetria de solução-reacção de $[Cu(Ox\text{-}Me)_2]$ 117

Tabelas 5.19 a 5.22 Resultados experimentais de calorimetria de solução-reacção de $[Mn(Ox\text{-}Me)_2]$ 120

Tabelas 5.23 a 5.26 Resultados experimentais de calorimetria de solução-reacção de $[Co(Ox\text{-}Me)_2]$ 122

Tabelas 5.27 Resultados experimentais de calorimetria de
a 5.30 solução-reacção de [Ni(Ox-Me)$_2$] 125

Tabelas 5.31 Resultados experimentais de calorimetria de
a 5.32 solução-reacção de [Zn(Ox-Me)$_2$] 127

Tabelas 5.33 Resultados experimentais de calorimetria de
a 5.35 solução-reacção de [Cd(Ox-Me)$_2$] 129

Tabelas 5.36 Resultados experimentais de calorimetria de
a 5.37 solução-reacção de [Pb(Ox-Me)$_2$] 131

Tabelas 5.38 Resultados experimentais de calorimetria de
a 5.40 solução-reacção de [Mg(Ox-Me)$_2$] 133

Tabelas 5.41 Resultados experimentais de calorimetria de
a 5.42 solução-reacção de [Ca(Ox-Me)$_2$] 135

Tabelas 5.43 Resultados experimentais de calorimetria de
a 5.44 solução-reacção de [Sr(Ox-Me)$_2$] 136

Tabelas 5.45 Resultados experimentais de calorimetria de
a 5.49 solução-reacção de [Ni(Ox-NO$_2$)$_2$] 138

Tabelas 5.50 Resultados experimentais de calorimetria de
a 5.51 solução-reacção de [Mn(Ox-NO$_2$)$_2$] 141

Tabelas 5.52 Resultados experimentais de calorimetria de
a 5.55 solução-reacção de [Cd(Ox-NO$_2$)$_2$] 142

Tabelas 5.56 Resultados experimentais de calorimetria de
a 5.60 solução-reacção de [cu(Ox-NO$_2$)$_2$] 145

Tabelas 5.61 Resultados experimentais de calorimetria de
a 5.62 solução-reacção de [Co(Ox-NO$_2$)$_2$] 148

Tabelas 5.63 Resultados experimentais de calorimetria de
a 5.66 solução-reacção de [Zn(Ox-NO$_2$)$_2$] 149

Tabelas 5.67 a 5.71 Resultados experimentais de calorimetria de solução-reacção de $[Pb(Ox\text{-}NO_2)_2]$ 152

Tabelas 5.72 a 5.75 Resultados experimentais de calorimetria de solução-reacção de $[Mn(Ox)_2]$ 155

Tabelas 5.76 a 5.78 Resultados experimentais de calorimetria de solução-reacção de $[Co(Ox)_2]$ 158

Tabelas 5.79 a 5.82 Resultados experimentais de calorimetria de solução-reacção de $[Ni(Ox)_2]$ 160

Tabelas 5.83 a 5.88 Resultados experimentais de calorimetria de solução-reacção de $[Cu(Ox)_2]$ 163

Tabelas 5.89 a 5.90 Resultados experimentais de calorimetria de solução-reacção de $[Zn(Ox)_2]$ 167

Tabelas 5.91 a 5.97 Resultados experimentais de calorimetria de solução-reacção de $[Pb(Ox)_2]$ 168

Tabela 6.1 Entalpias molares de sublimação padrão, a 298,15 K, de 8-hidroxiquinolinas 176

Tabela 6.2 Valores de entalpias molares, a 298,15 K ... 179

Tabela 6.3 Entalpias molares de formação padrão da piridina e de metil-piridinas, no estado gasoso, a 298,15 K 181

Tabela 6.4 Entalpias molares de formação padrão de hidroxipiridinas, no estado gasoso, a 298,15 K ... 182

Tabela 6.5 Entalpias molares de formação padrão de oxinatos, no estado cristalino, a 298,15 K 186

Tabela 6.6 Entalpias molares de formação padrão de complexos, $[M(Ox)_2]$, nos estados cristalino e gasoso, a 298,15 K 189

Tabela 6.7 Entalpias molares de formação padrão de complexos, $[M(Ox\text{-}Me)_2]$, nos estados cristalino e gasoso, a 298,15 K 190

Tabela 6.8 Entalpias molares de formação padrão de complexos, $[M(Ox\text{-}NO_2)_2]$, nos estados cristalino e gasoso, a 298,15 K 191

Tabela 6.9 Valores de $\langle D \rangle (M\text{-}L) - D(H\text{-}L)$ em complexos $[ML_2]$..... 200

Tabela 6.10 Entalpias médias de dissociação metal-ligando, $\langle D \rangle (M\text{-}L)$ 204

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Curva Temperatura = f(tempo), obtida num calorímetro adiabático para um processo exotérmico, em que se desenvolve calor a velocidade constante 21

Figura 2.2 Termograma de um processo exotérmico seguido de calibração num calorímetro isoperibol.... 23

Figura 2.3 Curva Temperatura = f(tempo) para um processo exotérmico, num calorímetro isoperibol .. 27

Figura 2.4 Método de Dickinson aplicado a um processo exotérmico, num calorímetro isoperibol, para cálculo de ΔT_{ad} 31

Figura 3.1 Bomba estática de combustão 42

Figura 3.2 Esquema de um tubo de absorção 46

Figura 3.3 Curva típica Temperatura = f(tempo) para uma experiência de Combustão 54

Figura 3.4 Microcalorímetro Calvet 63

Figura 3.5 Termograma de uma experiência de sublimação no microcalorímetro Calvet 66

Figura 3.6 Calorímetro de solução-reacção LKB: vaso calorimétrico 70

Figura 3.7 Calorímetro de solução-reacção "Dewar": vaso calorimétrico 72

Figura 3.8 Curva típica Temperatura = f(tempo) para um processo exotérmico, num calorímetro de solução-reacção 75

Figura 6.1 Entalpias de molares de formação padrão, a 298,15 K, dos complexos metálicos, no estado gasoso 193

Figura 6.2 Entalpias de molares de formação padrão, a 298,15 K, de complexos metálicos e respectivos ligandos, no estado gasoso 196

Figura 6.3 Variação de <D>(M-L)-(H-L) em complexos metálicos de oxinas e oxinas substituidas... 202

Figura 6.4 Variação de <D>(M-L) em complexos metálicos de oxina, metil-oxina e β-dicetona..... 206

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO.

1 INTRODUÇAO

1.1 AMBITO DO PRESENTE TRABALHO

A Termoquímica é um ramo da Termodinâmica que compreende o estudo energético de processos químicos, envolvendo substâncias de composição bem definida. Os resultados termoquímicos são de grande importância para diferentes fins, desde a análise detalhada de reacções químicas ao planeamento de processos industriais para produção de substâncias químicas de interesse comercial. Obter resultados calorimétricos directos para todos os compostos que se preparam é impossível, já que o seu rítmo de aparecimento é muito superior àquele a que é possível realizar as medições termoquímicas. Surge, assim, a necessidade de obter um número significativo de resultados experimentais para uma grande variedade de tipos de compostos, de modo que, aliados a métodos de cálculo apropriados, permitam estimativas razoáveis de qualquer parâmetro termoquímico.

Um dos principais interesses do Laboratório de Termoquímica da Universidade do Porto, nestes últimos anos, tem sido o estudo da energética de complexos metálicos, em que a ligação metal-ligando se faz por átomos de oxigénio, azoto ou

enxofre. É, pois, neste contexto que a termoquímica das hidroxiquinolinas, nomeadamente das 8-hidroxiquinolinas, assim como de alguns dos seus quelatos metálicos, surge como objecto de estudo deste trabalho.

A calorimetria de combustão em bomba estática foi a técnica usada para a determinação de entalpias de formação padrão das hidroxiquinolinas no estado cristalino, tendo os compostos sido queimados na presença de grande excesso de oxigénio.

Determinações de entalpias de sublimação dos compostos orgânicos, num microcalorímetro Calvet de altas temperaturas, permitiram o cálculo dos valores das suas entalpias de formação no estado gasoso.

As entalpias de formação padrão dos complexos metálicos foram obtidas por calorimetria de solução-reacção: as variações de entalpia para as reacções de hidrólise dos complexos metálicos em solução foram determinadas e, com base nesses valores e em valores conhecidos das entalpias de formação de todas as outras espécies intervenientes nos processos, foram calculadas as entalpias de formação dos referidos quelatos cristalinos.

1.2 SISTEMAS QUIMICOS EM ESTUDO - HIDROXIQUINOLINAS, QUELATOS METALICOS DE 8-HIDROXIQUINOLINAS

De todas as hidroxiquinolinas só a 8-hidroxiquinolina e seus derivados têm propriedades quelantes, sendo usadas, quer como bactericidas[1], quer como precipitantes para fins analíticos[2-4] ou industriais (ex: limpeza de reactores [5-6]).

O interesse nas propriedades biológicas da 8-hidroxiquinolina, ou oxina (HOx), remonta ao ano de 1895, altura em que um "pó ácido" contendo 50% de oxina, a que se chamou "Chinosol", passou a ser comercializado como antiséptico e desinfectante[7]. A grande diluição (1 parte em 500000) em que a oxina actua, eliminando bactérias e fungos, sugeriria que de algum modo interferiria com uma reacção metabólica de importância vital. Albert[7] propôs que a oxina actuaria retirando às bactérias metais existentes em muito baixa concentração, mas essenciais aos processos biológicos.

Pouco se conhecia da natureza dos oxinatos metálicos, até que Berg (1927)[8] introduziu a oxina, e alguns dos seus derivados mais simples, na prática analítica para determinação de vários metais. Berg descobriu que a 8-hidroxiquinolina para além de precipitar quantitativamente iões metálicos em soluções aquosas muito diluídas, o fazia selectivamente de acordo com o pH das soluções. A 8-hidroxiquinolina forma pre-

cipitados insolúveis em água com cerca de trinta iões metálicos[3-4]. Os oxinatos anidros conhecidos são dos seguintes tipos: $[M^{II}(Ox)_2]$, onde M^{II} ≡ Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Pd; $[M^{III}(Ox)_3]$, onde M^{III} ≡ Al, Ga, In, Tl, Sb, Bi, V, Cr, Fe, La, Ce, Pr e $[M^{IV}(ox)_4]$, sendo M^{IV} ≡ Th, Pu.

A 2-metil-8-hidroxiquinolina, também conhecida por 8-hidroxiquinaldina ou 2-metil-oxina (HOx-Me), e a 5-nitro-8-hidroxiquinolina, ou 5-nitro-oxina ($HOx-NO_2$), são igualmente bons precipitantes de iões metálicos. A 2-metil-oxina é um reagente analítico largamente utilizado, não precipitando, contudo, o catião Al(III), devido a efeitos esterioquímicos do grupo metilo na posição 2[2]. A 5-nitro-oxina parece não precipitar os metais alcalino-terrosos[5], o que não acontece com os outros dois ligandos.

Todos estes ligandos, além de agentes quelantes, podem coordenar ao ião metálico únicamente através do azoto do anel, formando adutos variados[4] do tipo MQ.HQ, MQ_2.HQ, MQ_2.2HQ e MQ_3.HQ, onde HQ é o ligando.

As constantes de estabilidade para muitos 8-hidroxiquinolinatos, bem como para 2-metil-8-hidroxiquinolinatos, de metais divalentes foram medidas em misturas de dioxano/água a 50%[9-11] e seguem, de uma maneira geral, a ordem de estabi-

lidade decrescente comum aos agentes quelantes: Pd> Cu> Ni> Pb> Co> Zn> Cd> Mn> Mg.

Estudos de difracção de raios X foram efectuados para uma série de oxinatos do tipo $[M(Ox)_2].2H_2O$, onde M ≡ Zn, Cu, Ni, Co, Cd e Pb[12-15]. Os resultados destes estudos mostram que em todos os complexos os dois aniões oxinato coordenam com o metal, formando uma estrutura plana trans, e as duas moléculas de água ocupam as posições axiais completando um octaedro distorcido. O isomorfismo dos quelatos hidratados de Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) foi confirmado por Ohkaku e Nakamoto[16]. Com base em estudos de espectrofotometria do infravermelho da ligação metal-ligando, na zona de baixas frequências, em complexos dopados com diferentes isótopos metálicos, estes investigadores[16] confirmaram a estrutura transplanar do quelato anidro de Cu(II), $[Cu(Ox)_2]$, anteriormente estabelecida[14], e apontaram estruturas tetraédricas para $[Ni(Ox)_2]$, $[Zn(Ox)_2]$ e $[Co(Ox)_2]$. Não se conhecem estruturas cristalinas de outros quelatos metálicos da oxina ou seus derivados.

Há poucos resultados termoquímicos para estes complexos, que contem anéis quelato envolvendo átomos de oxigénio e azoto ligados ao ião metálico. Charles, em 1957[17], mediu as entalpias de precipitação de alguns complexos da 8-hidroxiquinolina em solução aquosa alcalina. Estudos de estabilidade

térmica dos oxinatos metálicos foram efectuados, usando técnicas variadas e por diversos grupos de investigadores [18-24], mostrando que todos perdem as duas moléculas de água coordenadas ao ião central, quando aquecidos entre os 403-423 K, e que, só a temperaturas muito mais elevadas, sofrem decomposição térmica. Burkinshaw e Mortimer[25] determinaram as entalpias de sublimação padrão para diversos oxinatos metálicos. Recentemente, dois grupos de investigadores[26-27] determinaram, independentemente, os valores das entalpias de formação de alguns oxinatos metálicos, no estado cristalino; no entanto, os resultados obtidos não são concordantes, pelo que pareceu oportuno um esclarecimento da situação.

Existem na literatura valores não concordantes para a entalpia de formação padrão da oxina no estado cristalino [28-30]. As entalpias de sublimação da oxina e do seu derivado 2-metilo foram determinadas[31], usando o método de efusão de Knudsen em condições que não são as aconselhadas. Para a 5-nitro-oxina, bem como para as outras hidroxiquinolinas não quelantes (4-hidroxiquinolina, 2-metil-4-hidroxiquinolina, 2-hidroxiquinolina e 4-hidroxi-2-metilquinolina), não existem, na literatura, quaisquer estudos termoquímicos.

1.3 UNIDADES

Neste trabalho adoptou-se o Sistema Internacional de Unidades (SI)[32]. A unidade de energia usada é, pois, o Joule (J) e os valores de grandezas registadas na literatura em calorias (cal), e usadas neste trabalho, foram convertidos na unidade SI pela relação:

$$1 \text{ cal} = 4{,}184 \text{ J}$$

Por uma questão de comodidade, optou-se por registar as pressões em atmosferas (1 atm = 101325 Pa), valores de concentração em M ou mol.dm^{-3} e massas de compostos em g ou mg.

Os valores de temperatura, registados ao longo deste trabalho, são referidos à Escala Prática Internacional de Temperatura de 1968 (IPTS - 1968)[33], estando o Kelvin (K), a unidade SI para a temperatura absoluta termodinâmica, relacionada com a unidade de temperatura em Celsius (^{o}C) da seguinte forma:

$$t/^{o}C = T/K - 273{,}15$$

Os valores das massas atómicas usadas nesta dissertação são extraídos da "Tabela de Massas Atómicas de 1979"[34], obtidas relativamente à massa do isótopo 12 do carbono, "^{12}C= =12" exactamente.

1.4 NOMENCLATURA

Ao longo deste trabalho, para maior simplicidade de escrita, surgem, frequentemente, abreviaturas e nomes triviais para designar quer compostos orgânicos, quer compostos organometálicos, em vez dos nomes recomendados pelas Regras de Nomenclatura da IUPAC[35].

Na tabela 1.1 encontram-se resumidas as fórmulas de estrutura dos compostos estudados, bem como os respectivos nomes sistemáticos, designações triviais e abreviaturas usadas.

Tabela 1.1 - Fórmulas e Nomenclatura de Compostos

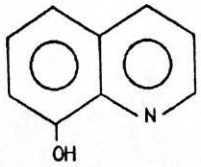
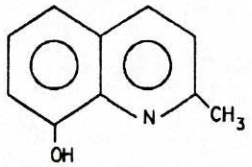
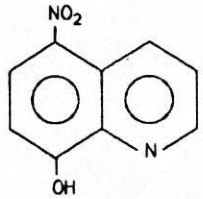
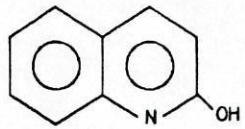
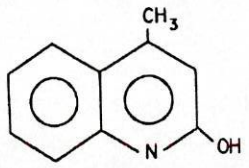
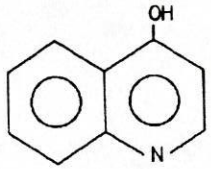
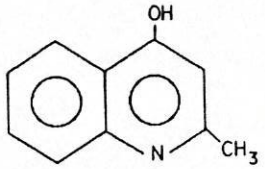
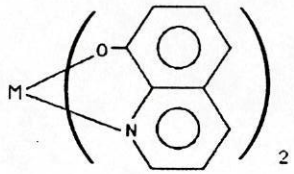
Fórmula Estrutural	Nome Sistemático	Nome Trivial	Abreviatura
	8-hidroxiquinolina	oxina 8-quinolinol	HOx
	2-metil-8-hidroxiquinolina	8-hidroxiquinaldina 2-metil-oxina	HOx-Me
	5-nitro-8-hidroxiquinolina	nibiol 5-nitro-oxina	HOx-NO_2
	2-hidroxiquinolina		2Hq

Tabela 1.1 - Fórmulas e Nomenclatura de Compostos (cont.)

Fórmula Estrutural	Nome Sistemático	Nome Trivial	Abreviatura
	4-metil-2-hidroxiquinolina		2Hq-4Me
	4-hidroxiquinolina		4Hq
	2-metil-4-hidroxiquinolina		4Hq-2Me
	bis(8-hidroxiquinolinato) de M(II)	oxinato de M(II)	$[M(Ox)_2]$

CAPITULO 2

CALORIMETRIA, GENERALIDADES.

2 CALORIMETRIA, GENERALIDADES

2.1 INTRODUÇAO

A calorimetria é uma das técnicas físico-químicas mais antigas e uma das que, muito cedo, beneficiaram duma precisão e exactidão elevadas em algumas das suas aplicações.

A experiência calorimétrica, realizada sobre uma reacção química ou sobre um processo físico, tem como objectivo último a determinação da variação de energia que lhes é inerente, quando em condições experimentais padrão (reagentes e produtos puros na sua forma mais estável nos estados gasoso, líquido ou sólido, à pressão de 1 atm, e à temperatura de referência, usualmente 298,15 K). Para além de uma caracterização química rigorosa dos estados inicial e final do processo em estudo e de uma determinação, igualmente rigorosa, de uma quantidade de energia em condições experimentais bem definidas, a experiência calorimétrica compreende, pois, uma extrapolação do resultado laboratorial para as condições padrão.

2.2 O CALORIMETRO IDEAL

Um calorímetro não é mais do que um vaso equipado para a medição do trabalho, W_{ad}, que seria necessário desenvolver para que, em condições adiabáticas, o sistema em estudo passasse do seu estado inicial, caracterizado por uma energia interna U_i, a um estado final de energia interna U_f, sendo W_{ad} numericamente igual à diferença de energia interna entre os referidos estados final e inicial ($\Delta U = U_f - U_i$).

Em condições ideais, o sistema a estudar num calorímetro adiabático não troca calor com as vizinhanças. Qualquer calor gerado ou consumido pelo sistema, durante o processo, traduz-se numa variação de temperatura do mesmo. Assim, se a reacção química se dá, a volume constante, do estado inicial ϵ_i a um estado final ϵ_f, não sendo desenvolvido trabalho, a temperatura variará de T_i a T_f e

$$U(T_f, V, \epsilon_f) - U(T_i, V, \epsilon_i) = 0 \qquad (1)$$

Se, alternativamente, se mantivesse uma pressão, p, constante, durante a experiência, a variação da entalpia do sistema, entre os estados inicial ϵ_i e final ϵ_f, também seria nula:

$$H(T_f, p, \epsilon_f) - H(T_i, P, \epsilon_i) = 0 \qquad (2)$$

Interessa conhecer qual a diferença de energia interna (ou de entalpia) entre os estados final e inicial do sistema. Para tal é necessário determinar o equivalente energético do calorímetro e seus conteúdos, ou seja, proceder a uma calibração.

Durante a experiência de calibração, realizada sobre o sistema no seu estado final, a temperatura do calorímetro é levada de T_i a T_f como resultado unicamente de W_{ad} (quantidade de energia, eléctrica ou química, rigorosamente conhecida, nas condições de volume ou pressão constante):

$$U(T_f, V, \epsilon_f) - U(T_i, V, \epsilon_f) = W_{ad} \qquad (3)$$

ou

$$H(T_f, p, \epsilon_f) - H(T_i, p, \epsilon_f) = W_{ad} \qquad (4)$$

Tem-se, assim, uma forma de calcular a variação de energia do sistema durante a reacção, à temperatura T_i:

$$\Delta U = U(T_i, V, \epsilon_f) - U(T_i, V, \epsilon_i) = -W_{ad} \qquad (5)$$

e

$$\Delta H = H(T_i, p, \epsilon_f) - H(T_i, p, \epsilon_i) = -W_{ad} \qquad (6)$$

Certamente, que na calibração a temperatura final não precisa ser necessariamente T_f. Pode calcular-se W_{ad}, que provocaria a variação de temperatura $\Delta T=(T_f-T_i)$, embora se deva verificar que a capacidade calorífica do calorímetro (mais

conteúdo) não varia com a temperatura entre T_i e T_f: o equivalente energético do calorímetro mais conteúdos determinado nas condições finais, $E_f=W_{ad}/\Delta T'$, deve ser válido para o intervalo de temperaturas ΔT verificado durante a reacção.

Se o trabalho W_{ad} for executado antes da reacção, o equivalente energético determinado será E_i, para calorímetro e seu conteúdo no seu estado inicial, e, evidentemente, a temperatura a que se mede a variação de energia interna (ΔU) ou de entalpia (ΔH) será a temperatura final (T_f).

2.3 O CALORIMETRO REAL

Num calorímetro real, o sensor de medição de temperatura e o sistema em estudo estão, necessáriamente, separados no espaço; há sempre uma diferença de temperatura entre sistema e sensor térmico e, portanto, um fluxo de calor que pode conduzir a erros de medição (fugas). Assim, ao construir um calorímetro e aquando da análise das curvas calorimétricas, têm que se ter em atenção essas trocas de calor, Q, eventualmente não detectadas pelo sensor térmico,

2.3.1 O CALORIMETRO "ADIABATICO"

Um calorímetro virtualmente adiabático, é constituído pelo calorímetro propriamente dito, onde ocorre o processo em estudo, e por "vizinhanças" de tal forma preparadas, que a sua temperatura segue o mais possível a da superfície externa do calorímetro. As trocas de calor são, pois, minimizadas (não sendo, contudo, nulas, já que qualquer sinal de medição requer sempre alguma energia) e, consequentemente, as fugas energéticas tendem para zero. No entanto, desde que a experiência de calibração seja convenientemente efectuada, as fugas de calor a ela inerentes serão idênticas às verificadas aquando do decorrer do processo em estudo, cuja variação energética será, assim, traduzida pelas equações (5) ou (6).

2.3.2 O CALORIMETRO ISOPERIBOL

O calorímetro isoperibol é constituido pelo calorímetro propriamente dito (onde se dá o processo físico ou químico em estudo), em contacto térmico controlado com as "vizinhanças" (as quais têm uma grande capacidade calorífica), a uma temperatura, T_v, constante, independente do decorrer da experiência. Na ausência de qualquer perturbação (períodos anterior e posterior a uma experiência) a temperatura, T, do calorímetro tende para T_v, obedecendo à lei de arrefecimento de New-

ton :

$$dT/dt = -G\ (T - T_V) \qquad (7)$$

ou

$$dQ/dt = -K\ (T - T_V) \qquad (8)$$

sendo:

dT/dt ≡ variação da temperatura do calorímetro no tempo;

dQ/dt ≡ fluxo de calor entre calorímetro e as "vizinhanças";

G ≡ inverso da constante de tempo na equação integrada para as temperaturas;

K ≡ constante de arrefecimento de Newton = produto de G pelo valor da capacidade calorífica do calorímetro mais conteúdos.

A troca de calor entre o calorímetro e as suas "vizinhanças" é, pois, bastante diferente de zero e proporcional à diferença de temperatura entre a superfície externa do calorímetro propriamente dito e a superfície interna do termostato.

Estes calorímetros são os indicados para estudos de reacções relativamente rápidas, já que para reacções mais lentas a correcção, devida às trocas de calor com as "vizinhanças", é bastante significativa. Os calorímetros "adiabáticos" são, normalmente, usados em processos comparativamente mais lentos.

2.3.3 O CALORIMETRO DE CELULAS GEMEAS

Estes calorímetros são constituídos por dois vasos calorimétricos idênticos, mergulhados em "vizinhanças" que podem ter temperatura constante ou ser do tipo adiabático.

A reacção decorre numa das células calorimétricas, funcionando a outra célula como referência. Dada a identidade destes vasos, pode assumir-se que as trocas de calor, entre qualquer das células calorimétricas e "vizinhanças", são iguais e que a variação energética inerente à reacção é, numericamente, igual à quantidade de energia eléctrica necessária para manter as duas células à mesma temperatura. Na prática, as correcções, para pequenas diferenças existentes entre as células gémeas, são obtidas em experiências de calibração.

Calorímetros de células gémeas, operando em condições adiabáticas, têm-se demonstrado muito úteis no estudo de reacções bastante lentas.

Como, normalmente, as diferenças de temperatura entre os dois vasos calorimétricos são detectadas por termopares, e dada a alta sensibilidade destes, o sistema de células gémeas é muito usado no estudo de processos envolvendo pequenas variações de energia, nomeadamente em microcalorimetria.

2.3.4 O CALORIMETRO "ISOTERMICO"

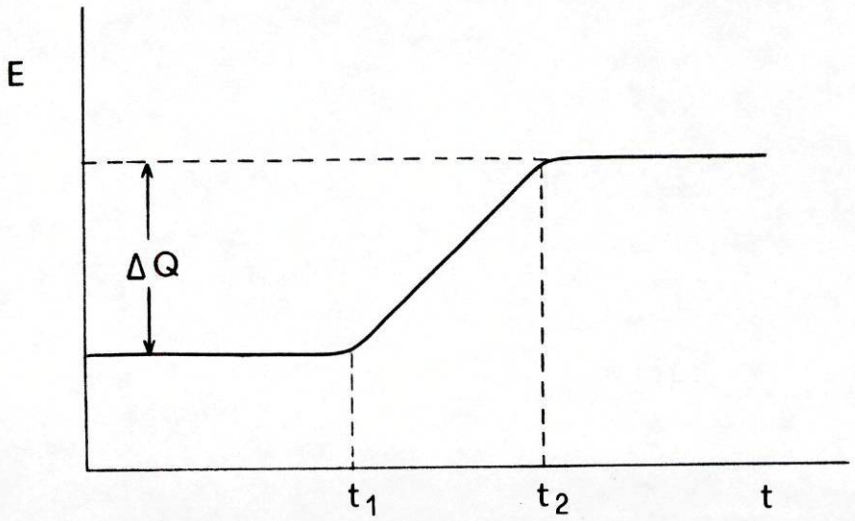
No calorímetro isotérmico, "vizinhanças" e calorímetro propriamente dito, mantem-se a uma mesma temperatura, T_V, ao longo de toda a experiência calorimétrica, sendo as trocas de calor quase nulas.

A compensação do efeito térmico, devido ao processo em estudo, é realizada através da transição de fase de material calorimétrico que constitui as "vizinhanças" ou, alternativamente, por efeitos termoeléctricos (note-se que o microcalorímetro Calvet pode operar nestas condições).

Estes calorímetros são, fundamentalmente, utilizados para medir variações pequenas e lentas de energia.

2.4 A CURVA CALORIMETRICA, CALCULO DE ΔT_{ad}

Num calorímetro "adiabático", sem trocas de calor com as "vizinhanças", a curva de temperaturas, obtida para um processo que gerasse, a um rítmo constante, uma quantidade de calor ΔQ, entre os instantes t_1 e t_2, seria idêntica à da figura 2.1. Os atrasos temporais e as formas arredondadas reflectem o fenómeno de transporte de calor entre o sistema e o sensor de temperatura. ΔQ_{total} seria dado pelo produto da variação de temperatura observada (ΔT) pelo valor do equivalente energético do calorímetro.



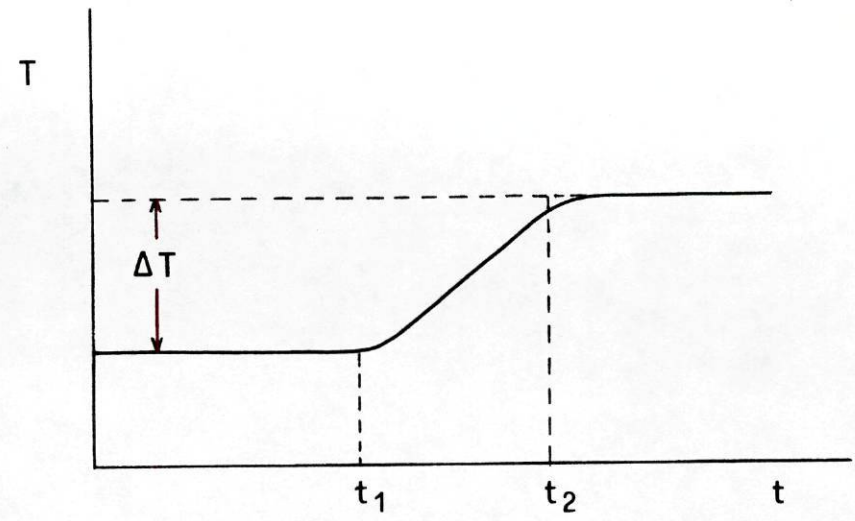


Figura 2.1 Curva Temperatura = f(tempo), obtida num calorímetro adiabático, para um processo exotérmico em que se desenvolve calor a velocidade constante.

Se a troca de calor com as vizinhanças não pode ser considerada nula, caso do calorímetro isoperibol, em que tal acontece deliberadamente, há que tomar precauções ao analisar as curvas calorimétricas, para que se possam obter resultados exactos. Vários tipos de calorímetros isoperibol, dependendo das características particulares da sua construção , produzem curvas , que, sob uma aparência diversa, traduzem uma série de propriedades comuns aos sistemas calorimétricos.

O termograma de uma experiência num calorímetro isoperibol de constante de arrefecimento, K, elevada está representado na figura 2.2. Na primeira parte da experiência deixa-se ocorrer uma reacção química do estado inicial ϵ_i, à temperatura T_v, ao estado final ϵ_f, à temperatura T_f. Se o volume do calorímetro for constante e a temperatura, T, do sistema voltar à temperatura inicial T_v, a variação de energia interna inerente ao processo será dada por :

$$\Delta U = U(T_v, V, \epsilon_f) - U(T_v, V, \epsilon_i) = 0 + Q_1 \qquad (9)$$

em que Q_1 representa a quantidade de calor trocada entre o calorímetro propriamente dito e as "vizinhanças".
A seguir fornece-se, ao calorímetro, trabalho (que pode ser eléctrico, W_{el}) e deixa-se o sistema regressar novamente à temperatura das "vizinhanças", T_v, então:

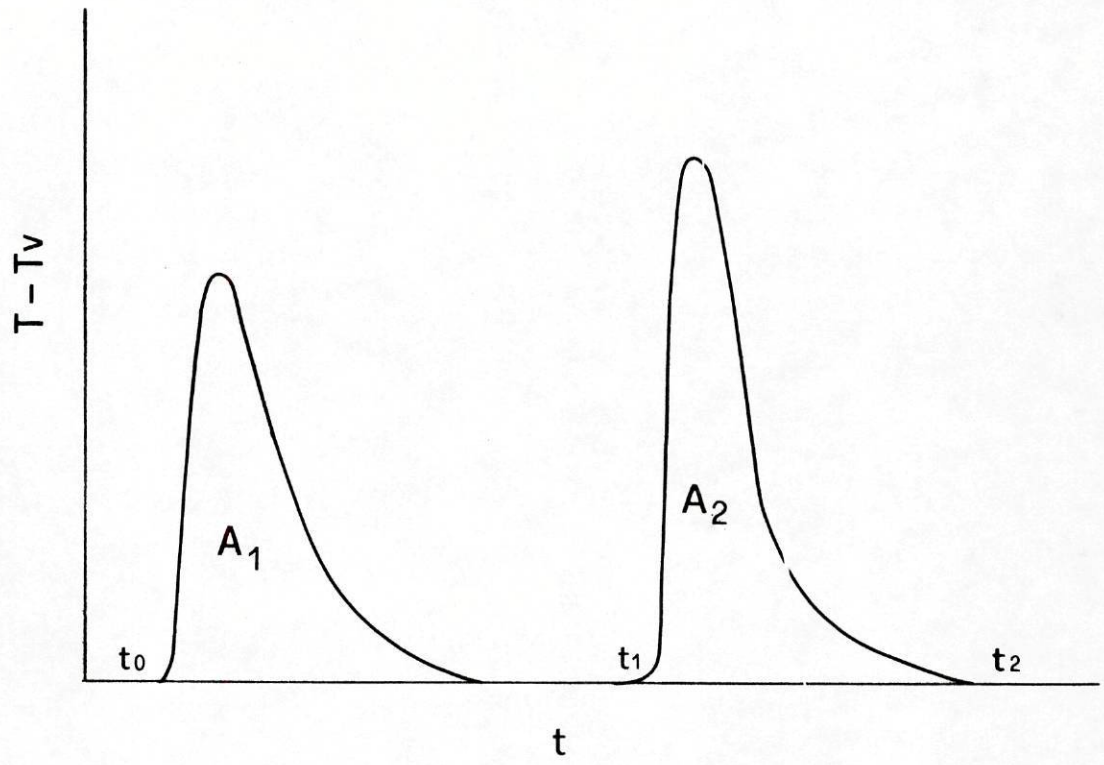


Figura 2.2 Termograma de um processo exotérmico seguido de calibração, num calorímetro isoperibol.

$$U(T_v, V, \epsilon_f) - U(T_v, V, \epsilon_f) = 0 = W_{el} + Q_2 \qquad (10)$$

sendo o significado de Q_2 idêntico ao de Q_1.

Se a lei de arrefecimento de Newton é obedecida, usando a relação (8), pode obter-se, facilmente, a grandeza de Q_1 e Q_2, ou seja:

$$Q_1 = -K \int_{t_0}^{t_1} (T - T_v)\, dt = -K\, A_1 \qquad (11)$$

e

$$Q_2 = -K \int_{t_1}^{t_2} (T - T_v)\, dt = -K\, A_2 \qquad (12)$$

sendo K a constante de arrefecimento de Newton, e A_1 e A_2 as áreas sob os termogramas na figura 2.2.

A variação de energia interna, ΔU, relativa ao processo em estudo é, finalmente, obtida:

$$\Delta U = U(T_v, V, \epsilon_f) - U(T_v, V, \epsilon_i) = -W_{el}\, A_1/A_2 \qquad (13)$$

atendendo a que $K = W_{el} / A_2$.

Da mesma forma, se a pressão no interior do calorímetro se mantiver constante e igual à das "vizinhanças", a variação de entalpia (ΔH) inerente à reacção em estudo será dada por:

$$\Delta H = H(T_v, p, \epsilon_f) - H(T_v, p, \epsilon_i) = -W_{el}\ A_1/A_2 \qquad (14)$$

Não surge qualquer problema se a reacção é endotérmica em vez de exotérmica. As únicas dificuldades do método estão em manter uma boa linha de base e em obter uma boa integração.

Este é o tipo de curva geralmente obtida nos calorímetros de "fluxo de calor" ou de "condução térmica",de que é exemplo o microcalorímetro Calvet[38-39].

Quer os calorímetos de solução-reacção, quer o calorímetro de combustão, utilizados neste trabalho, são calorímetros isoperibol de constante de arrefecimento (k) pequena. Nestes calorímetros há agitação permanente e a velocidade constante, de um líquido calorimétrico, para uniformização da temperatura T do calorímetro propriamente dito. Nos períodos anterior e posterior à reacção (ou calibração), a temperatura, T, do calorímetro e seus conteúdos tende para uma temperatura de convergência T_c (atingível ao fim de um tempo infinito) como função da temperatura das "vizinhanças" T_v, obedecendo à lei de arrefecimento de Newton, neste caso, traduzida por[40]:

$$dT/dt = u + G\ (T_v - T) \qquad (15)$$

onde u é uma constante dependente do calor de agitação.

No equilíbrio $dT/dt = O$ e $T = T_c$, derivando-se da equa-

ção (15) uma relação simples entre temperatura de convergência e temperatura das "vizinhanças" termostatizadas:

$$T_v = T_c - u/G \qquad (16)$$

A lei de arrefecimento de Newton, traduzida pela relação (15) pode, assim, escrever-se de uma outra forma:

$$dT/dt = g = G\ (T_c - T) \qquad (17)$$

Evidentemente, que dadas as características destes calorímetros (K pequeno), seria demasiado moroso obter um termograma do género do apresentado na figura 2.2 . Normalmente, a curva calorimétrica obtida, durante uma experiência (reacção ou calibração), é do género da apresentada na figura 2.3. Se g_1 for o declive no ponto médio (t_1,T_1) da curva que descreve o período inicial e g_2 representar o valor do declive no ponto médio (t_2,T_2) da curva correspondente ao período posterior à reacção, pode calcular-se o valor da constante G:

$$G = (g_1 - g_2) / (T_2 - T_1) \qquad (18)$$

obtendo-se, de imediato a grandeza da temperatura de convergência:

$$T_c = T_1 + g_1/G = T_2 + g_2/G \qquad (19)$$

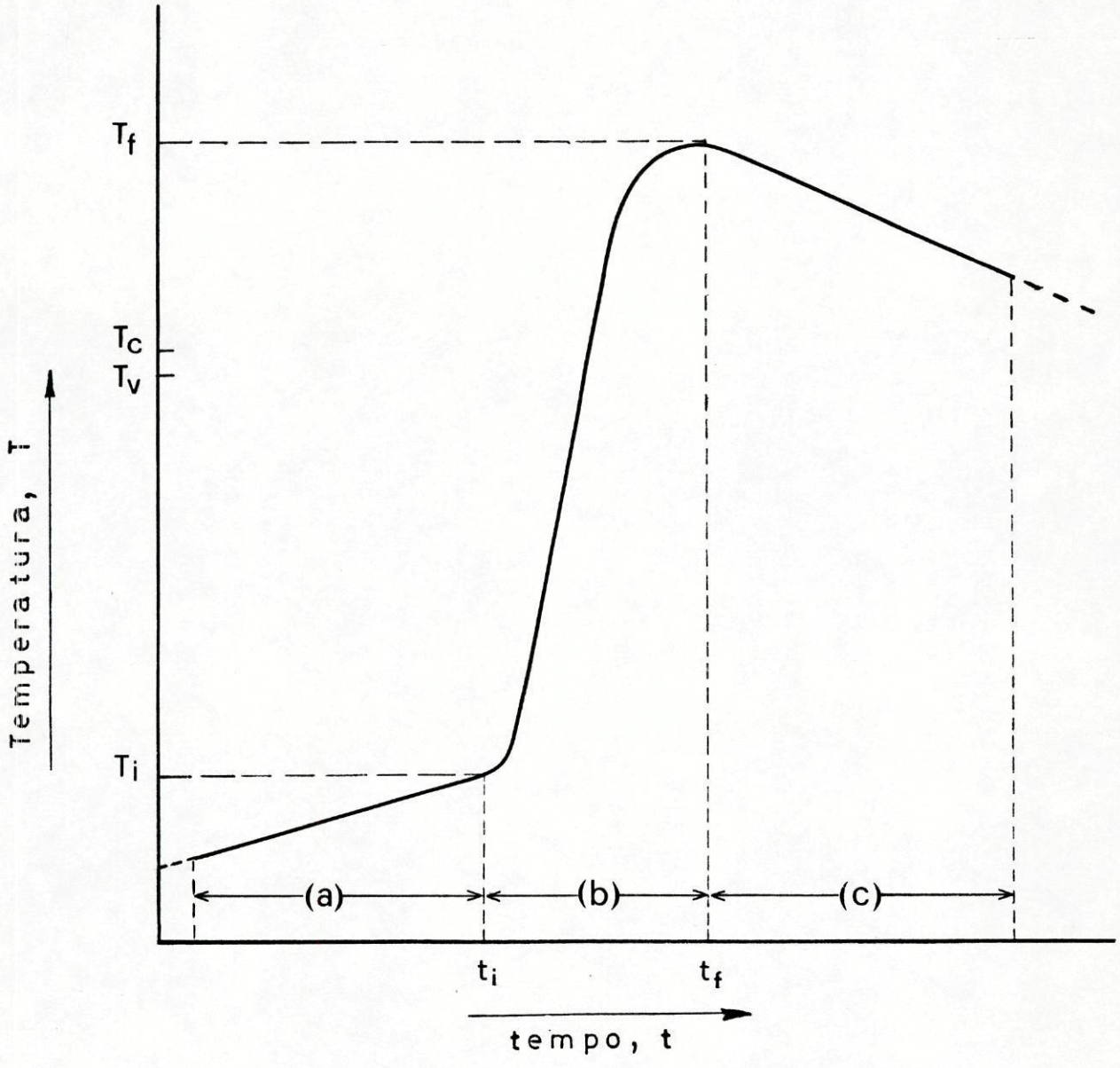


Figura 2.3 Curva Temperatura = f(tempo) para um processo exotérmico, num calorímetro isoperibol.

A componente da variação de temperatura, durante o período principal da experiência, devida às trocas de calor com o termostato e ao calor de agitação, é, também, descrita pela equação (17). Assim, se se quiser determinar a variação de temperatura só devida ao processo em si (reacção ou calibração), ou seja, a variação de temperatura que ocorreria num calorímetro perfeitamente adiabático, sem calor de agitação, ΔT_{ad}, é necessário resolver a seguinte equação:

$$\Delta T_{ad} = (T_f - T_i) + G \int_{t_i}^{t_f} (T - T_c)\, dt \qquad (20)$$

onde (t_i,T_i) e (t_f,T_f) são, respectivamente, as coordenadas dos pontos inicial e final da curva que descreve o período principal, e (T_f-T_i) representa a variação de temperatura observada.

a) Método de Regnault-Pfaundler

Atendendo ao teorema do valor médio, a equação (20) pode tomar a forma:

$$G \int_{t_i}^{t_f} (T_c - T)\, dt = G\,(T_m - T_c)\,(t_f - t_i) \qquad (21)$$

sendo T_m a temperatura média do período principal, ou seja,

$$T_m = (t_f - t_i)^{-1} \int_{t_i}^{t_f} T(t).dt. \qquad (22)$$

O valor de T_m tem de ser obtido por interpolação gráfica ou numérica, sempre que não é conhecida uma expressão simples de T=f(t) para o período principal. O método de Regnault-Pfaundler[41-43] consiste em dividir a área sob a curva, que define o período principal, num número conveniente de trapézios, de modo a conseguir uma boa aproximação geométrica da mesma. Para cada trapézio calcula-se uma temperatura média, T'_m, e a média pesada de todas essas temperaturas (o peso com que entra cada valor de T'_m é o comprimento da base do respectivo trapézio) é tomada como sendo igual a T_m. No caso particular, de se registarem temperaturas (T_1... T_n) a intervalos de tempo constantes a temperatura média pode ser dada pela expressão:

$$T_m = [T_i + 2 (T_1 + ... + T_n) + T_f] / (2n + 2) \qquad (23)$$

b) Método de Dickinson

Dickinson[3] propôs que ΔT_{ad} pode ser expressa em termos da variação de temperatura observada (T_a - T_b) entre os tempos t_a no período anterior à reacção (ou calibração) e t_b no período posterior, usando os declives g_a e g_b nesses pontos e um "tempo de Dickinson", t_D, escolhido, por tentativas

sucessivas, de tal forma que as áreas horizontal e verticalmente sombreadas na figura 2.4 sejam iguais, ou seja, tD é tal que:

$$\int_{t_a}^{t_D} (T - T_a)\, dt + \int_{t_D}^{t_b} (T - T_b)\, dt = 0 \qquad (24)$$

Usando o postulado de Dickinson, equação (24), na expressão que traduz a relação entre a variação de temperatura adiabática (que se pretende obter) e a variação de temperatura observada (T_b-T_a) entre os instantes t_a e t_b, ou seja, na expressão

$$\Delta T_{ad} = (T_b - T_a) + G \int_{ta}^{t_b} (T - T_c)\, dt \qquad (25)$$

o termo de correcção pode ser calculado da seguinte forma:

$$G \int_{t_a}^{t_b} (T - T_c)\, dt = -g_a (t_D - t_a) - g_b (t_b - t_D) \qquad (26)$$

O método de Dickinson toma uma forma mais simples, se os períodos inicial e final no termograma puderem ser aproximados por rectas, pois, nesse caso o termo de correcção (dado pela expressão (26)) à variação de temperatura observada é dado simplesmente por:

$$-[g_a (t_D - t_a) + g_b (t_b - t_D)] = -(T_{Da} - T_a + T_b - T_{Db}) \qquad (27)$$

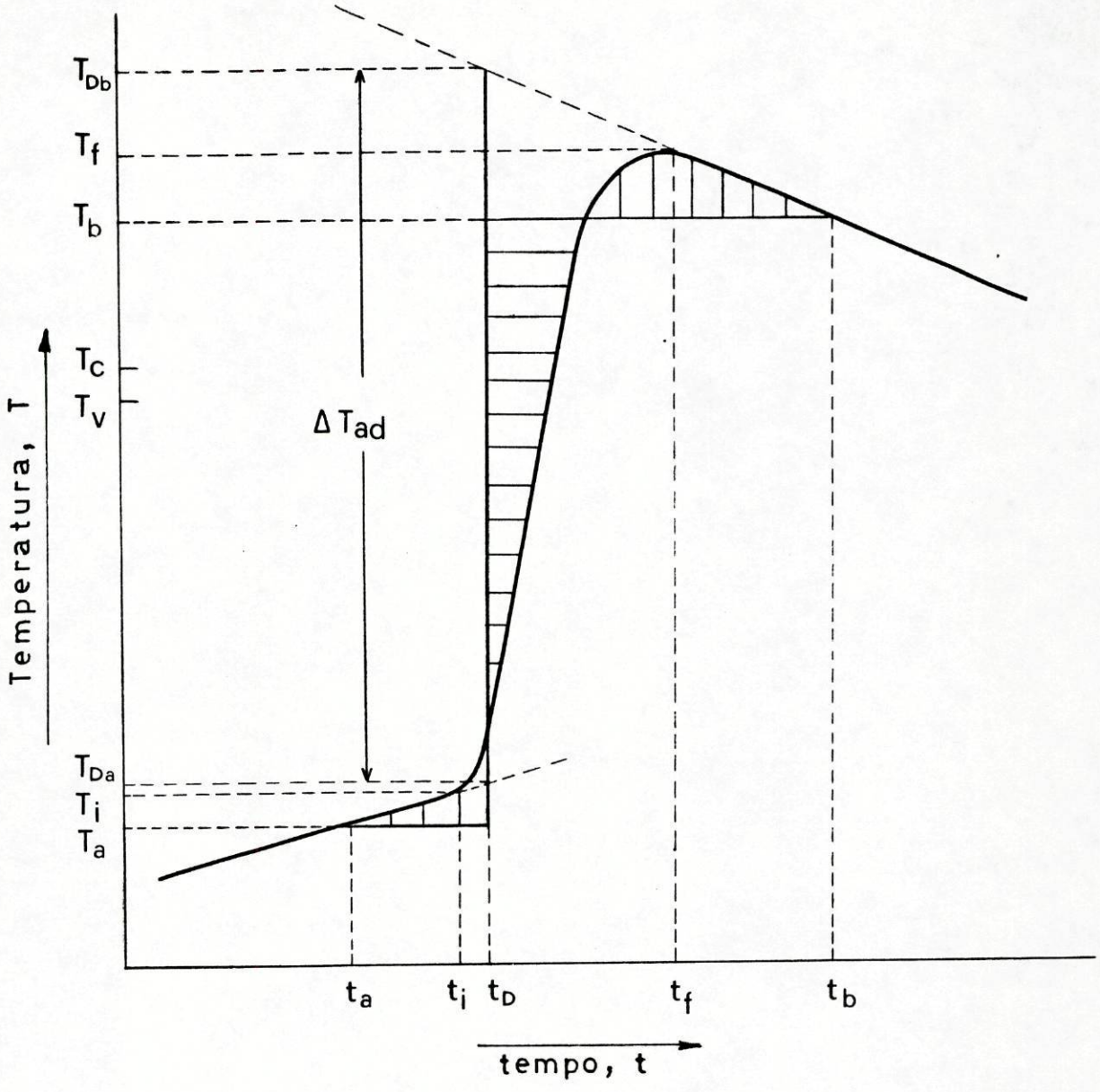


Figura 2.4 Método de Dickinson aplicado a um processo exotérmico, num calorímetro isoperibol, para cálculo de ΔT_{ad}

onde T_{Da} e T_{Db} são as temperaturas extrapoladas, respectivamente, nas rectas inicial e final para o "tempo de Dickinson", t_D, escolhido de acordo com (24).

A variação de temperatura para condições ideais de adiabaticidade, ΔT_{ad}, toma, assim, a forma:

$$\Delta T_{ad} = T_{Db} - T_{Da} \qquad (28)$$

Na prática, para reacções muito rápidas, em que o período principal pode ser aproximado por uma exponencial, o "tempo de Dickinson", t_D, é escolhido de forma que, até esse instante, já tenha ocorrido 63% ($1-e^{-1}$) da variação de temperatura observada (T_f-T_i) em que T_i e T_f são, respectivamente, as temperaturas inicial e final lidas na curva exponencial.

Se o período principal for aproximadamente linear (caso de calibrações eléctricas), t_D é simplesmente o tempo médio $(t_i+t_f)/2$, não sendo necessária a comparação de áreas.

2.5 A CALIBRAÇAO

Em calorimetria a calibração não é mais do que a medição da quantidade de energia necessária para reproduzir o efeito térmico devido ao processo em estudo, no mesmo sistema calorimétrico.

Na calibração eléctrica a quantidade de calor dissipada numa resistência eléctrica (de baixo coeficiente térmico), parte integrante de um circuito de corrente contínua, é determinada, comparando a queda de potencial ocorrida, aquando da passagem de corrente, com a correspondente queda de potencial através de uma resistência padrão, a ela ligada em série, efectuando-se, simultaneamente, um registo rigoroso da duração do processo.

Alternativa e/ou complementarmente a calibração pode ser efectuada quimicamente, usando substâncias padrão. Os padrões em calorimetria podem ser considerados de duas espécies: as substâncias padrão de calibração, que são usadas na transferência da unidade de energia de um laboratório para outro (ácido benzóico em combustão, naftaleno em microcalorimetria Calvet), e os chamados padrões de comparação que permitem a comparação da operação dos vários calorímetros (THAM em solução-reacção), sendo a calibração propriamente dita feita electricamente.

As razões que levam à escolha de um dos métodos de calibração têm a ver com características relativas ao calorímetro em si, à reacção aí estudada e à disponibilidade em equipamento específico dos diversos laboratórios.

Assim, a preferência da calibração química sobre a eléctrica em calorimetria de combustão é devida a:

(1) a instrumentação calorimétrica é bastante normalizada;

(2) a capacidade calorífica do sistema reactivo (ácido benzóico + oxigénio) é uma pequena fracção do equivalente energético do calorímetro, que, assim, só é ligeiramente alterado ao mudar do sistema calibrante para o da experiência;

(3) dada a rapidez da reacção de combustão, a distribuição do calor desenvolvido no calorímetro é, primariamente, função do seu desenho mecânico e da agitação, idênticos para a calibração e combustão da amostra em estudo;

(4) como em combustão ocorre uma libertação de calor considerável num pequeno intervalo de tempo, e dado o elevado grau de precisão exigido nas determinações, a aparelhagem eléctrica necessária para uma calibração é sofisticada e requer técnica elaborada, pelo que só os Laboratórios de Certificação a executam.

Em calorimetria de solução-reacção, em que a instrumentação tem características diversas (de acordo com o problema em estudo), o sistema reactivo contribui, usualmente, com a maior parcela para a capacidade calorífica do sistema calorimétrico, e a cinética das reacções é muito variada, a técnica, internacionalmente aceite, é a calibracão eléctrica. É, no entanto, de todo o interesse o estabelecimento de um ou vários padrões químicos para intercomparação dos calorímetros, sendo a sua função primordial a detecção de erros sistemáticos nas determinações.

2.6 DETERMINAÇAO DE ENTALPIAS DE FORMAÇAO

Numa primeira aproximação, o termoquímico pretende obter, a partir da curva calorimétrica, a variação de entalpia ou de energia interna correspondente ao processo calorimétrico isotérmico (PCI), à temperatura de referência T. Para tal, há que proceder à parte química da experiência, que envolve uma caracterização rigorosa dos estados inicial e final do sistema em estudo (a variação de energia inerente ao processo só depende destes), e consequente atribuição da energia desenvolvida a uma reacção inequivocamente caracterizada; note-se que o rigor da análise química é, geralmente, o factor limitante para a exactidão global da determinação calorimétrica.

Após a determinação da variação de energia (PCI), inerente ao processo, tendo sido feitas todas as correcções para efeitos térmicos relativos a reacções e processos laterais, a processos de arranque de reacção (ignição em combustão, quebrar ampola em solução), e a trocas de calor com as "vizinhanças" termostatizadas, há que proceder à redução para as condições padrão de reacção (ou processo), em que reagentes e produtos estão nos seus estados padrão e a uma temperatura de referência T (usualmente 298,15 K).

Para reacções termoquímicas, ocorrendo a pressão constante, e não muito diferente de 1 atm, as correcções térmicas

para o afastamento dos estados reais dos estados padrão, $(\partial H/\partial p)_T$, são facilmente calculáveis e, geralmente, só significativas para fase gasosa[46]. Tal não acontece para reacções a volume constante e a altas pressões, em que mesmo para fases condensadas $(\partial U/\partial p)_T$ tem grandeza considerável[46].

Os métodos de redução dos resultados calorimétricos para as condições de processo isotérmico no estado padrão estão muito bem formalizados para calorimetria de combustão[47-52] e serão apresentados de uma forma sucinta no capítulo 3 desta dissertação.

Para calorimetria de solução-reacção os métodos de redução não estão bem sistematizados, dada a diversidade dos processos calorimétricos. Algumas das correcções foram discutidas por Wadso[43], Gunn[53] e Vanderzee[54], e a elas se fará breve referência no capítulo 3 deste trabalho.

Na redução dos valores de ΔH (ou ΔU) para uma reacção ou processo , obtido a uma temperatura T' diferente da temperatura T a que se pretende referir, podem usar-se, quer valores de calores específicos de reagentes e produtos, desde que conhecidos, quer valores relativos de variações de entalpia existentes na literatura (por exemplo: $[H^o_{T'}-H^o_{298}]$ em microcalorimetria Calvet).

O valor da entalpia molar de formação padrão para um dado composto é, finalmente, derivado do valor da entalpia molar

de reacção padrão, obtida calorimetricamente, usando valores de parâmetros termodinâmicos, existentes na literatura, para os outros intervenientes na reacção estudada.

2.7 O INTERVALO DE INCERTEZA

A atribuição de incertezas às medições termoquímicas foi discutida por Rossini e Deming [55], Rossini [56] e, mais recentemente, por Olofsson [57]. Embora estes estudos tenham sido efectuados com referência particular a calorimetria de combustão, aplicam-se, em larga medida, a outros tipos de calorimetria.

Por uma questão de uniformidade e consistência, a apresentação dos resultados de medições calorimétricas deve, pois, atender aos seguintes requisitos, desde que aplicáveis:

- O intervalo de incerteza, associado a uma dada medição termoquímica, é o dobro do desvio padrão da média, 2σ, de n ($n \geq 4$) determinações independentes, calculado por

$$\sigma = \{\partial^2/[n(n-1)]\}^{1/2} \qquad (29)$$

em que ∂^2 é a soma dos quadrados dos desvios da média.

- Os resultados experimentais devem ser apresentados sob a forma:

média (n determinações) ± 2σ. (30)

- No caso de a calibração do sistema calorimétrico ser resultante de uma série separada de medições (ex: calorimetria de combustão), a incerteza associada ao valor do equivalente energético deve ser incluída, bem como o seu valor.
- Incertezas devidas à utilização de substâncias auxiliares e de dados termoquímicos tabelados devem , também, ser incluidas na incerteza da medição.

CAPITULO 3

CALORIMETRIA, TECNICAS EXPERIMENTAIS.

3 CALORIMETRIA, TECNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 CALORIMETRIA DE COMBUSTAO

Um dos principais problemas a enfrentar pelo termoquímico, quando se propõe determinar os valores de entalpias de formação de compostos, é a selecção de uma reacção química apropriada, envolvendo a espécie em estudo. O processo ideal seria aquele que decorresse rápida e completamente, com grande variação de energia por unidade de massa de composto e originasse, sem reacções laterais, produtos simples e facilmente analisáveis. Para compostos orgânicos, contendo C, H, N e O, a combustão em bomba estática de oxigénio aproxima-se desse ideal.

3.1.1 DESCRIÇAO DO CALORIMETRO DE COMBUSTAO

O calorímetro de bomba estática de alta precisão, utilizado neste trabalho, foi planeado e montado no Porto, com base no desenho de Dickinson[44]. Uma descrição pormenorizada do sistema calorimétrico e técnica de utilização encontra-se na literatura[58-60], pelo que neste trabalho só se referirão os aspectos mais relevantes.

A bomba estática de combustão (modelo 1105, Parr Instrument Company, Illinois, USA), em aço inoxidável, pode suportar pressões de cerca de 200 atm e tem um volume interno de 0,34 dm^3 - figura 3.1. A cabeça da bomba está equipada com duas válvulas, uma de entrada (A) e outra de saída (B). A válvula de entrada está adaptado um tubo F, de tal modo que o oxigénio é admitido junto ao fundo da bomba, minimizando eventuais perturbações dos seus conteúdos. O eléctrodo isolado, D, está ligado a um terminal exterior, E, enquanto que o eléctrodo, C, ligado à cabeça da bomba, funciona como "terra". Em cada experiência os dois eléctrodos são ligados por um fusível de platina que, aquando da passagem de corrente eléctrica (resultante da descarga de um condensador de 1400 μF, incorporado numa unidade de ignição, C.I.F.U.P.), provoca a ignição das amostras, através de um rastilho de algodão a ele ligado. A amostra é colocada no cadinho de platina, suspenso do tubo F num anel de platina/irídio, G.

A bomba, depois de fechada e cheia com oxigénio, é colocada, num suporte em forma de anel, dentro do vaso calorimétrico (em cobre cromado), contendo uma quantidade de água previamente pesada. Este vaso de forma cilindrica possui um tubo lateral, em comunicação com ele, onde se situa um agitador de pás (acoplado através de um tubo flexível a um motor síncrono, que o faz rodar à velocidade constante de 8 Hz), que promove uma circulação eficaz da água em volta da bomba. A tampa deste vaso, também em cobre cromado, está soldado um

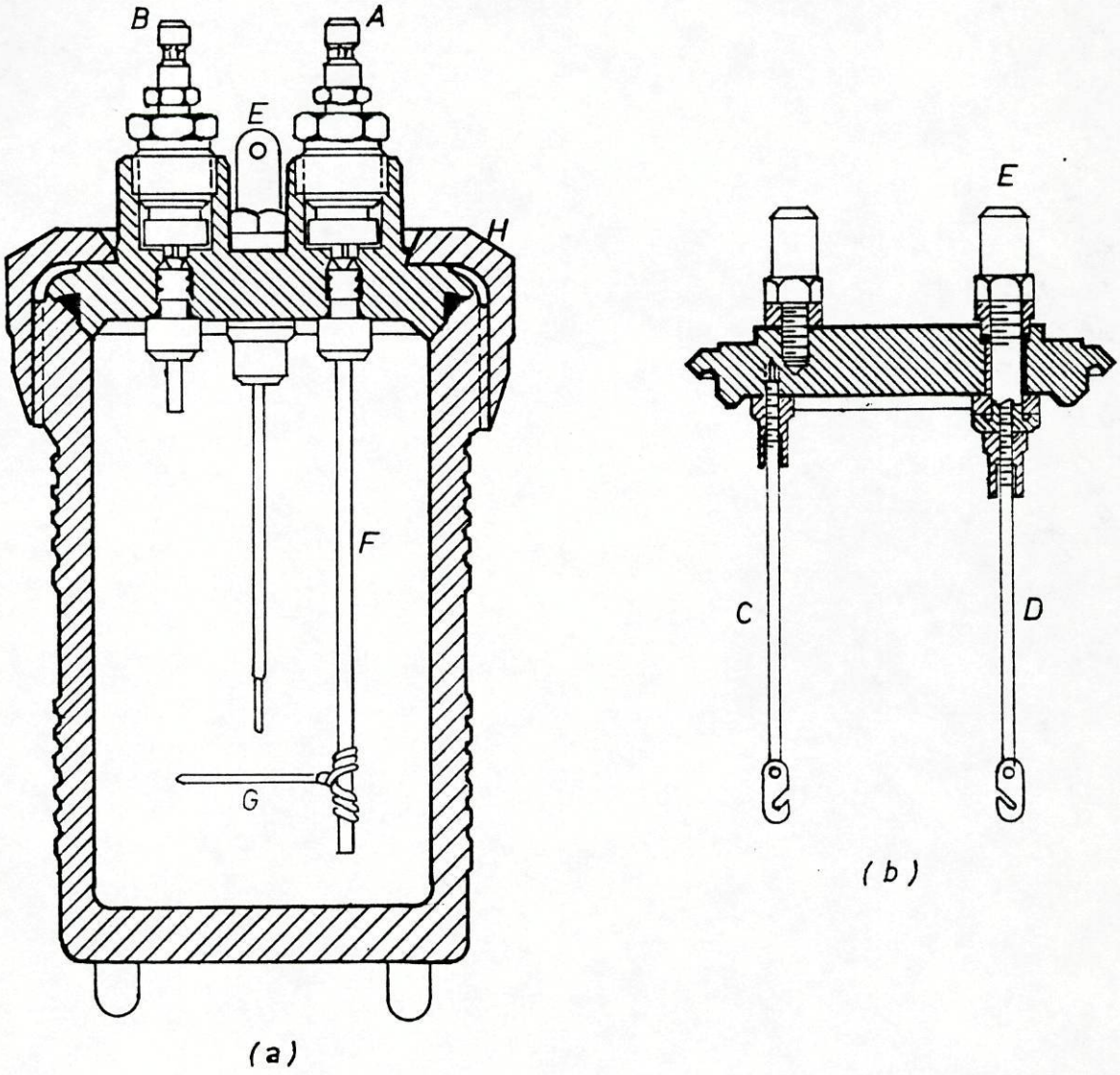


Figura 3.1 Bomba estática de combustão:

a) corte longitudinal pelo plano que contem as válvulas;

b) corte longitudinal pelo plano que contem os eléctrodos.

tubo de cobre, contendo uma resistência de aquecimento (320 Ω), e dois orifícios que permitem a passagem da ligação do circuito de ignição e do sensor do termómetro de quartzo*.

O vaso calorimétrico é fechado dentro de um outro recipiente metálico morfologicamente idêntico, embora de maiores dimensões, sendo o interespaço uniforme e de 1 cm. O sistema é, finalmente, imerso no banho termostatizado (40 dm^3 de água), cuja temperatura é mantida, a cerca de 301,5 K, com flutuações máximas de $\pm 10^{-4}$ K, por acção de um controlador de temperatura Tronac PTC 41.

3.1.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Numa experiência de combustão, uma pastilha de composto sólido, ou uma amostra líquida, é colocada no cadinho, previamente calcinado e pesado (balança Mettler H54, precisão $\pm 10^{-5}$g) , obtendo-se o peso de amostra por difernça do peso de cadinho para o do conjunto (pesado, igualmente, na balança

---

* A temperatura do calorímetro propriamente dito é medida com precisão de $\pm 10^{-4}$K, em intervalos de tempo prefixados e constantes, usando um termómetro de quartzo Hewlett-Packard (HP-2804A) e é registada num impressor térmico (HP-5150A).

Mettler H54) . O cadinho é introduzido na bomba, juntamente com o fusível de platina, um rastilho de algodão (pesado com precisão ± 10^{-5}g), que liga o fio de platina à amostra, e 1,00 cm^3 de água (colocado no fundo da bomba). A bomba é fechada, desarejada e pressurizada a 30 atm com oxigénio puro e, por fim, colocada no vaso calorimétrico, contendo 3116,3 g de água (balança Mettler PC8000), que absorve a energia libertada no processo de combustão. Após imersão do calorímetro no vaso isotérmico e deste no banho termostatizado, e estabelecidos todos os contactos eléctricos, a temperatura do líquido calorimétrico é elevada até 297,7 K, com o auxílio de uma resistência interna de aquecimento. Deixa-se, então, o sistema atingir o equilíbrio térmico e, após registos de temperatura durante cerca de 14 minutos, faz-se a ignição da amostra (à temperatura mais próxima possível de 298,15 K), procedendo à descarga do condensador através do fusível. Fazem-se registos de temperatura durante mais cerca de 24 minutos (10 minutos para o período principal, 14 minutos para o final), antes de se dar a reacção por concluída.

Seguidamente, desligados todos os contactos eléctricos e desmontado o sistema calorimétrico, procede-se à análise dos produtos de combustão contidos na bomba.

3.1.2.1 Análise de dióxido de carbono

A extensão da reacção de combustão pode ser avaliada

pela massa da amostra e pela reprodutibilidade dos resultados obtidos (em experiências limpas, energias de combustão concordantes entre si são um bom indício de que o processo é completo). Contudo, substâncias inertes (ex: água), eventualmente presentes na amostra, podem introduzir erros sistemáticos nas determinações, pelo que, geralmente, se calcula a quantidade de composto queimado a partir da massa de dióxido de carbono formado[61-62], depois de corrigida para a combustão de substâncias auxiliares (rastilho de algodão, etc.).

A análise de dióxido de carbono é efectuada por gravimetria, utilizando hidróxido de sódio sob a forma de asbestos (carbosorb, BDH, 12-20 mesh, com auto-indicador) como absorvente.

Após cada experiência de combustão, a bomba é ligada ao sistema de recolha de dióxido de carbono, constituído por um tubo de pyrex em U, contendo um exsicante (perclorato de magnésio), ligado, em série, a dois tubos de absorção, também de pyrex, previamente oxigenados e pesados (balança Mettler H54, $\pm 10^{-5}$g), contendo carbosorb e perclorato de magnésio - figura 3.2. Procede-se à evacuação lenta dos gases (≈150 $cm^3.min.^{-1}$) contidos na bomba, até que a pressão no interior desta iguale a pressão atmosférica. Nessa altura, faz-se passar por todo o sistema uma corrente de oxigénio (≈150 $cm^3.min^{-1}$), durante meia hora, para arrastamento de gases residuais de combustão . Os tubos de absorção, contendo carbosorb são posteriormente pesados, sendo o aumento de massa observado multi-

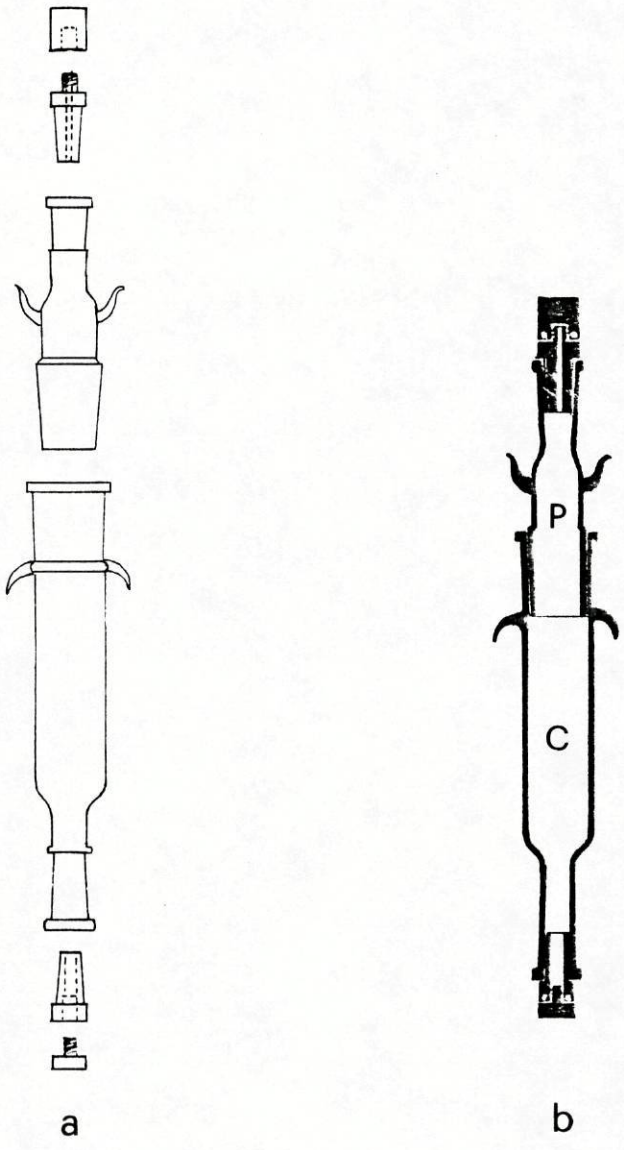


Figura 3.2 Esquema de um tubo de absorção:

a) peças componentes;

b) tubo montado: C≡ carbosorb,

P≡perclorato de magnésio.

plicado pelo factor 1,0045[63] para obtenção da massa de CO_2 recolhida (o carbosorb sofre um aumento de volume de 0,45 cm^3 por grama de CO_2 absorvido, provocando uma diminuição de massa nos tubos, devida ao deslocamento correspondente de. O_2).

3.1.2.2 Análise de ácido nítrico e de eventuais resíduos de carbono.

Da combustão de compostos azotados na presença de água, resulta ácido nítrico aquoso correspondente a 10% do azoto total[64], apresentando-se o restante sob a forma elementar[65] nos produtos de combustão; a formação de ácido nitroso é, segundo a literatura[49,66], pequena e pouco significativa. Uma outra fonte de ácido nítrico é o azoto, eventualmente misturado com o oxigénio de enchimento da bomba.

Dado que a energia envolvida na formação de ácido nítrico é uma parcela significativa na energia total do processo, é de todo o interesse a sua determinação quantitativa rigorosa. Assim, após a recolha de dióxido de carbono abre-se a bomba, pesquisa-se a eventual presença de resíduos sólidos (composto não queimado e/ou carbono)* e lava-se o seu inte-

---

* Combustões incompletas são experiências a rejeitar, a não ser que o resíduo, exclusivamente de carbono, seja pequeno (<1 mg) e determinável por pesagem do cadinho antes e após calcinação.

rior com água. Nas águas de lavagem titula-se o ácido nítrico por volumetria ácido-base, com solução aquosa de hidróxido de potássio.

3.1.3 CALIBRAÇAO DO CALORIMETRO

O equivalente energético do calorímetro ,E, é, por definição a quantidade de calor necessária para elevar de uma unidade a temperatura do calorímetro mais conteúdos, ou seja,

$$E = Q / \Delta T_{ad} \qquad (1)$$

onde Q é a quantidade de energia que provoca a elevação de temperatura corrigida ΔT_{ad}.

$$\Delta T_{ad} = T_f - T_i + \Delta T \qquad (2)$$

sendo T_f e T_i , respectivamente, as temperaturas final e inicial observadas e ΔT é um termo de correcção (ver capítulo 2).

Os calorímetros de bomba são vulgarmente calibrados por combustão de uma substância padrão, normalmente ácido benzóico; a calibração eléctrica só é usada nos Laboratórios de Certificação, equipados com a sofisticada aparelhagem eléctrica necessária, dada a precisão exigida em combustão.

Na prática, pode considerar-se que E é o resultado de duas parcelas; uma relativa ao equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia, ϵ_{cal}, e outra representando o equivalente energético dos conteúdos da bomba nas condições iniciais, ϵ_i, ou finais, ϵ_f, da experiência. Podem, pois, definir-se dois equivalentes energéticos para o calorímetro:

$$E_i = \epsilon_{cal} + \epsilon_i \qquad (3)$$

e

$$E_f = \epsilon_{cal} + \epsilon_f \qquad (4)$$

E_i é, assim, determinado à temperatura ($T_f+\Delta T$) para conteúdos de bomba nas condições iniciais e E_f refere-se ao calorímetro nas condições finais e à temperatura inicial de combustão, T_i.

Os valores de ϵ_{cal}, usados neste trabalho, foram determinados por outros investigadores[60,67-68], a partir da combustão de amostras de ácido benzóico padrão BAS-CRM-190n e NBS-39i, cujas energias de combustão específicas são, respectivamente, $-(26433,0\pm3,9)$ e $-(26434\pm3)J.g^{-1}$, desde que as experiências sejam realizadas nas seguintes condições:

- massa de amostra (expressa em gramas) de ácido benzóico, igual à massa de água (expressa em gramas) colocada na bomba, e numericamente igual ao triplo do volume interno da bomba (expresso em decímetros cúbicos).
- combustão, realizada em bomba de volume constante em seio de oxigénio, à pressão inicial de 30,0 atm, a 298,15 K.

Para condições experimentais ligeiramente diferentes destas multiplica-se o valor da energia de combustão certificada por um factor f[42] definido por:

$$f = 1 + 10^{-6}[20(p-30) + 42(m_b/V-3) + 30(m_{ag}/V-3) - 45(T-298,15)] \quad (5)$$

em que:

p ≡ pressão inicial do oxigénio, expressa em atmosferas

m_b ≡ massa de ácido benzóico, expressa em gramas

m_{ag} ≡ massa de água colocada na bomba, expressa em gramas

V ≡ volume interno da bomba, expresso em decímetros cúbicos

T ≡ temperatura absoluta a que a combustão deve ser referida

cujo erro [42] não é superior a 15.10^{-6}, se:

$$20 \text{ atm} < p < 40 \text{ atm};$$

$$2 \text{ g.dm}^{-3} < m_b/V < 4 \text{ g.dm}^{-3};$$

$$2 \text{ g.dm}^{-3} < m_{ag}/V < 4 \text{ g.dm}^{-3}$$

$$293,15 \text{ K} < T < 313,15 \text{ K}.$$

Os resultados das calibrações são corrigidos em cada experiência, obtendo-se um valor de ϵ_{cal} correspondente à massa de referência de água, 3119,6 g.

Os valores experimentais da constante de calibração , ϵ_{cal}, tomados aquando da combustão dos diferentes compostos orgânicos são os seguintes: ϵ_{cal}=(15892,4±1,0) $J.K^{-1}$ [60] para a 2-metil-8-hidroxiquinolina; ϵ_{cal}= (15901,4± 1,0)$J.K^{-1}$[67] para a 8-hidroxiquinolina e 5-nitro-8-hidroxi-

quinolina; $\epsilon_{cal}=(15898,7\pm1,0)J.K^{-1}$[68]* para a 4-hidroxiquinolina, 2-metil-4-hidroxiquinolina, 2-hidroxiquinolina e 4-metil-2-hidroxiquinolina. O intervalo de incerteza associado aos valores de ϵ_{cal} é o desvio padrão da média de pelo menos cinco determinações independentes.

3.1.4 AUXILIARES DE COMBUSTAO

Sempre que um composto dá origem a combustões incompletas, devido a prensagem deficiente e/ou características explosivas do mesmo, recorre-se à utilização de auxiliares de combustão. Estas substâncias por se queimarem com grande facilidade e sem violência, promovem combustões limpas dos compostos a que são adicionadas. Além de ácido benzóico, outros compostos, nomeadamente hidrocarbonetos, têm sido utilizados como auxiliares de combustão[70].

Neste trabalho, usou-se n-hexadecano (Aldrich, gold label) como auxiliar da combustão da 5-nitro-8-hidroxiquinolina. O valor da energia específica de combustão deste hidro-

---

* Alguns meses após a determinação deste valor da constante de calibração, experiências de combustão efectuadas (tabela 3.1), utilizando ácido benzóico padrão BDH-Thermochemical Standard (Δu^{o}_{c}= -(2634,9±3,7) $J.g^{-1}$), apontaram para este mesmo valor.

Tabela 3.1 - Ensaios de confirmação do valor do equivalente energético do calorímetro

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4
m_a (ácido benzóico) /g	0,78523	0,77721	0,73728	0,71181
m` (algodão) /g	0,00469	0,00423	0,00423	0,00389
ΔT_{ad} /K	1,30990	1,29550	1,22840	1,11860
ε_f /J K^{-1}	17,0	17,0	16,9	16,9
Δm (H_2O) /g	0,1	0,0	0,0	0,0
$-\Delta U$ (ácido benzóico) /J	20756,9	20544,8	19489,1	18815,2
$-\Delta U$ (HNO_3) /J	0,0	0,0	0,0	0,0
$-\Delta U$ (ignição) /J	1,2	1,2	1,2	1,2
$-\Delta U$ (algodão) /J	76,2	68,7	68,7	63,2
$\varepsilon_{cal}+\varepsilon_f$ /J K^{-1}	15905,5	15913,0	15921,8	15916,0
ε_{cal} /J K^{-1}	15888,1	15896,0	15904,9	15899,1

$$\varepsilon_{cal} = 15896,3 \pm 3,5 \text{ J K}^{-1}$$

carboneto, Δu^{o}_{c}=-(47151,4±1,5) $J.g^{-1}$, determinado por outros investigadores[67], e usado neste trabalho, conduz a um valor de entalpia molar de combustão padrão de -(10698,3±1,7) $KJ.mol^{-1}$, que está de acordo com o valor obtido por Prosen[69]: -(10699,1±1,7) $KJ.mol^{-1}$.

3.1.5 TRATAMENTO DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1.5.1 Cálculo de ΔT_{ad}

Na figura 3.3 mostra-se, esquematicamente, a curva temperatura = f(tempo), característica de uma experiência de combustão. A variação de temperatura ΔT_{ad} (ver capítulo 2) é calculada a partir da variação de temperatura observada, durante a combustão da amostra, corrigida para todos os efeitos térmicos (trocas de calor com as "vizinhanças", calor de agitação). Estas correcções à variação de temperatura, observada no período principal, são efectuadas em calorímetria de combustão, pelo método de Regnault-Pfaundler, como é sugerido por Coops et al.[42]. Neste trabalho fizeram-se registos de temperatura a intervalos de tempo constantes (iguais a 20 segundos) e usou-se a equação (23) do capítulo 2 na determinação de T_m. Os valores de T_i e T_f, respectivamente, temperaturas inicial e final do período principal, foram obtidas por extrapolação numérica das curvas inicial e final, supostas lineares, após se ter calculado os valores dos seus declives

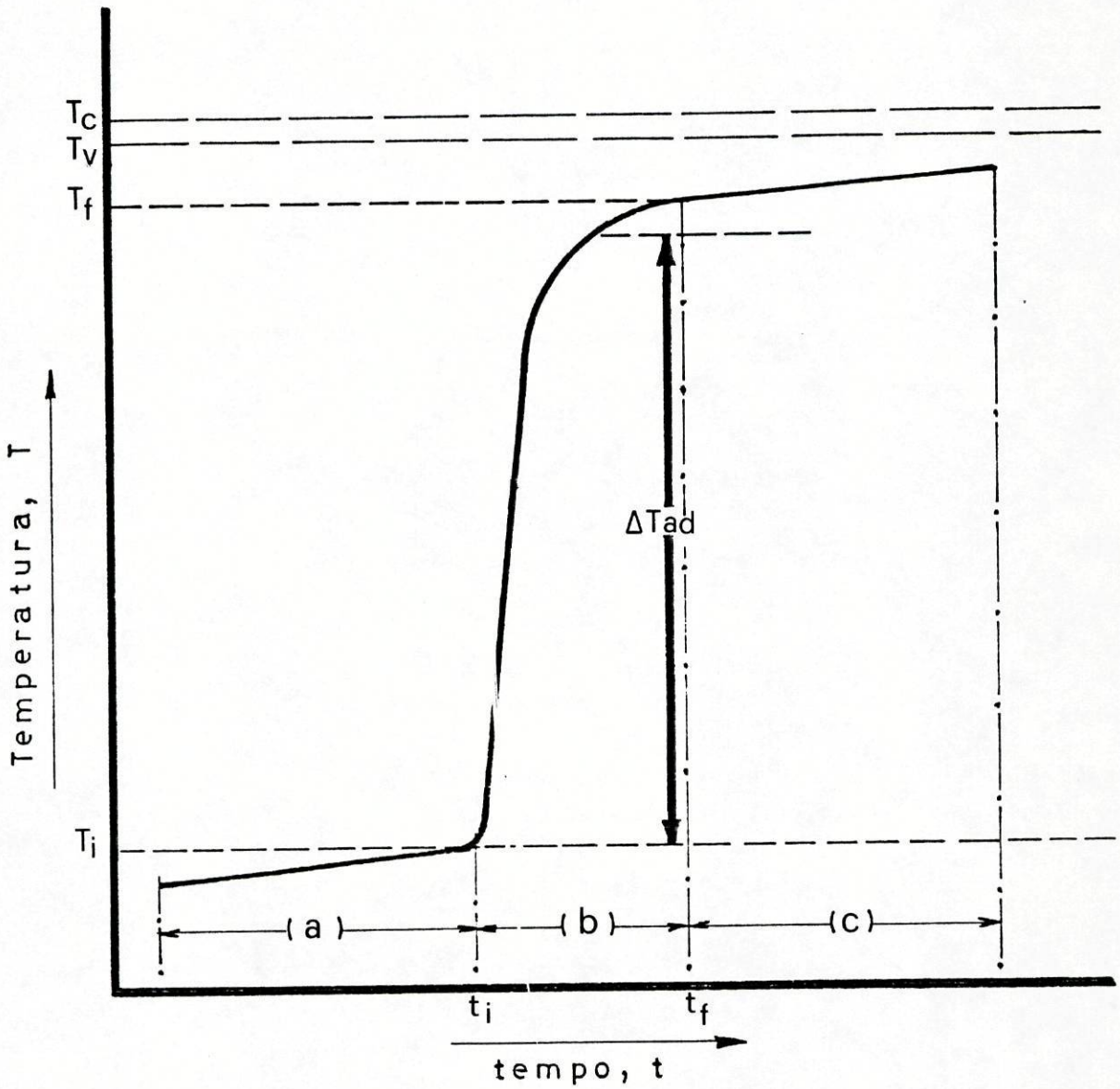


Figura 3.3 Curva típica Temperatura = f(tempo) para uma experiência de combustão:

a) período inicial;

b) período reaccional;

c) período final.

pelo método dos mínimos quadrados. Todos os cálculos, efectuados para obtenção de ΔT_{ad}, foram realizados num computador Commodore 8096, usando o programa "Deltad-30 novo" adaptado[60] de um outro concebido pelo grupo de Termoquímica da Universidade de Manchester[71].

3.1.5.2 Cálculo de energias de combustão padrão

O processo de bomba isotérmico, a que corresponde a variação de energia interna, ΔU_{PBI}, determinada experimentalmente, engloba não só a reacção de combustão do composto em estudo, como as possíveis reacções de combustão de substâncias auxiliares. Por outro lado, dadas as condições experimentais (pressão muito elevada), a energia de combustão padrão, ΔU^{o}_{c} (reagentes e produtos de combustão nos seus estados padrão), só se obtem a partir de ΔU_{PBI} se se proceder a algumas correcções, habitualmente designadas por correcções de Washburn, ΔU_{Σ}[47-49].

Assim, os valores das energias de combustão padrão, apresentadas neste trabalho, foram calculadas, de acordo com Hubbard et al.[49], usando a relação:

$$\Delta U^{o}_{c}/M = \Delta u^{o}_{c} = [\Delta U_{PBI} - \Delta U_{ign} - \Delta U_{alg} - \Delta U_{aux} - \Delta U_{HNO3} + \Delta U_{carb} - \Delta U_{\Sigma}]/m_{a}$$

em que:

ΔU^{o}_{c} ≡ energia molar de combustão padrão do composto, expressa em $J.mol^{-1}$;

Δu^{o}_{c} ≡ energia de combustão específica do composto, expressa em $J.g^{-1}$;

M ≡ massa molar do composto;

m_a ≡ massa de amostra de composto , calculada com base na massa de CO_2 formada, expressa em gramas;

ΔU_{ign} ≡ energia de ignição ($\Delta U_{ign}=-1/2C(V_1^2-V_2^2)$, sendo $C=1400.10^{-6}F$ e V_1-V_2 a queda de potencial no condensador);

ΔU_{alg} ≡ energia de combustão do rastilho de algodão, de fórmula empírica $CH_{1,686}O_{0,843}$ ($\Delta u^{o}_{c}(alg)=-16250 J.g^{-1}$ [42]);

ΔU_{aux} ≡ energia de combustão do auxiliar de combustão;

ΔU_{HNO3} ≡ energia de formação da solução 0,1 $mol.dm^{-3}$ de ácido nítrico a partir de N_2 (g), O_2 (g) e H_2O(l) ($\Delta U^{o}(HNO_3)=-59,7 kJ.mol^{-1}$ [64]);

ΔU_{carb} ≡ energia de combustão do carbono ($\Delta U^{o}_{c}(carb)=-33 kJ.mol^{-1}$ [72]);

ΔU_{Σ} ≡ energia correspondente às correcções para o estado padrão (correcções de Washburn)

Analisem-se, agora, os termos energéticos ΔU_{PBI} e ΔU_{Σ} da relação anterior.

Segundo Hubbard et al.[49] a variação de energia no processo de bomba isotérmico, ΔU_{PBI}, à temperatura de refe-

rência de 298,15 K, é calculada por:

$$\Delta U_{PBI} = -\epsilon_{cal}\Delta T_{ad} + (T_i - 298,15)\epsilon_i + (298,15 - T_f - \Delta T_{corr})\epsilon_f \qquad (7)$$

sendo:

ϵ_{cal} ≡ equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia, corrigido para uma massa de referência de água de 3119,6g;

ϵ_i ≡ equivalente energético do conteúdo da bomba, no estado inicial;

ϵ_f ≡ equivalente energético do conteúdo da bomba, no estado final;

T_i ≡ temperatura do calorímetro no ínicio do período principal;

Tf ≡ temperatura do calorímetro no final do período principal;

ΔT_{corr} ≡ correcção para os efeitos térmicos estranhos ao processo de combustão;

ΔT_{ad} ≡ elevação de temperatura corrigida para condições de adiabaticidade e não existência de calor de agitação.

Os valores dos equivalentes energéticos, ϵ_i e ϵ_f, são calculados pelo somatório das capacidades caloríficas dos conteúdos da bomba, respectivamente, antes e após a combustão, através das expressões[49]:

$$\epsilon_i = 21,154 n_1(O_2) + 4,171 v(H_2O) + B_1 m_a + B_2 m_{aux} + 1,2 m_{alg} + 0,136 m_{Pt} \quad (8)$$

e

$$\epsilon_f = 21,154 n_2(O_2) + 30,34 n_f(CO_2) + 10,58 [d - n_f(HNO_3)] + 0,136 m_{Pt} + \\ + 4,171 [1 - 0,29 m(HNO_3)] [m_f(sol) + 18 n(H_2O)] \quad (9)$$

em que:

$n_1(O_2), n_2(O_2)$ ≡ número de moles de oxigénio existente na bomba, respectivamente, antes e após combustão;

$v(H_2O)$ ≡ volume de água (expresso em cm^3) colocado na bomba;

B_1 ≡ calor específico da amostra;

B_2 ≡ calor específico do auxiliar de combustão;

m_a ≡ massa de amostra, expressa em gramas;

m_{aux} ≡ massa do auxiliar de combustão, expressa em gramas;

m_{alg} ≡ massa de algodão, expressa em gramas;

m_{Pt} ≡ massa do cadinho de platina, expressa em gramas;

n_f ≡ número de moles de CO_2 formado na combustão;

d ≡ número de átomos de azoto na fórmula molecular do composto;

$n(HNO_3)$ ≡ número de moles de ácido nítrico formado;

$m(HNO_3)$ ≡ percentagem de massa de HNO_3 na solução final;

$m_f(sol)$ ≡ massa de solução depois da combustão, expressa em gramas;

$n(H_2O)$ ≡ número de moles de vapor de água depois da combustão.

O cálculo das correcções de Washburn, ΔU_{Σ}, é algo complexo, encontrando-se descrito pormenorizadamente na literatura [48, 49, 73]. As principais contribuições energéticas para este termo correctivo são as devidas aos seguintes processos:

i) antes da combustão

evaporação de água até saturação da fase gasosa existente na bomba (oxigénio e algum azoto); compressão das fases gasosa, líquida e sólida, de 1 a 30 atmosferas; dissolução dos gases na fase líquida (água);

ii) após combustão

descompressão do conteúdo da bomba; condensação do vapor de água; remoção de gases (CO_2, O_2 e N_2) da fase líquida final e diluição desta até se obter uma solução 0,1 mol. dm^{-3} em ácido nítrico.

Todos os cálculos efectuados para obtenção dos valores de Δu^{o}_{c} foram realizados num computador Commodore 8096, usando um programa adaptado [60] de um outro proveniente da Universidade de Manchester [74].

3.1.5.3 Cálculo de entalpias de formação padrão

Para um composto de fórmula geral $C_aH_bO_cN_d$, o valor da entalpia molar de combustão padrão, ΔH^{o}_{c}, é calculável através da expressão seguinte:

$$\Delta H^{o}_{c} = \Delta U^{o}_{c} + \Delta nRT \qquad (10)$$

Nesta equação R é a constante dos gases e Δn é a variação do número de moles de gás para a reacção de combustão traduzida pela seguinte equação química:

$$C_aH_bO_cN_d(cr) + (a+b/4+3d/2)O_2(g) \rightarrow aCO_2(g) + b/2H_2O(l) + d/2N_2(g)$$

a que corresponde a energia molar de combustão padrão ΔU^{o}_{c}.

Com base no valor de ΔH^{o}_{c} e nos valores das entalpias molares de formação padrão dos produtos de combustão[72]:

$$\Delta H^{o}_{f}(CO_2, g) = -(393,51 \pm 0,13)\ kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta H^{o}_{f}(H_2O, l) = -(285,830 \pm 0,042)\ kJ.mol^{-1}$$

obtem-se o valor da entalpia de formação padrão do composto, no estado condensado (cristalino ou líquido), recorrendo à expressão:

$$\Delta H^{o}_{f}[C_aH_bO_cN_d, cr] = a\Delta H^{o}_{f}(CO_2, g) + b/2\Delta H^{o}_{f}(H_2O, l) - \Delta H^{o}_{c} \qquad (11)$$

3.1.5.4 Cálculo das incertezas associadas

O desvio padrão da média da energia de combustão padrão foi calculado a partir da relação[56,57]:

$$\sigma = [(\sigma\epsilon_{cal})^2 + (\sigma\Delta U^{o}_{B})^2 + (\sigma\Delta U^{o}_{aux})^2 + (\sigma\Delta U^{o}_{c})^2]^{1/2} \qquad (12)$$

em que $\sigma\epsilon_{cal}$ é o desvio padrão da média do equivalente energético do calorímetro e $\sigma\Delta U^{o}_{B}$, $\sigma\Delta U^{o}_{aux}$, $\sigma\Delta U^{o}_{c}$ são, respectivamente, os desvios padrão da média das energias de combustão do ácido benzóico, da substância auxiliar e do composto.

Os intervalos de confiança associados aos valores das entalpias molares de combustão e formação padrão são tomados como duas vezes o desvio padrão da média[57] e englobam as incertezas inerentes às calibrações e parâmetros termodinâmicos auxiliares.

3.2 MICROCALORIMETRIA CALVET DE ALTAS TEMPERATURAS.

A determinação das entalpias de formação padrão de compostos, na fase gasosa, exige a determinação das entalpias de sublimação (para sólidos) ou de vaporização (para líquidos) dos compostos em estudo.

A microcalorimetria de sublimação de alto vácuo foi desenvolvida por Skinner e colaboradores [75], e, embora com algumas limitações de precisão e exactidão, inerentes ao facto de o processo não se dar em condições de perfeito equíli-

brio, é muito usada, por envolver pequenas quantidades de composto e ser de fácil e rápida execução. Contudo, de acordo com Skinner[75], os resultados obtidos por esta técnica diferem de menos de 5%, em exactidão, das entalpias de sublimação determinadas por métodos mais sofisticados.

3.2.1 O MICROCALORIMETRO CALVET

As entalpias de sublimação foram determinadas, neste trabalho, num microcalorímetro Calvet de altas temperaturas, do tipo de células gémeas, e comercializado pela Setaram. Por se encontrarem amplamente descritos na literatura, quer o aparelho propriamente dito[76], quer o seu princípio de funcionamento [38,39,77], apenas se fará uma referência breve às características mais relevantes deste sistema calorimétrico.

O microcalorimetro é, basicamente, constituído por duas células calorimétricas idênticas (de forma cilindrica), colocadas em duas cavidades iguais, simetricamente dispostas no interior de um grande bloco isotérmico, cuja temperatura é regulada e controlada por um programador de temperatura Setaram RT 64. Entre cada célula e a respectiva cavidade existe interposto, segundo uma distribuição uniforme, um grande número de termopares ligados em série (figura 3.4). As pilhas termoeléctricas das duas células gémeas, perfeitamente idênticas, estão ligadas em oposição. Os termopares funcionam, assim,

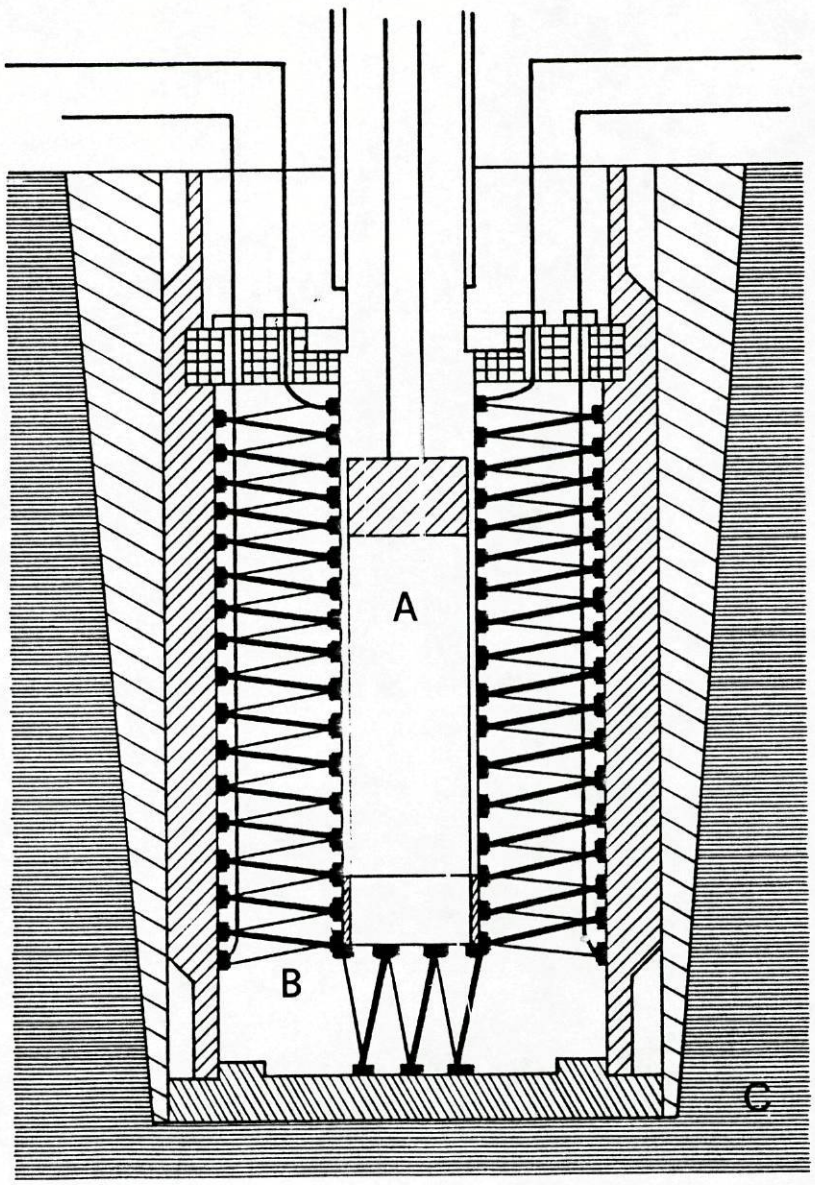


Figura 3.4 Microcalorímetro Calvet:

A - célula calorimétrica;

B - sistema de termopares;

C - bloco isotérmico.

como veículo de condução de calor entre células calorimétricas e termostato e, simultaneamente, a voltagem termoeléctrica gerada nas suas junções fornece uma medida rigorosa do diferencial de temperatura. A célula de referência estabelece o zero de temperaturas, em relação ao qual se mede a variação térmica gerada, exclusivamente, pelo processo que decorre na outra célula (como tal, independente de qualquer flutuação na temperatura do bloco metálico). O sinal obtido é amplificado (amplificador Setaram nanovoltmeter BN), e transmitido a um registador (Rikadenki DBE-2) e a um integrador de dois canais, acoplado a um impressor (Setaram ITC).

Cada célula calorimétrica contem uma célula de reacção em vidro pyrex, que se prolonga até ao exterior do calorímetro por um tubo pyrex de 5mm de diâmetro, através do qual é introduzida a amostra a estudar e efectuada a ligação a um sistema de alto vácuo.

3.2.2 TECNICA EXPERIMENTAL

A técnica experimental foi recentemente descrita, de uma forma pormenorizada, por Ferrão[78], razão pela qual aqui se apresenta, apenas, em traços gerais.

A temperatura ambiente (≈298 K), dois tubos capilares de vidro idênticos, um dos quais (normalmente fechado numa das extremidades) contendo uma amostra (3 a 4 mg) de composto

e o outro vazio, são deixados cair, em simultâneo, nas respectivas células calorimétricas, em equilíbrio térmico, a uma temperatura, T>298 K, previamente seleccionada. Procede-se, de imediato, à evacuação (cerca de 10^{-5} mmHg) de todo o sistema, terminando a experiência quando no registador se atinge novamente a linha de base (temperatura T). A área limitada pela curva, traçada ao longo da experiência, é proporcional à variação de energia do processo global, referente à elevação de temperatura e sublimação da amostra (figura 35). As correcções térmicas relativas aos tubos capilares são determinadas em experiências independentes. O calorímetro é calibrado *in situ*, para cada valor de temperatura, utilizando uma substância padrão; no presente trabalho, usou-se naftaleno, para o qual $\Delta H^{o}_{subl,298,15K}=72,88 kJ.mol^{-1}$ [79].

3.2.3 TRATAMENTO DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS. CALCULO DE ENTALPIAS MOLARES DE SUBLIMAÇAO PADRAO

Comparando os valores das áreas dos termogramas, obtidos nas experiências efectuadas com a amostra e o calibrante, chega-se ao valor da variação de entalpia inerente ao processo traduzido por:

$$X(cr, 298\ K) \xrightarrow{\Delta H_{obs,T}} X(g, T)$$

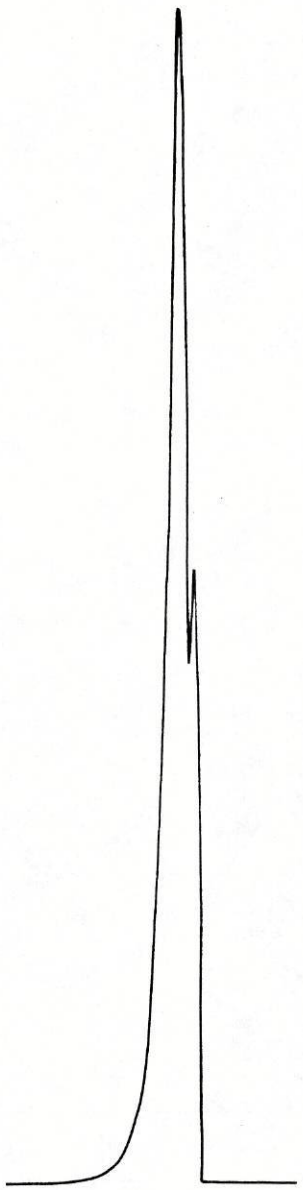
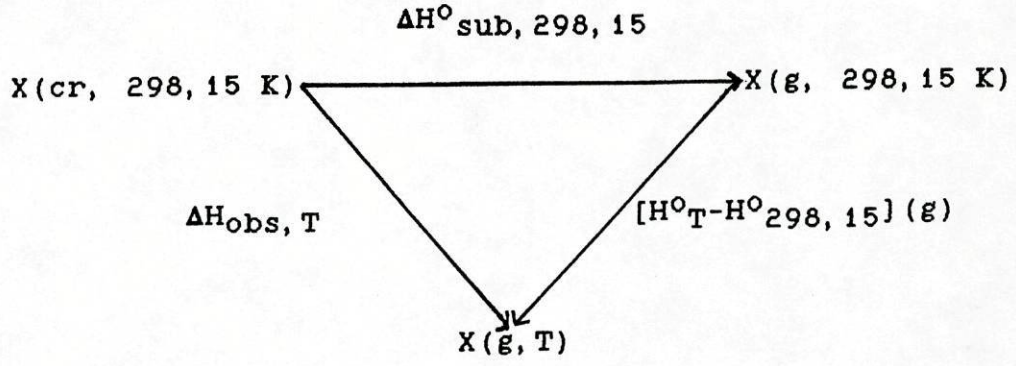


Figura 3.5 Termograma típico de uma experiência de sublimação, no microcalorímetro Calvet.

Se se pretende calcular o valor da variação de entalpia de sublimação padrão para o processo isotérmico, a 298,15 K, basta considerar-se o ciclo termoquímico seguinte* :



Deste ciclo pode inferir-se o valor de:

$$\Delta H^{\circ}_{sub,\,298,\,15} = \Delta H_{obs,\,T} - [H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298,\,15}](g) \qquad (13)$$

Conclui-se, pois, que a correcção térmica do valor da variação de entalpia, medido experimentalmente, se reduz ao conhecimento de valores de $[H^{\circ}(T)-H^{\circ}(298,15)]$, na fase gasosa, para o composto. No caso dos compostos estudados neste trabalho, estimaram-se os valores destas diferenças com base em valores tabelados[79] para compostos afins, utilizando esquemas aditivos (ver apêndice 1).

---

* É de ter em conta que a pressão pouco afecta a entalpia de fases condensadas e que, para gases ideais a função entalpia é independente da pressão.

3.3 CALORIMETRIA DE SOLUÇAO-REACÇAO

A temperatura ambiente, muitos compostos organometálicos são altamente reactivos, sofrendo, quando em solução, reacções rápidas de hidrólise, hidrólise oxidativa, halogenação ou de permuta de ligandos. Em consequência, têm sido desenvolvidos calorímetros de solução-reacção, adaptados à medição das variações de entalpia associadas a essas reacções, que permitem, em casos favoráveis, a determinação de valores de entalpias de formação para aqueles compostos. De facto, esta técnica calorimétrica tem-se mostrado uma boa alternativa à calorímetria de combustão, na determinação de valores de entalpias de formação para compostos, cujos produtos de combustão não são de fácil análise.

3.3.1 OS CALORIMETROS DE SOLUÇAO-REACÇAO

Na determinação das entalpias de solução, apresentadas neste trabalho, usaram-se dois sistemas calorimétricos, tipo isoperibol, distintos:

a)Calorímetro LKB

A maior parte das determinações experimentais de calorimetria de solução-reacção foram realizadas num calorímetro

de solução-reacção LKB 8700. Tratando-se de uma versão comercial[80] do calorímetro modelo desenvolvido por Sunner e Wadso [81,82], cuja descrição detalhada se encontra na literatura [80,83], só se apresentam as suas características mais relevantes.

O vaso calorimétrico (em vidro pyrex muito fino e com 100 cm^3 de capacidade) possui, como está representado na figura 3.6, uma resistência, R, de aquecimento de 50,0394 Ω, a 298,15 K, e um termistor, T, de (2000±5%) Ω, a 298,15 K. O vaso calorimétrico é, ainda, provido de um agitador de ouro, A, que, sem interromper a agitação, pode ser descido verticalmente sobre um espigão de vidro endurecido, quebrando-se, assim, a pequena ampola (1 cm^3) de vidro nele suspensa e ocorrendo a mistura do seu conteúdo com a solução calorimétrica. O calor de solução, que se pretende medir, é detectado pelo termistor que constitui um dos quatro braços de uma ponte de Wheatstone. Nesta ponte um outro braço é uma resistência variável entre 0 e 6000 Ω, e os restantes dois braços são iguais e cada um deles constituído por uma resistência de 2000 Ω. O galvanómetro Hewlett-Packard, 8702, usado na detecção do ponto de equilíbrio da ponte, permite registar variações de resistência no termistor da ordem de 1.10^{-3} Ω, a que correspondem variações de temperatura da solução de 5.10^{-5}K.

O calorímetro, propriamente dito, está encerrado num vaso metálico de paredes polidas, o qual é mergulhado num banho de água termostatizado, cuja temperatura é mantida a

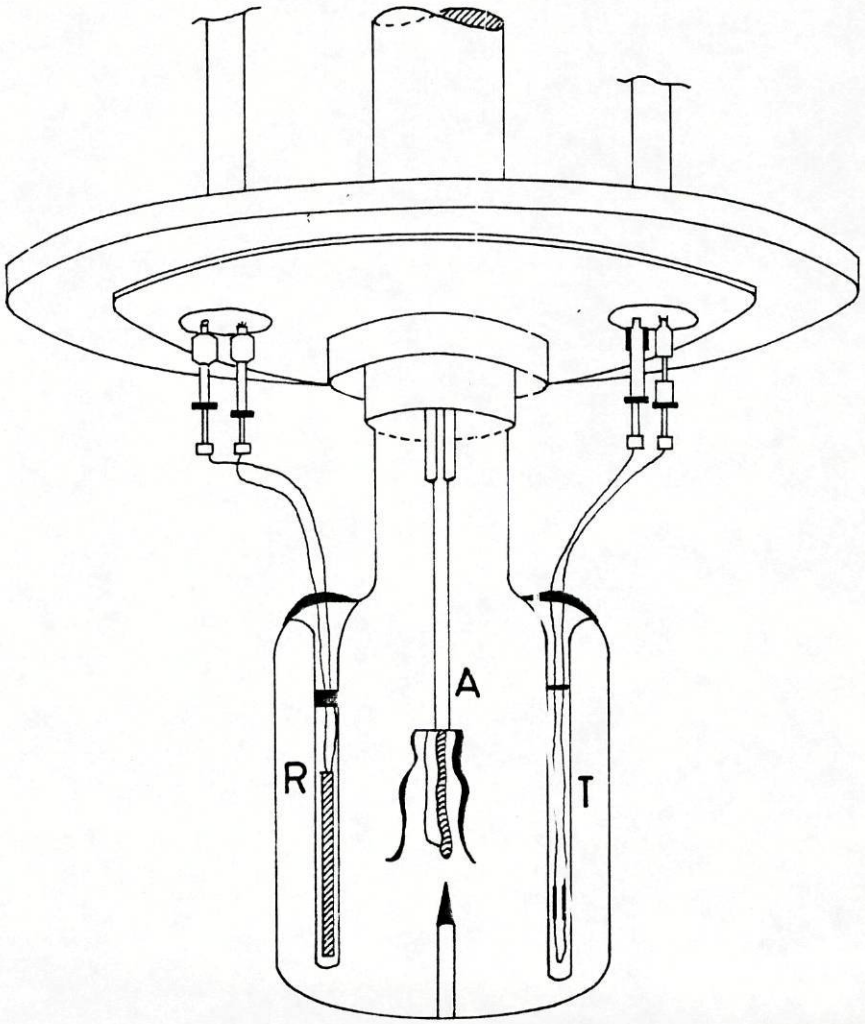


Figura 3.6 Calorímetro de solução-reacção LKB:
vaso calorimétrico.

(298,15±0,002) K, durante um período de 48 horas, desde que a temperatura ambiente não varie mais do que 0,5 K e a tensão de alimentação se mantenha estável a ± 2%.

b) **O calorímetro "Dewar"**

O outro sistema calorimétrico, usado neste trabalho, foi construído no Porto, constituindo uma versão modificada de calorímetros de solução-reacção existentes noutros laboratórios[83-85]. Far-se-á, seguidamente, uma descrição muito sumária deste sistema, dado que, recentemente, Ribeiro da Silva[60] a ele se referiu em pormenor.

O calorímetro propriamente dito, figura 3.7, é constituído por um vaso de vidro, tipo Dewar, A (de 150 cm^3 de capacidade), e respectiva tampa em latão, onde estão suspensos os seguintes acessórios em vidro: um suporte para ampolas, B, um quebra ampolas, C, um agitador de pás, D, um tubo contendo a resistência de aquecimento, R, (49,68 Ω, a 298,15 K) e um segundo tubo, E, onde mergulha o sensor do termómetro de quartzo, Hewlett-Packard 2804-A (acoplado a um registador térmico Hewlett-Packard 5150-A). A agitação é garantida por um motor SPNL (velocidade de rotação variável, de 20 a 2800 r.p.m., nos dois sentidos), que transmite o seu movimento de rotação ao agitador D através de um cabo de aço flexível.

O vaso calorimétrico mergulha num banho de água, mantido a (298,150±0,001) K por um controlador de temperatura Tronac

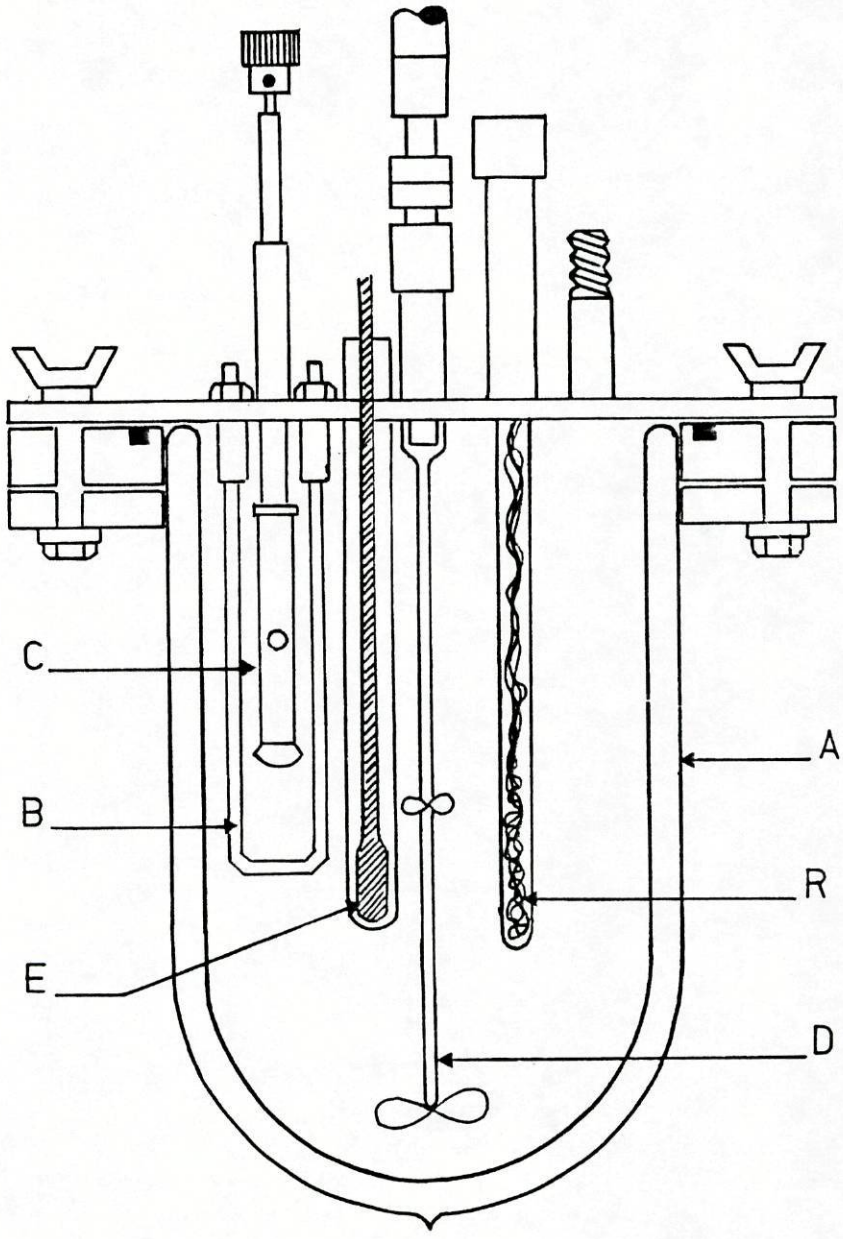


Figura 3.7 Calorímetro de solução-reacção "Dewar": vaso calorimétrico.

PTC 40 e uma fonte fria, cuja água de circulação, a (296±1) K é termostatizada num banho auxiliar exterior.

O sistema de calibração eléctrica é constituído pela resistência R, uma caixa de resistências de precisão Cropico RBB4 (que permite intensidades de corrente entre 0 e 100 mA), uma resistência padrão de (10,000 ± 0,005) Ω, entre cujos extremos se mede a queda de potencial, devida à corrente eléctrica que percorre o circuito. Para esta medição, usa-se um potenciómetro de precisão D.C., Cropico P10-7, acoplado a um detector de zero ao centro D.C., Cropico NDZ, e alimentado por uma fonte de alimentação, Cropico P10-7/S. O tempo de passagem da corrente é medido, simultaneamente, por um relógio digital, C.F.U.P., a menos de $\pm 10^{-2}$s e um relógio mecânico, Jaquet, com precisão de ±0,1 s. O sistema de calibração compreende, ainda, uma resistência de dissipação de 10 Ω, e uma fonte de alimentação de corrente contínua, AA 0500 Ether Ltd., com tensão de saída de 30 V.

3.3.2 TECNICA EXPERIMENTAL

A experiência calorimétrica, em qualquer dos calorímetros, consiste no seguinte: uma quantidade de um dado composto A, rigorosamente conhecida, é encerrada numa ampola de vidro, facilmente quebrável, a qual é colocada no

respectivo suporte, dentro do vaso calorimétrico; este último contem um solvente ou uma solução de outro(s) composto(s) B, com que A vai reagir; o vaso é mergulhado no banho termostático; deixa-se o sistema atingir o equilíbrio térmico, após o que se parte a ampola para iniciar o processo; a experiência termina alguns minutos depois de o sistema atingir novamente o equílibrio térmico.

Ao longo da experiência, a temperatura é medida como função do tempo, obtendo-se uma curva do tipo da apresentada na figura 3.8. Seguidamente procede-se à calibração eléctrica, tentando reproduzir, o mais fielmente possível, a curva obtida para o processo em estudo.

3.3.2.1 Medição da temperatura

No sistema calorimétrico "Dewar", a temperatura é medida com um termómetro de quartzo. Existindo uma relação linear entre a variação de frequência do cristal de quartzo e a variação de temperatura, no registador, acoplado ao termómetro de quartzo obtem-se, de imediato, valores de temperatura.

A variação de temperatura no calorímetro LKB é obtida através de medição da variação da resistência R do termistor com a temperatura. Esta, não sendo uma função linear da temperatura, T, pode, no entanto, ser expressa da seguinte forma[86]:

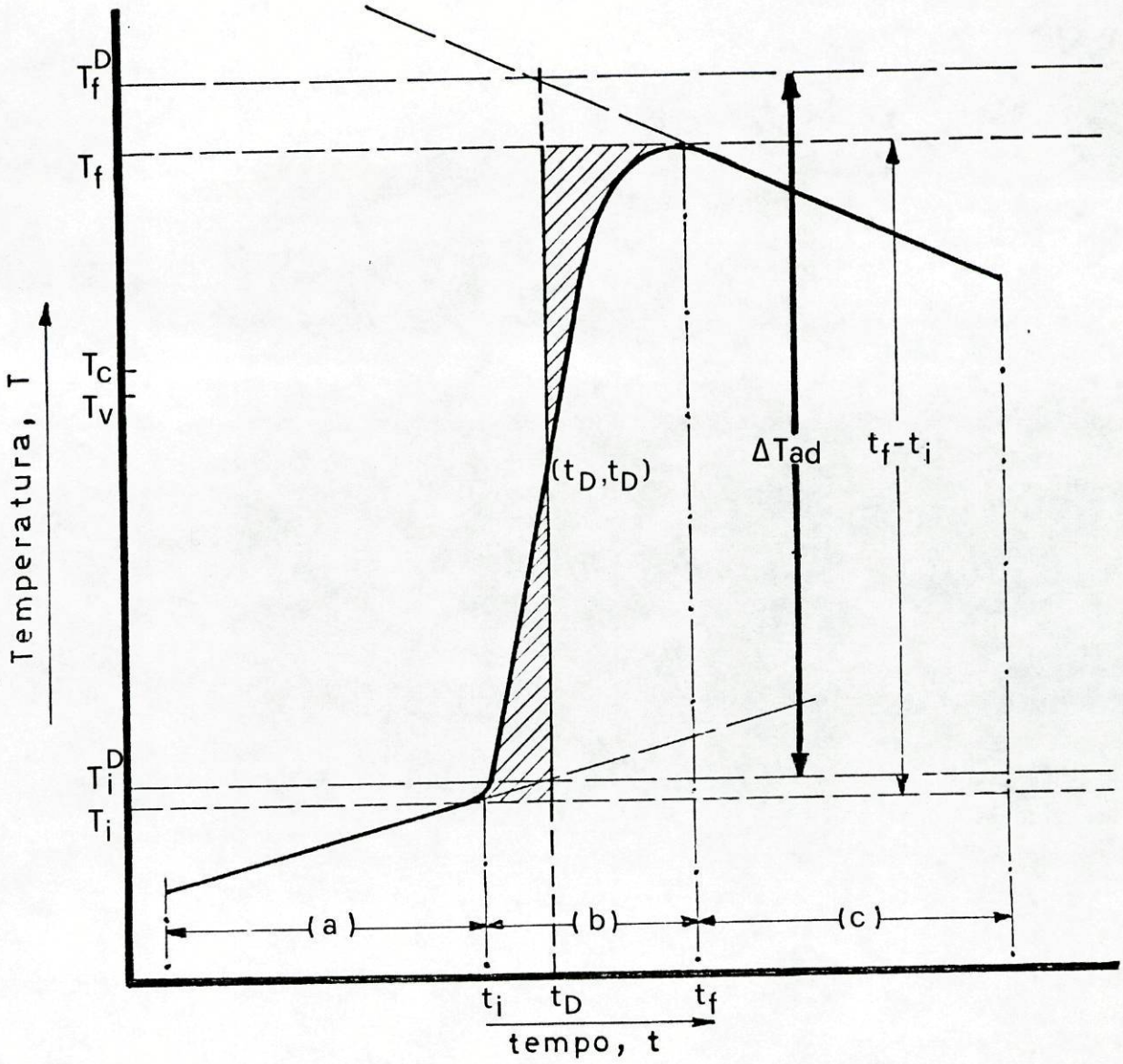


Figura 3.8 Curva típica temperatura = f(tempo) para um processo exotérmico, num calorímetro de solução-reacção:

a) período inicial;

b) período reaccional;

c) período final.

$$R = A.\exp(B/T) \quad (14)$$

onde A e B são constantes. A diferenciação da expressão (14) conduz a:

$$dR/dt = -RB/T^2 \quad (15)$$

ou

$$\Delta R/\Delta T = -R_m B/T^2_m \quad (16)$$

onde m indica que se trata de valores médios. Daqui se conclui que:

$$\Delta T \propto \Delta R.\, T^2_m/R_m \quad (17)$$

e como, numa série de experiências calorimétricas, T^2_m é praticamente constante pode, ainda escrever-se:

$$\Delta T \propto \Delta R/R_m \quad (18)$$

ou mesmo

$$\Delta T \propto \Delta R \quad (19)$$

nos casos em que R_m possa considerar-se constante.

Wadso[43] demonstrou experimentalmente as condições de validade para a aplicação das relações (17), (18) e (19). Ao longo deste trabalho, todos os cálculos foram efectuados com base na relação (18), considerando:

$$\Delta R = |R_i - R_f| \quad (20)$$

e

$$R_m = |R_i + R_f|/2 \quad (21)$$

onde R_i e R_f são,respectivamente, as resistências inicial e

final do termistor, no início e no final da reacção, expressas em ohms.

3.3.2.2 Calibração

3.3.2.2.1 Calibração eléctrica

O fornecimento de energia eléctrica é a técnica de calibração internacionalmente aceite, para calorímetria de solução-reacção, já que, para o grau de precisão requerido, tal é possível com aparelhagem modesta. No presente trabalho, procedeu-se à calibração eléctrica, geralmente, após a reacção. Verificou-se, no entanto, que o valor da constante de calibração, ϵ, é, praticamente, independente de se referir à temperatura inicial e estado final da reacção, ou, alternativamente, ser determinada para a temperatura final e estado inicial do processo químico. Por outro lado, os valores de ϵ determinados são, praticamente, independentes da temperatura do calorímetro, para a gama de temperaturas verificadas durante as experiências, uma vez que a capacidade calorífica do sistema calorimétrico, é, sensivelmente, a mesma no decurso da reacção.

Na calibração eléctrica, uma corrente de intensidade I percorre a resistência de aquecimento, R, durante um tempo t,

selecionando-se, previamente, os valores de I e de t, de modo que a curva de calibração reproduza, o mais possível, a curva reaccional. A constante de calibração do calorímetro (mais conteúdos), ϵ, é calculada através da expressão:

$$\epsilon = R.I^2.t/\Delta T_{ad} \qquad (22)$$

em que ΔT_{ad} é a variação de temperatura devida à calibração e já corrigida para condições de adiabaticidade e para efeitos térmicos devidos à agitação.

3.3.2.2.2 Reacção química padrão

A realização de reacções teste, cujos valores de entalpia sejam bem conhecidos, é de todo o interesse a fim de detectar qualquer erro sistemático, inerente ao processo de calibração, ou ao operador. De facto, numa calibração eléctrica a transferência de energia, além de, eventualmente, não ser quantitativa (fugas através dos fios de condução), pode afectar o sistema calorimétrico de uma forma algo diversa da verificada durante uma recção química.

Utilizou-se, como teste de funcionamento e calibração de qualquer dos calorímetros, a reacção química do tris(hidroximetil)aminometano (TRIS ou THAM) com uma solução aquosa de HCl 0,1 $mol.dm^{-3}$ [53,87,92], descrita por:

$$(CH_2OH)_3CNH_2(c)+H^+(aq)\text{----}>(CH_2OH)_3CN^+H_3(aq)$$

Os resultados das determinações efectuadas nos dois calorímetros encontram-se registados nas tabelas 3.2 e 3.3, estando em boa concordância com os valores da literatura [53,87-92], resumidos na tabela 3.4.

Tabela 3.2 Entalpia de reacção de THAM com HCl 0,1M, calorímetro LKB.

m/g	10^3. n/mol	10^3. $\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,30821	2,5442	6,8112	11095	-29,703
0,29539	2,4384	6,5389	11090	-29,739
0,30095	2,4832	6,6550	11095	-29,735
0,29839	2,4632	6,6024	11105	-29,766
0,30483	2,5163	6,7334	11090	-29,676

ΔH= -29,724±0,031 kJ. mol^{-1}

Tabela 3.3 Entalpia de reacção de THAM com HCl 0,1M, calorímetro " Dewar".

m/g	10^3. n/mol	ΔT/K	ϵ/JK^{-1}	ΔH/kJ. mol^{-1}
0, 34533	2, 8507	0, 1476	573, 47	-29, 693
0, 35243	2, 9093	0, 1500	576, 92	-29, 746
0, 35603	2, 9390	0, 1524	575, 93	-29, 864
0, 36505	3, 0135	0, 1537	581, 60	-29, 664
0, 35966	2, 9690	0, 1528	578, 31	-29, 763

$\Delta H = -29, 746 \pm 0, 069$ kJ. mol^{-1}

3.3.3 TRATAMENTO DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.3.3.1 Cálculo de ΔT_{ad}

A variação de temperatura (T_f-T_i) observada, durante uma experiência num calorímetro isoperibol, é devida, não só ao processo em estudo, mas também, se bem que em pequena escala, a outros factores (calor de agitação, trocas de calor com as "vizinhanças"), como anteriormente discutido (capítulo 2). Os

Tabela 3.4 Alguns valores da literatura para a entalpia da reacção de THAM com HCl 0,1 M.

$-\Delta H/kJ.mol^{-1}$	Ano	referência
29,723±0,021	1964	[87]
29,736±0,004	1965	[53]
29,744±0,006	1969	[88]
29,735±0,003	1970	[89]
29,765±0,004	1973	[90]
29,771±0,032	1977	[91]
29,773±0,008	1981	[92]

processos de cálculo de ΔT_{ad}, variação de temperatura devida, exclusivamente, ao processo foram já discutidos no capítulo 2 deste trabalho. Segundo Wadso[43], desde que as reacções em estudo sejam rápidas (tempo de reacção inferior a cinco minutos) é indiferente recorrer ao método de Regnault-Pfaundler ou ao método de Dickinson. Este último método não é, no entanto, aconselhável, quando se trata de processos lentos. No presente trabalho, uma vez que todas as reacções são rápidas, utilizou-se, no cálculo, o método gráfico de Dickinson.

3. 3. 3. 2 Cálculo da entalpia de uma reacção

Os valores da variação de entalpia molar, associados aos processos estudados neste trabalho, foram calculados a partir da expressão:

$$\Delta H = \epsilon . \Delta T_{ad}/n \qquad (23)$$

em que:

ϵ ≡ valor da constante de calibração do calorímetro mais conteúdo, determinado para cada experiência;

ΔT_{ad} ≡ variação de temperatura corrigida;

n ≡ número de moles da espécie contida na ampola.

Para o calorímetro LKB, como $\Delta T \alpha \Delta R/R_m$, vem:

$$\epsilon' = R . I^2 . t/[\Delta R(cal)/R_m(cal)] \qquad (24)$$

e

$$\Delta H = \epsilon' . (\Delta R/R_m)/n \qquad (25)$$

Note-se, que por não se considerarem significativas, não foram feitas quaisquer correcções, para eventuais efeitos térmicos ocorridos aquando da fractura das ampolas. De facto, usaram-se ampolas de paredes extremamente finas, o que torna desprezável o calor de fractura das mesmas[43] (o que se verificou experimentalmente, partindo ampolas vazias nos dife-

rentes solventes usados). Dado o pequeno volume ($\approx 1 cm^3$) das ampolas, os efeitos térmicos devidos a fenómenos de condensação ou fuga dos vapores em equilíbrio com os líquidos nelas contidos são, também, pouco significativos[81, 93]. Uma outra fonte de erro, apontada por Sunner e Wadso[81, 82], é o pequeno efeito térmico devido a uma eventual diferença de calor de fricção do líquido calorimétrico com a ampola intacta ou partida, que se verificou, experimentalmente, não ser de considerar. O calor de agitação foi, assim, considerado constante ao longo das experiências.

CAPITULO 4

PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS.

4 PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS

4.1 PURIFICAÇÃO DE HIDROXIQUINOLINAS

A 8-hidroxiquinolina (HOx), a 2-metil-8-hidroxiquinolina (HOx-Me) e a 5-nitro-8-hidroxiquinolina (HOx-NO_2), obtidas comercialmente da Janssen Chimica, foram purificadas por sublimação, sob pressão reduzida (10^{-2} mmHg). Antes de se proceder a microanálise elementar[a] de C, H e N (tabela 4.2), determinaram-se os pontos de fusão[b] (tabela 4.1) e traçaram-se os respectivos espectros de infravermelho[c].

A 2-hidroxiquinolina (2HQ), a 4-metil-2-hidroxiquinolina (2HQ-4Me), a 4-hidroxiquinolina (4HQ) e a 2-metil-4-hidroxiquinolina (4HQ-2Me) foram, também, obtidas comercialmente da Janssen Chimica.

---

a) As análises elementares de C, H e N foram efectuadas no departamento de Química da Universidade de Manchester.

b) As temperaturas de fusão foram determinadas num aparelho Gallenkamp.

c) Todos os espectros de infravermelho foram traçados, em suspensão de nujol, num espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo 457, calibrado com poliestireno.

Tabela 4.1 - Temperaturas de sublimação e de fusão das hidroxiquinolinas.

composto	temp. de subl./K ($p \approx 10^{-2}$mmHg)	p.f./K	
		Exp.	[94]
HOx	338	348	348
HOX-Me	341	345	347
HOx-NO_2	383	452	453
4HQ	-	483	483
4HQ-2Me	-	404	405
2HQ	408	472	473
2HQ-4Me	415	517	518

Tabela 4.2 - Resultados das análises elementares para os ligandos.

ligando	valores calculados			valores experimentais		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
HOx	74,5	4,9	9,7	74,7	4,9	9,7
HOx-Me	75,5	5,7	8,8	75,6	5,6	8,7
HOx-NO_2	56,9	3,2	14,7	57,1	3,2	14,7

As 2-hidroxiquinolinas foram purificadas por sublimações sucessivas, a pressão reduzida (10^{-2} mm Hg), até se obter bons resultados nas recolhas do CO_2 formado nas combustões (ver tabela 5.1).

Tentou-se purificar as 4-hidroxiquinolinas por sublimações sucessivas, a pressão reduzida, sem qualquer sucesso. Finalmente, conseguiu-se, após recristalizações de água (três vezes consecutivas) e secagem, sob vazio (10^{-2} mm Hg), obter os compostos em elevado grau de pureza; o qual foi verificado por ressonância magnética nuclear*, pelas temperaturas de fusão (tabela 4.1) e pela análise quantitativa do CO_2 formado, aquando das respectivas combustões (ver tabela 5.1).

As hidroxiquinolinas purificadas foram guardadas em exsicador, sobre gel de sílica.

4.2 PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS COMPLEXOS METÁLICOS

4.2.1 COMPLEXOS METÁLICOS DA 8-HIDROXIQUINOLINA [M(Ox)$_2$]

Na preparação dos bis(8-hidroxiquinolinatos) de Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II) usou-se um método des

---

* Os espectros de protão foram traçados num espectrómetro de ressonância magnética nuclear, Bruker AC 200, que opera a uma frequência de 200 MHz.

crito na literatura[18,95]. Assim, 8-Hidroxiquinolina (≈21 mmol), obtida comercialmente e sem qualquer purificação prévia, foi solubilizada em 100 cm^3 de uma solução aquosa de ácido acético 2 $mol.dm^{-3}$, a cerca de 353 K (na preparação de $[Pb(Ox)_2]$ o ligando foi solubilizado em etanol à ebulição). Adicionou-se, a esta, uma outra solução aquosa (10 cm^3) de cerca de 7 mmol do sal metálico conveniente (tabela 4.3), e, de seguida, mantendo a agitação e a temperatura da mistura a cerca de 353 K, procedeu-se à precipitação dos compostos por adição, gota a gota, de uma solução aquosa de NH_3 a 25% (o complexo de Cu(II) foi obtido sem adição desta base). A mistura final ficou, em agitação, a 353 K, durante cerca de meia hora. Seguidamente, recolheu-se o precipitado e lavou-se, sucessivamente, com várias porções de água à temperatura de ebulição, durante 5-10 minutos, e, por fim, com etanol quente para eliminação do excesso de ligando. O precipitado foi seco em estufa, a cerca de 413 K, durante 24 horas, e, finalmente, guardado em exsicador sobre gel de sílica. Espectros de infravermelho* foram traçados para confirmação de ausência de água. Procedeu-se ao doseamento do ligando nos complexos por bromometria[96], testando-se, ainda, a pure

---

* Todos os espectros de infravermelho foram traçados, em suspensão de nujol, num espectrómetro Perkin Elmer, modelo 457, calibrado com poliestireno.

Tabela 4.3 - Complexos metálicos, propriedades físicas e sais usados na sua preparação.

complexo	cor	p. f. /K	sal usado na preparação
$[Mn(Ox)_2]$	esverdeado	>563	$Mn(NO_3)_2.2H_2O$ (p. a. Merck)
$[Co(Ox)_2]$	amarelo-acastanhado	>563	$Co(NO_3)_2.6H_2O$ (p. a. Merck)
$[Ni(Ox)_2]$	verde-amarelado	>563	$NiCl_2.6H_2O$ (puro M&B)
$[Cu(Ox)_2]$	verde	>563	$CuSO_4.5H_2O$ (puro M&B)
$[Zn(Ox)_2]$	amarelo	>563	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$ (analar BDH)
$[Pb(Ox)_2]$	amarelo	>563	$Pb(NO_3)_2$ (p. a. Merck)
$[Mg(Ox\text{-}Me)_2]$	amarelo	>473	$MgSO_4$ (puro BDH)
$[Ca(Ox\text{-}Me)_2]$	creme	>473	$CaCO_3$ (puro BDH)
$[Sr(Ox\text{-}Me)_2]$	verde claro	d-423	$Sr(NO_3)_2$ (puro M&B)
$[Mn(Ox\text{-}Me)_2]$	amarelo-esverdeado	>582	$MnCl_2.4H_2O$ (p. a. Riedel)
$[Co(Ox\text{-}Me)_2]$	amarelo	d-553	$CoSO_4.7H_2O$ (analar BDH)
$[Ni(Ox\text{-}Me)_2]$	amarelo-esverdeado	>448	$NiCl_2.6H_2O$ (puro M&B)
$[Cu(Ox\text{-}Me)_2]$	verde musgo	490	$CuSO_4.5H_2O$ (puro M&B)
$[Zn(Ox\text{-}Me)_2]$	amarelo	d-548	$ZnSo_4.7H_2O$ (puro M&B)

Tabela 4.3 - Complexos metálicos, propriedades físicas e sais usados na sua preparação (cont.).

complexo	cor	p. f. /K	sal usado na preparação
$[Cd(Ox\text{-}Me)_2]$	amarelo	>473	$Cd(NO_3)_2.4H_2O$ (p. a. Merck)
$[Pb(Ox\text{-}Me)_2]$	amarelo	>473	$Pb(NO_3)_2$ (p. a. Merck)
$[Mn(Ox\text{-}NO_2)_2]$	amarelo-acastanhado	>563	$MnSO_4.H_2O$ (p. a. Riedel)
$[Co(Ox\text{-}NO_2)_2]$	acastanhado	>563	$Co(NO_3)_2.6H_2O$ (p. a. Merck)
$[Ni(Ox\text{-}NO_2)_2]$	laranja-tijolo	>553	$NiCl_2.6H_2O$ (puro M&B)
$[Cu(ox\text{-}NO_2)_2]$	amarelo-esverdeado	>553	$CuSO_4.5H_2O$ (puro M&B)
$[Zn(Ox\text{-}NO_2)_2]$	amarelo	>563	$ZnSO_4.7H_2O$ (puro M&B)
$[Cd(Ox\text{-}NO_2)_2]$	alaranjado	>523	$Cd(NO_3)_2.4H^2O$ (p. a. Merck)
$[Pb(Ox\text{-}NO_2)_2]$	laranja	>563	$Pb(NO_3)_2$ (p. a. Merck)

d ≡ decomposição.

za dos compostos por microanálise elementar de C,H e N* (tabela 4.4).

4.2.2 COMPLEXOS METALICOS DA 2-METIL-8-HIDROXIQUINOLINA [M(Ox-Me)$_2$]

Os quelatos metálicos da 2-metil-8-hidroxiquinolina foram preparados com base num método descrito, por Borrel e Paris[18], para a preparação de [M(Ox)$_2$] .

Assim, no caso dos bis(2-metil-8-hidroxiquinolinatos) de Co(II), Cu(II) e Zn(II), um excesso de 10% de ligando, em cerca de 100 cm^3 de uma solução aquosa de HCl 0,2 mol dm^{-3}, foi adicionado a uma solução aquosa (10 cm^3), contendo cerca de 8 mmol do respectivo sal metálico (tabela 4.3); a solução resultante foi aquecida a cerca de 353 K, e uma solução de NaOH 1 mol.dm^{-3} foi adicionada, gota a gota, até ocorrência de precipitação, tendo-se, seguidamente, tamponado a solução, a pH 7, com solução aquosa de acetato de amónio a 15%. A mistura final foi mantida a cerca de 353 K, durante meia hora, após ter estado em ebulição 2 minutos. O precipitado recolhido foi lavado várias vezes em etanol em ebulição, durante 5 a 10 minutos, e, por fim, seco em estufa a 413 K.

---

* As análises elementares de C, H e N foram efectuadas no departamento de Química da Universidade de Manchester.

Tabela 4.4 Resultados das análises elementares para os complexos metálicos.

complexo	valores calculados			valores experimentais		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
$[Mn(Ox)_2]$	63,0	3,5	8,2	61,8	3,4	8,1
$[Co(Ox)_2]$	62,3	3,5	8,1	61,5	3,4	8,0
$[Ni(Ox)_2]$	62,3	3,5	8,1	62,6	3,5	8,0
$[Cu(Ox)_2]$	61,4	3,4	8,0	61,6	3,4	8,0
$[Zn(Ox)_2]$	61,1	3,4	7,9	60,9	3,3	7,8
$[Pb(Ox)_2]$	43,6	2,4	5,6	43,5	2,4	5,5
$[Mg(Ox\text{-}Me)_2]$	70,5	4,7	8,2	70,1	4,8	8,3
$[Ca(Ox\text{-}Me)_2]$	67,4	4,5	7,9	66,5	4,5	7,8
$[Sr(Ox\text{-}Me)_2]$	59,5	4,0	6,9	58,1	3,9	6,8
$[Mn(Ox\text{-}Me)_2]$	64,7	4,3	7,5	64,2	4,3	7,3
$[Co(Ox\text{-}Me)_2]$	64,0	4,3	7,5	63,2	4,2	7,3
$[Ni(Ox\text{-}Me)_2]$	64,0	4,3	7,5	62,5	4,2	7,2
$[Cu(Ox\text{-}Me)_2]$	63,2	4,2	7,4	63,1	4,2	7,3
$[Zn(Ox\text{-}Me)_2]$	62,9	4,2	7,3	62,1	4,4	7,2
$[Cd(Ox\text{-}Me)_2]$	56,0	3,8	6,5	55,0	3,6	6,4
$[Pb(Ox\text{-}Me)_2]$	45,9	3,0	5,4	46,1	3,0	5,4
$[Mn(Ox\text{-}NO_2)_2]$	49,9	2,3	12,9	49,5	2,2	12,5
$[Co(Ox\text{-}NO_2)_2]$	49,4	2,3	12,8	48,9	2,5	12,9
$[Ni(Ox\text{-}NO_2)_2]$	49,5	2,3	12,8	49,0	2,1	12,9
$[Cu(Ox\text{-}NO_2)_2]$	48,9	2,3	12,7	49,2	2,3	12,6
$[Zn(Ox\text{-}NO_2)_2]$	48,7	2,3	12,6	47,8	2,3	12,6
$[Cd(Ox\text{-}NO_2)_2]$	44,1	2,0	11,4	44,1	1,9	11,3
$[Pb(Ox\text{-}NO_2)_2]$	36,9	1,7	9,6	37,2	1,4	9,7

Na preparação dos complexos [Mn(Ox-Me)$_2$] e [Cd(Ox-Me)$_2$] utilizou-se um excesso de ligando de cerca de 50%, sendo o método de preparação, em tudo o resto, idêntico ao anteriormente descrito. Para os complexos de Pb(II) e dos metais alcalino-terrosos, usou-se, igualmente, um excesso de ligando de 50%, mas a base usada foi uma solução aquosa de NH_3 a 25%[2]. Tentou-se por várias vezes, sem êxito, obter o complexo de Ba(II) num grau de pureza aceitável.

Confirmou-se, por espectroscopia de infravermelho, a ausência de água nos complexos cristalinos preparados. Hidrolisaram-se os quelatos em ácido clorídrico 2 mol.dm^{-3} e procedeu-se à análise quantitativa de ligando, por titulação com solução aquosa padrão de bromato de potássio[96] (verificação de que a composição dos complexos era, sensivelmente, a desejada), antes de se efectuar a microanálise elementar de C, H e N* (tabela 4.4).

Os complexos foram guardados em exsicador sobre gel de sílica.

---

* As análises elementares de C, H e N foram efectuadas no departamento de Química da Universidade de Manchester.

4.2.3 COMPLEXOS METALICOS DA 5-NITRO-8-HIDROXIQUINOLINA [$M(Ox\text{-}NO_2)_2$]

Na preparação dos complexos cristalinos da 5-nitro-8-hidroxiquinolina com Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II), usou-se um método geral, baseado nos anteriormente descritos. Um excesso de 20% de ligando (50% de excesso no caso da preparação do complexo de zinco) foi solubilizado, a quente (≈ 353 K), em 150 cm^3 de uma mistura (1:1 em volume) de acetona e ácido sulfúrico 0.2 $mol.dm^{-3}$; é de referir que na preparação de [$Pb(Ox\text{-}NO_2)_2$] o solvente usado foi acetona pura e, na preparação dos complexos de Co(II) e Zn(II), o ligando foi solubilizado em etanol à temperatura de ebulição. De seguida, 7 mmol dos sais metálicos convenientes (tabela 4.3) foram solubilizados em 10 cm^3 de água e a solução obtida adicionada à de ligando. Em todas as preparações, à excepção da conducente ao complexo de Zn(II), foi adicionada, gota a gota, uma solução de NH_3 a 25%, até pH conveniente à precipitação. A mistura permaneceu a 353 K, durante 30 minutos. O precipitado recolhido foi lavado, sucessivamente, com diversas porções de acetona à temperatura de ebulição, durante cerca de 10 minutos, e, por fim, lavado em acetona fria para remoção de excesso de ligando. Os complexos foram secos em estufa, a 413 K.

Efectuaram-se espectros de infravermelho (espectrofotómetro Perkin Elmer), para verificar a ausência de água nos

complexos preparados e testou-se o seu grau de pureza por microanálise elementar de C,H e N* (tabela 4.4).

4.3 PREPARAÇÃO DOS SOLVENTES CALORIMETRICOS

Purificou-se 1-4 dioxano de acordo com o método descrito na literatura[97]. Assim, 1,4 dioxano puro da BDH foi seco sobre pastilhas de hidróxido de potássio, durante 24 horas, refluxado com sódio metálico, em atmosfera inerte, durante 12 horas, e destilado sob corrente de azoto, tendo-se recolhido a fracção de ponto de ebulição 374-375 K. O dioxano foi, seguidamente, passado por uma coluna cromatográfica de alumina, em atmosfera de azoto, e guardado sobre pastilhas de hidróxido de potássio num frasco escuro, previamente desarejado com azoto.

Uma solução aquosa de ácido nítrico 2,000 $mol.dm^{-3}$ foi preparada, por diluição em água desionizada e destilada de uma ampola titrisol Merck.

A solução calorimétrica dioxano/HNO_3 2 $mol.dm^{-3}$ foi obtida por mistura de três partes volúmicas de dioxano para uma parte da solução de ácido.

---

* As análises elementares de C, H e N foram efectuadas no departamento de Química da Universidade de Manchester.

Soluções de ácido clorídrico, sensivelmente 4,2 e 5,0 $mol.dm^{-3}$, bem como as soluções de ácido sulfúrico, aproximadamente 3,7 e 9,4 $mol.dm^{-3}$, usadas como solventes calorimétricos, foram preparadas a partir dos respectivos ácidos concentrados, p.a. Merck, por diluição com água desionizada e destilada; as respectivas concentrações foram determinadas por volumetria ácido-base[98], com bórax previamente condicionado, tendo-se obtido os seguintes resultados[94]:

HCl (4,210±0,002) $mol.dm^{-3}$ ≡ $HCl.12,07H_2O$;

HCl (4,205±0,003) $mol.dm^{-3}$ ≡ $HCl.12,09H_2O$;

HCl (4,991±0,002) $mol.dm^{-3}$ ≡ $HCl.10,01H_2O$;

H_2SO_4 (3,735±0,003) $mol.dm^{-3}$ ≡ $H_2SO_4.12,68H_2O$;

H_2SO_4 (3,753±0,003) $mol.dm^{-3}$ ≡ $H_2SO_4.12,61H_2O$;

H_2SO_4 (9,40±0,01) $mol.dm^{-3}$ ≡ $H_2SO_4.3,47H_2O$.

A solução de ácido nítrico (1,072±0,001)$mol.dm^{-3}$, que corresponde à composição $HNO_3.50,07H_2O$[94], usada nas determinações calorimétricas, foi obtida por diluição de ácido nítrico concentrado BDH puro com água desionizada e destilada; o título da solução foi determinado, por volumetria ácido base com bórax[98]. A partir de uma solução titrisol Merck preparou-se, por diluição com água desionizada e destilada, uma solução de HNO_3 1.000 $mol.dm^{-3}$, a que corresponde a composição $HNO_3.53,79H_2O$[94].

4.4 PREPARAÇAO DE PADRÖES CALORIMETRICOS

Tris-hidroximetilaminometano (THAM),"Aristar" BDH com pureza superior a 99,9%, usado como padrão em calorimetria de solução-reacção,foi seco em vácuo sobre óxido de fósforo (V).

Naftaleno, BDH 99%, usado como padrão calorimétrico no microcalorímetro Calvet, foi purificado por sublimações sucessivas.

Acido benzóico, BDH-Thermochemical Standard, foi utilizado, como padrão calorimétrico em combustão, sem qualquer tratamento prévio.

4.5 PREPARAÇAO DE OUTROS REAGENTES CALORIMETRICOS

A água usada, quer na preparação das soluções aquosas quer nas determinações calorimétricas, foi previamente destilada e desionizada.

Soluções padrão de

H_2SO_4 1,000 $mol.dm^{-3} \equiv (H_2SO_4.53.44H_2O)$[94] e

HNO_3 1,000 $mol.dm^{-3} \equiv (HNO_3.53,79\ H_2O)$[94],

foram preparadas por diluiçao aquosa de ampolas titrisol Merck.

n-Hexadecano (Aldrich gold label), utilizado como auxiliar de combustão, foi seco em vácuo (10^{-2} mmHg), a cerca de 353 K, e guardado em atmosfera de azoto.

Sais hidratados dos metais, cujos complexos se pretendiam estudar por calorimetria de solução reacção, foram secos em exsicador, sobre gel de sílica e pentóxido de fósforo (V), até que, por análises sucessivas do ião metálico com EDTA [99] ou do ião cloreto (método de Mohr[98]), no caso do sal de estrôncio, se chegou ao número de moléculas de água de cristalização estequiometricamente conveniente - tabela 4.5.

Tabela 2.5 - Sais cristalinos usados em calorimetria*.

sal	marca	sal	marca
$MgCl_2.4,OOH_2O$	Merck	$CuSO_4.5,OOH_2O$	M&B
$CaCl_2.2,OOH_2O$	Merck	$ZnSO_4.6,OOH_2O$	Merck
$SrCl_2.6,OOH_2O$	Merck	$ZnSO_4.7,OOH_2O$	Merck
$MnCl_2.4,OOH_2O$	Riedel	$Cd(NO_3)_2.2,OOH_2O$	Merck
$CoSO_4.6,OOH_2O$	BDH	$Pb(NO_3)_2$	Merck
$NiCl_2.6,OOH_2O$	M&B		

* Pureza analar.

CAPITULO 5

CALORIMETRIA, RESULTADOS EXPERIMENTAIS.

5 CALORIMETRIA, RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE HIDROXIQUINOLINAS NO ESTADO CRISTALINO

As entalpias molares de formação padrão das hidroxiquinolinas, estudadas no presente trabalho, foram determinadas por calorimetria de combustão em bomba estática.

As hidroxiquinolinas foram queimadas sob a forma de pastilha. No estudo calorimétrico da 5-nitro-8-hidroxiquinolina, utilizou-se n-hexadecano como auxiliar de combustão.

Os valores das energias de combustão, obtidos neste trabalho, são calculados com base na quantidade de composto queimada, a qual é determinada pela análise quantitativa do dióxido de carbono nos gases de combustão (ver capítulo 3). Nas experiências em que a recolha de CO_2 não foi tecnicamente bem sucedida, calculou-se a massa de composto queimado corrigindo a massa inicial de amostra para a média das recolhas bem sucedidas.

A tabela 5.1 regista os valores médios para a razão de massas de CO_2 observada e esperada, em cada composto estudado. Estes valores são, como é esperado e desejado, muito próximos da unidade.

Tabela 5.1 - Compostos orgânicos estudados por calorimetria de combustão

composto	massa de CO_2 observada / massa de CO_2 calculada
8-hidroxiquinolina	1,0001±0,0002
2-metil-8-hidroxiquinolina	0,9999±0,0005
5-nitro-8-hidroxiquinolina	1,0000±0,0003
4-hidroxiquinolina	1,0000±0,0005
2-metil-4-hidroxiquinolina	0,9994±0,0004
2-hidroxiquinolina	1,0000±0,0005
4-metil-2-hidroxiquinolina	1,0000±0,0005

Os resultados das experiências de combustão, efectuadas para os diferentes compostos, encontram-se resumidos nas tabelas 5.2 a 5.8, onde $\Delta m(H_2O)$ é o desvio da massa da água adicionada ao calorímetro em cada experiência relativamente ao valor de referência 3119,6 g e todos os outros símbolos têm o significado já mencionado no capítulo 3 desta dissertação. Para cada composto apresenta-se, na respectiva tabela, o valor médio da energia de combustão padrão específica e o correspondente desvio padrão da média.

Tabela 5.2 - Energia de combustão de 8-hidroxiquinolina

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6	7
$m(CO_2, total)/g$	1,79485	1,86987	1,65420	-	-	-	-
m_a(composto)/g	0,65453	0,68222	0,60324	0,64236	0,66592	0,62205	0,58560
m`(algodão)/g	0,00549	0,00516	0,00506	0,00453	0,00528	0,00539	0,00445
ΔT_{ad} /K	1,2711	1,3246	1,1718	1,2465	1,2920	1,2083	1,1360
ε_i /JK^{-1}	14,9	15,0	14,9	14,9	14,9	14,9	14,8
ε_f /JK^{-1}	15,4	15,4	15,3	15,4	15,4	15,3	15,2
Δm (H_2O) /g	-0,2	0,3	0,1	0,2	0,0	0,0	-0,1
$-\Delta U$ (P.B.I.) /J	20232,4	21086,6	18653,1	19843,4	20565,7	19232,9	18081,7
$-\Delta U$ (HNO_3) /J	33,0	36,6	32,3	30,9	35,9	32,5	29,1
$-\Delta U$ (ignição) /J	1,2	1,2	1,2	1,0	1,2	1,2	1,2
$-\Delta U$ (carbono) /J	-	-	-	-	19,8	-	13,2
$-\Delta U_\Sigma$ /J	14,2	14,9	13,0	13,9	14,5	13,5	12,6
$-\Delta U$(algodão) /J	89,2	83,8	82,2	73,6	85,8	87,5	72,3
$-\Delta U_c$ /M(composto) /J g^{-1}	30701,1	30708,7	30708,2	30705,5	30706,5	30702,0	30703,0

$$\Delta u^\circ_c = -30705,0 \pm 1,1 \text{ J g}^{-1}$$

Tabela 5.3 - Energia de combustão de 2-metil-8-hidroxiquinolina

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6	7	8
$m(CO_2, total)/g$	-	-	-	-	-	2,02391	1,90901	1,98191
m_a (composto) /g	0,81637	0,90770	0,92668	0,84946	0,69642	0,72936	0,68838	0,71423
m` (algodão) /g	0,00320	0,00361	0,00395	0,00350	0,00437	0,00462	0,00386	0,00452
ΔT_{ad} /K	1,6477	1,8321	1,8709	1,7140	1,4069	1,4739	1,3895	1,4425
ε_i /JK^{-1}	14,8	14,9	14,9	14,8	14,7	14,7	14,6	14,7
ε_f /JK^{-1}	15,6	15,7	15,7	15,6	15,2	15,3	15,2	15,3
Δm (H_2O) /g	-0,3	0,3	0,1	-0,3	0,1	0,4	-0,1	0,0
$-\Delta U$ (P.B.I.) /J	26210,6	29148,7	29763,6	27266,0	22382,8	23450,5	22104,0	22948,4
$-\Delta U$ (HNO_3) /J	38,6	46,8	50,7	43,8	39,7	40,3	37,8	39,8
$-\Delta U$ (ignição) /J	0,7	0,8	0,6	1,2	0,6	1,1	0,7	0,8
$-\Delta U$ (carbono) /J	0,0	0,0	6,6	0,0	6,6	0,0	3,3	0,0
$-\Delta U_\Sigma$ /J	17,5	19,7	20,2	18,3	14,7	15,4	14,5	15,1
$-\Delta U$(algodão) /J	52,0	58,6	64,2	56,8	71,0	75,0	62,7	73,4
$-\Delta U_c$ /M(composto) /J g^{-1}	31973,0	31974,0	31979,2	31956,7	31968,4	31971,5	31946,9	31949,5

$$\Delta u^\circ_c = -31964,9 \pm 4,3 \text{ J g}^{-1}$$

Tabela 5.4 - Energia de combustão de 5-nitro-8-hidroxiquinolina

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5
$m(CO_2, total)/g$	1,55594	1,59377	1,70377	-	-
m_a(composto)/g	0,58275	o,59977	0,60328	0,62921	0,65444
m`(algodão)/g	0,00464	0,00466	0,00509	0,00407	0,00499
m``(óleo)/g	0,10743	0,10835	0,14116	0,10266	0,10072
ΔT_{ad} /K	1,1522	1,1780	1,2811	1,2038	1,2339
ε_i /JK^{-1}	15,0	15,1	15,1	15,1	15,1
ε_f /JK^{-1}	15,4	15,5	15,6	15,4	15,5
Δm (H_2O) /g	-0,2	0,4	0,3	0,0	-0,4
$-\Delta U$ (P.B.I.) /J	18334,0	18754,2	20394,4	19162,3	19639,3
$-\Delta U$ (óleo) /J	5065,6	5109,0	6655,7	4840,4	4748,8
$-\Delta U$ (HNO_3) /J	41,0	39,5	43,1	45,9	42,6
$-\Delta U$ (ignição) /J	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2
$-\Delta U$ (carbono) /J	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$-\Delta U_\Sigma$ /J	13,4	13,8	14,3	14,3	14,9
$-\Delta U$(algodão) /J	75,4	75,7	82,7	80,7	81,0
$-\Delta U_c$ /M(composto) /J g^{-1}	22544,0	22533,6	22539,1	22535,9	22539,6

$$\Delta u^{\circ}_{c} = -22538,4 \pm 1,9 \text{ J g}^{-1}$$

Tabela 5.5- Energia de combustão de 4-hidroxiquinolina

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6	7	8
$m(CO_2, total)/g$	-	-	1,57810	1,73229	-	-	-	1,88895
m_a(composto)/g	0,66023	0,66774	0,57585	0,63216	0,66790	0,61422	0,57932	0,69054
m`(algodão)/g	0,00490	0,00440	0,00422	0,00455	0,00402	0,00498	0,00399	0,00450
ΔT_{ad} /K	1,2738	1,2860	1,1109	1,2173	1,2856	1,1848	1,1162	1,3304
ε_i /JK^{-1}	15,0	15,0	14,9	15,4	15,5	14,9	15,4	15,5
ε_f /JK^{-1}	15,3	15,4	15,2	16,0	16,0	15,2	15,8	15,9
Δm (H_2O) /g	0,0	0,1	0,4	0,6	0,0	-0,2	-0,1	0,0
$-\Delta U$ (P.B.I.) /J	20271,6	20466,2	17680,4	19370,1	20460,2	18853,2	17763,0	21173,3
$-\Delta U$ (HNO_3) /J	40,1	41,5	39,3	18,2	22,6	38,6	21,3	39,5
$-\Delta U$ (ignição) /J	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,0
$-\Delta U$ (carbono) /J	0,0	25,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,1
$-\Delta U_\Sigma$ /J	14,3	14,5	12,3	13,7	14,6	13,2	12,5	15,0
$-\Delta U$(algodão) /J	79,6	71,5	68,5	73,9	65,3	81,0	64,8	73,1
$-\Delta U_c$ /M(composto) /J g^{-1}	30499,1	30494,8	30492,5	30471,9	30478,4	30476,2	30489,5	30509,2

$$\Delta u^\circ_c = -30489,0 \pm 4,5 \text{ J g}^{-1}$$

. **Tabela 5.6 - Energia de combustão de 2-metil-4-hidroxiquinolina**

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2, total)$ /g	1,63668	1,42903	1,27726	1,69617	1,78239	1,72470
m_a (composto) /g	0,58954	0,51422	0,45961	0,61169	0,64242	0,62125
m` (algodão) /g	0,00421	0,00457	0,00408	0,00403	0,00435	0,00442
ΔT_{ad} /K	1,1828	1,0318	0,9237	1,2268	1,2905	1,2472
ε_i /JK^{-1}	15,4	15,3	15,3	15,4	15,5	15,5
ε_f /JK^{-1}	16,1	15,9	15,6	16,0	16,0	16,0
Δm (H_2O) /g	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
$-\Delta U$ (P.B.I.) /J	18825,5	16420,3	14700,6	19523,6	20537,4	19849,2
$-\Delta U$ (HNO_3) /J	15,8	16,7	27,1	26,1	39,5	35,8
$-\Delta U$ (ignição) /J	0,9	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2
$-\Delta U$ (carbono) /J	0,0	0,0	0,0	13,2	6,6	0,0
$-\Delta U_\Sigma$ /J	12,3	10,6	9,4	12,8	13,4	12,9
$-\Delta U$(algodão) /J	68,4	74,2	66,3	65,4	70,6	71,8
$-\Delta U_c$ /M(composto) /J g^{-1}	31767,3	31732,7	31758,9	31766,6	31785,0	31754,5

$$\Delta u^\circ_c = -31760,8 \pm 7,1 \text{ J g}^{-1}$$

Tabela 5.7 - Energia de combustão de 2-hidroxiquinolina

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$m(CO_2, total)/g$	-	-	-	1,90554	1,90405	1,68851	-	-	1,75686	1,77163	1,76343
m_a (composto)/g	0,68630	0,62567	0,66635	0,69579	0,69531	0,61655	0,64578	0,64833	0,64128	0,64708	0,64444
m` (algodão)/g	0,00381	0,00400	0,00413	0,00432	0,00420	0,00381	0,00394	0,00466	0,00435	0,00371	0,00400
ΔT_{ad} /K	1,3123	1,1963	1,2754	1,3316	1,3305	1,1781	1,2342	1,2401	1,2260	1,2384	1,2319
ε_i /JK^{-1}	15,5	15,4	15,5	15,5	15,5	15,4	15,4	15,4	15,4	15,5	15,5
ε_f /JK^{-1}	16,0	16,0	15,8	16,2	16,1	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Δm (H_2O) /g	0,0	0,0	-0,2	0,0	0,1	0,3	-0,1	-0,2	-0,1	0,2	-0,1
$-\Delta U$ (P.B.I.) /J	20885,0	19037,8	20296,1	21191,9	21174,8	18750,9	19640,6	19735,2	19510,2	19710,3	19604,5
$-\Delta U$ (HNO_3) /J	34,1	17,8	49,9	17,1	21,1	17,1	18,0	18,0	24,4	20,8	16,7
$-\Delta U$ (ignição) /J	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,9	1,2	1,2	1,2	1,1
$-\Delta U$ (carbono) /J	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,2
$-\Delta U_\Sigma$ /J	15,0	13,6	14,3	15,3	15,2	13,4	14,1	14,1	13,9	14,1	14,0
$-\Delta U$(algodão) /J	61,9	65,0	67,1	70,2	68,2	61,9	64,0	75,7	70,6	60,2	65,0
$-\Delta U_c$ /M(composto) /J g^{-1}	30267,8	30271,9	30259,8	30308,1	30301,7	30260,8	30263,6	30271,9	30252,2	30311,6	30291,3

$$\Delta u^\circ_c = -30278,2 \pm 6,4 \text{ J g}^{-1}$$

. **Tabela 5.8 - Energia de combustão de 4-metil-2-hidroxiquinolina**

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6	7
$m(CO_2, total)/g$	-	1,75438	1,86727	-	1,87511	-	1,78299
m_a (composto)/g	0,60478	0,63224	0,67316	0,64979	0,67587	0,70308	0,64241
m` (algodão)/g	0,00409	0,00398	0,00406	0,00366	0,00406	0,00454	0,00429
ΔT_{ad} /K	1,2053	1,2626	1,3430	1,2956	1,3484	1,4019	1,2821
ε_i /JK^{-1}	15,4	15,5	15,5	15,5	15,5	15,6	15,5
ε_f /JK^{-1}	16,2	16,1	16,1	16,2	16,3	16,3	16,2
Δm (H_2O) /g	0,0	-0,1	0,4	0,0	0,0	0,3	0,0
$-\Delta U$ (P.B.I.) /J	19181,5	20093,1	21375,6	20619,5	21459,4	22313,2	20404,0
$-\Delta U$ (HNO_3) /J	12,1	20,6	38,0	20,4	17,3	20,6	22,4
$-\Delta U$ (ignição) /J	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
$-\Delta U$ (carbono) /J	0,0	0,0	3,3	6,6	0,0	0,0	0,0
$-\Delta U_\Sigma$ /J	12,6	13,3	14,1	13,7	14,3	14,9	13,5
$-\Delta U$(algodão) /J	66,4	64,6	65,9	59,4	65,9	73,7	69,7
$-\Delta U_c$ /M(composto) /J g^{-1}	31563,9	31623,1	31581,9	31597,0	31604,7	31579,3	31595,4

$$\Delta u^\circ_c = -31592,2 \pm 7,3 \text{ J g}^{-1}$$

A partir dos valores das energias de combustão específicas dos compostos, calcularam-se os correspondentes valores das entalpias molares de combustão padrão, ΔH^{o}_{c}, e das entalpias molares de formação padrão no estado cristalino, $\Delta H^{o}_{f}(cr)$ (ver capítulo 3); na tabela 5.9 encontram-se registados todos estes valores, bem como as incertezas a eles associadas (dobro do desvio padrão da média).

Tabela 5.9 - Entalpias molares de combustão e de formação padrão de hidroxiquinolinas cristalinas.

composto	ΔH^{o}_{c}/kJ. mol^{-1}	$\Delta H^{o}_{f}(cr)$/kJ. mol^{-1}
HOx	-4459,0±0,9	-83,0±1,5
HOx-Me	-5091,5±1,6	-129,8±2,1
HOx-NO_2	-4283,4±1,1	-115,7±1,7
4HQ	-4427,7±1,6	-114,3±2,0
4HQ-2Me	-5059,0±2,4	-162,3±2,7
2HQ	-4397,1±2,0	-144,9±2,3
2HQ-4Me	-5032,2±2,5	-189,1±2,8

5.2 ENTALPIAS MOLARES DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO DE HIDROXIQUINOLINAS

As entalpias molares de sublimação padrão da 8-hidroxiquinolina e os seus derivados 2-metilo e 5-nitro foram determinadas, utilizando a técnica de sublimação, num microcalorímetro Calvet de altas temperaturas. Os resultados, obtidos nas diferentes experiências, encontram-se registados nas tabelas 5.10 a 5.12. O valor médio da entalpia de sublimação padrão de cada composto, a 298,15 K (ΔH^{o}_{sub}) e respectiva incerteza (dobro do desvio padrão da média) são, também, registados na tabela correspondente.

Tabela 5.10 Entalpia molar de sublimação padrão da 8-hidroxiquinolina, a 298,15 K.

m/mg	T/K	$\Delta H^{o}_{obs,T}$	$H^{o}_{T}-H^{o}_{298}$	ΔH^{o}_{sub}
		kJ. mol^{-1}	kJ. mol^{-1}	kJ. mol^{-1}
4, 333	348	99, 92	8, 70	91, 22
3, 500	348	97, 53	8, 70	88, 83
3, 419	350	96, 58	9, 08	87, 50
4, 108	350	98, 84	9, 08	89, 76
3, 342	350	96, 68	9, 08	87, 60

ΔH^{o}_{sub}= 89, 0 ± 1, 4 kJ. mol^{-1}

Tabela 5.11 Entalpia molar de sublimação padrão da 2-metil--8-hidroxiquinolina, a 298,15 K.

m/mg	T/K	$\Delta H^{o}_{obs,T}$	$H^{o}_{T}-H^{o}_{298}$	ΔH^{o}_{sub}
		kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
4,530	392	104,26	18,97	85,29
4,294	392	109,21	18,97	90,94
4,322	393	104,22	19,17	85,05
4,240	393	108,38	19,17	89,21
4,569	394	105,89	19,37	86,52
4,103	393	105,48	19,17	86,31

ΔH^{o}_{sub}=87,2 ± 1,9 kJ.mol^{-1}

Tabela 5.12 Entalpia molar de sublimação padrão da 5-nitro--8-hidroxiquinolina, a 298,15 K.

m/mg	T/K	$\Delta H^{\circ}_{obs,T}$	$H^{\circ}_{T}-H^{\circ}_{298}$	ΔH°_{sub}
		KJ. mol^{-1}	KJ. mol^{-1}	KJ. mol^{-1}
4,104	408	132,68	22,98	109,70
3,637	407	138,61	22,73	115,88
4,435	406	129,27	22,48	106,79
3,280	406	134,56	22,48	112,08
3,649	406	134,03	22,48	111,55

$\Delta H^{\circ}_{sub,298} = 111,2 \pm 3,0$ KJ. mol^{-1}

5.3 ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS CRISTALINOS

As entalpias molares de formação padrão dos complexos cristalinos, estudados neste trabalho, foram determinadas por calorimetria de solução-reacção de alta precisão.

A reacção termoquímica geral, usada na determinação das entalpias molares de formação padrão de complexos metálicos da 8-hidroxiquinolina e seus derivados, no estado cristalino, é traduzida por:

$$2HX.nH_2O(aq)+ML_2(cr) \xrightarrow{\Delta H_r} (2n-m)H_2O(l)+2HL(cr)+MX_2.mH_2O(cr)$$

onde HL ≡ HOx, HOx-Me ou HOx-NO_2

HX ≡ HCl, HNO_3 ou H_2SO_4

M ≡ ião metálico no estado de oxidação II

A variação molar de entalpia padrão, ΔH_r, foi determinada, indirectamente, por medição, a 298,15 K, ou cálculo a partir de valores da literatura[64,72], das variações molares das entalpias padrão de sucessivos processos de dissolução-reacção de quantidades estequiométricas dos reagentes e produtos em iguais quantidades de um solvente calorimétrico apropriado, de modo que a solução final, resultante da dissolução dos reagentes, fosse quimicamente idêntica à resultante da dissolução dos produtos. A equivalência termodinâmica das duas soluções, implica que ΔH_6 seja nulo (esquema 5.1), o que se verificou, experimentalmente, partindo uma ampola de

uma das soluções na outra.

Na generalidade das reacções estudadas, $2{,}5.10^{-4}$ mol de complexo foi a base de estequiometria usada.

Aplicando a lei de Hess ao ciclo termoquímico representado no esquema 5.1, obtem-se o valor de ΔH_r:

$$\Delta H_r = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 - (2n-m)\Delta H_3 - 2\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6$$

sendo o valor numérico de cada um destes parâmetros, ΔH_i ($i=1-5$), a média de pelo menos cinco determinações independentes, ao qual se atribui um incerteza igual ao dobro do desvio padrão da média.

Os valores das entalpias molares de formação padrão dos complexos cristalinos, ML_2, a 298,15 K, são, então, derivados dos valores de ΔH_r e dos valores conhecidos (tabela 5.13) das entalpias molares de formação padrão de todas as outras espécies intervenientes nas reacções termoquímicas correspondentes, ou seja,

$$\Delta H^\circ_f(ML_2, cr) = -\Delta H_r - 2H^\circ_f(HX \text{ em } nH_2O, aq) - m\Delta H^\circ_f(H_2O, l) + 2\Delta H^\circ_f(HL, cr) + \Delta H^\circ_f(MX_2 . mH_2O, cr)$$

Para cada reacção termoquímica, o solvente calorimétrico foi escolhido de acordo com critérios de solubilidade para o complexo metálico, o ligando e o sal metálico.

ESQUEMA 5.1

$$2HX.nH_2O(aq) + ML_2(cr) \xrightarrow{\Delta H_r} (2n-m)H_2O(l) + 2HL(cr) + HX.mH_2O(cr)$$

$\downarrow\Delta H_1$ $\downarrow\Delta H_2$ $\downarrow\Delta H_3$ $\downarrow\Delta H_4$ $\downarrow\Delta H_5$

SOLVENTE SOLVENTE

SOLUÇAO A_2 ——————————> SOLUÇAO B_3

$\Delta H_6 = 0$

$$\text{Solvente} + HX.nH_2O(aq) \xrightarrow{\Delta H_1} \text{Solução } A_1$$

$$\text{Solução } A_1 + ML_2(cr) \xrightarrow{\Delta H_2} \text{Solução } A_2$$

$$\text{Solvente} + H_2O(l) \xrightarrow{\Delta H_3} \text{Solução } B_1$$

$$\text{Solução } B_1 + HL(cr) \xrightarrow{\Delta H_4} \text{Solução } B_2$$

$$\text{Solução } B_2 + HX.mH_2O(cr) \xrightarrow{\Delta H_5} \text{Solução } B_3$$

HX ≡ HCl, HNO_3 ou H_2SO_4

HL ≡ HOx, HOx-Me ou HOx-NO_2

$$\Delta H_r = 2H_1 + \Delta H_2 - (2n-m)\Delta H_3 - 2\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Tabela 5.13 Entalpias molares de formação padrão, a 298,15 K

Composto	ΔH^{o}_{f}/KJ.mol^{-1}	Ref.
$H_2O(l)$	-285,830±0,042	[72]
HCl em 12,07$H_2O(aq)$	-162,200±0,01*	[64]
HCl em 12,09$H_2O(aq)$	-162,205±0,01*	[64]
HCl em 10,01$H_2O(aq)$	-161,320±0,01*	[64]
HNO_3 em 50,07$H_2O(aq)$	-206,85 ±0,47*	[64]
HNO_3 em 53,79$H_2O(aq)$	-206,85 ±0,47*	[64]
H_2SO_4 em 53,44$H_2O(aq)$	-886,845±0,30*	[64]
H_2SO_4 em 12,61$H_2O(aq)$	-882,437±0,30*	[64]
HOx(cr)	-83,0 ±1,5	este trabalho
HOx-Me(cr)	-129,8 ±2,1	este trabalho
HOx-NO_2(cr)	-115,7 ±1,7	este trabalho
$MgCl_2$.4,00H_2O(cr)	-1898,99 ±0,95	[64]
$CaCl_2$.2,00H_2O(cr)	-1402,9 ±0,7	[64]
$SrCl_2$.6,00H_2O(cr)	-2623,8 ±1,3	[64]
$MnCl_2$.4,00H_2O(cr)	-1687,4 ±0,8	[64]
$CoSO_4$.6,00H_2O(cr)	-2683,6 ±1,3	[64]
$NiCl_2$.6,00H_2O(cr)	-2103,17 ±1,05	[64]
$CuSO_4$.5,00H_2O(cr)	-2279,65 ±1,14	[64]
$ZnSO_4$.6,00H_2O(cr)	-2777,46 ±1,39	[64]
$ZnSO_4$.7,00H_2O(cr)	-3077,75 ±1,54	[64]
$Cd(NO_3)_2$.4,00H_2O(cr)	-1648,96 ±0,82	[64]
$Pb(NO_3)_2$(cr)	-451,9 ±0,2	[64]

* Valores obtidos por interpolação gráfica.

5.3.1 BIS(2-METIL-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE COBRE, [Cu(Ox-Me)$_2$]

Utilizando ácido clorídrico 4,2 mol.dm^{-3} (HCl.12,07H$_2$O) como solvente calorimétrico, estudou-se, no calorímetro LKB, a 298,15 K, a reacção termoquímica traduzida por:

$$H_2SO_4.53,44H_2O(aq) + [Cu(Ox\text{-}Me)_2](cr) \longrightarrow 48,44H_2O(l) + 2HOx\text{-}Me(cr) + CuSO_4.5,00H_2O(cr)$$

Os valores das diferentes determinações experimentais encontram-se registados nas tabelas 5.14 a 5.18, conduzindo ao valor de

$$\Delta H_r = -46,42 \pm 0,50 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

A partir deste valor e dos valores das entalpias de formação padrão relevantes (tabela 5.13), calculou-se:

$$\Delta H^o_f\{[Cu(Ox\text{-}Me)_2], cr\} = -178,8 \pm 4,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.14 Entalpia de dissolução de $H_2SO_4.53,44H_2O$ em $HCl.12,07H_2O$.

m/g	10^4n/mol	$10^4\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,26301	2,4794	2,3601	9299,0	-8,8516
0,26690	2,5160	2,4327	9191,6	-8,8873
0,26411	2,4897	2,3506	9391,3	-8,8666
0,26331	2,4822	2,3475	9405,4	-8,8950
0,26630	2,5104	2,3523	9431,0	-8,8371

$$\Delta H_1 = -8,868 \pm 0,022 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.15 Entalpia de dissolução de [Cu(Ox-Me)$_2$] em HCl. 12,07H_2O, contendo H_2SO_4. 53,44H_2O.

m/g	10^4n/mol	$10^3\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/KJ. mol^{-1}
0,09427	2,4814	1,2796	9462,8	-48,797
0,09558	2,5159	1,3167	9424,6	-49,324
0,09460	2,4901	1,2679	9451,2	-48,123
0,09478	2,4948	1,2757	9437,1	-48,256
0,09425	2,4809	1,2774	9434,4	-48,577

ΔH_2 = -48,62±0,43 kJ. mol^{-1}

Tabela 5.16 Entalpia de dissolução de H_2O em HCl. 12,07H_2O.

m/g	10^2n/mol	$10^4\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/KJ. mol^{-1}
0,21674	1,2031	4,5879	9346,4	-0,35642
0,21986	1,2204	4,6738	9348,7	-0,35803
0,21943	1,2180	4,6618	9462,8	-0,36218
0,22025	1,2226	4,6142	9485,2	-0,35798
0,21903	1,2158	4,6106	9443,4	-0,35812

ΔH_3 = -0,3586±0,0019 kJ. mol-1

Tabela 5.17 Entalpia de dissolução de HOX-Me em HCl. 12,07H_2O, contendo H_2O.

m/g	10^4n/mol	$10^3\|\Delta R/R_m\|$	ε/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,07922	4,9764	1,0474	9465,2	-19,922
0,07972	5,0079	1,0636	9432,8	-20,034
0,07955	4,9972	1,0547	9465,2	-19,977
0,07908	4,9676	1,0534	9405,1	-19,944
0,07997	5,0236	1,0577	9398,6	-19,788

$\Delta H_4 = -19,93 \pm 0,08$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.18 Entalpia de dissolução de CuSO4. 5,00H2O em HCl. 12,07H_2O, contendo H_2O e HOX-Me.

m/g	10^4n/mol	$10^3\|\Delta R/R_m\|$	ε/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,06211	2,4875	1,2126	9442,8	+46,032
0,06307	2,5259	1,2295	9528,6	+46,381
0,06277	2,5139	1,2280	9424,8	+46,039
0,06212	2,4879	1,2323	9358,8	+46,356
0,06260	2,5071	1,2188	9459,0	+45,984

$\Delta H_5 = +46,16 \pm 0,17$ kJ. mol^{-1}

5.3.2 BIS(2-METIL-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE MANGANES, [Mn(Ox-Me)$_2$]

A reacção termoquímica traduzida por:

$$2HCl.12,07H_2O(aq) + [Mn(Ox\text{-}Me)_2](cr) \longrightarrow 20,14H_2O(l) + 2HOx\text{-}Me(cr) + MnCl_2.4,00H_2O(cr)$$

foi estudada, a 298,15 K, no calorímetro LKB, sendo o solvente calorimétrico $HCl.12,07H_2O$.

Dos valores experimentais resumidos nas tabelas 5.19 a 5.22 calculou-se o valor de

$$\Delta H_r = -61,17 \pm 0,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

que, por sua vez, conjuntamente com os valores relevantes da literatura (tabela 5.13), conduziu ao cálculo de

$$\Delta H^o_f[[Mn(Ox\text{-}Me)_2], cr] = -418,1 \pm 4,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.19 Entalpia de dissolução de [Mn(Ox-Me)$_2$] em $HCl.12,07H_2O$.

m/g	10^4n/mol	$10^4\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,09228	2,4853	2,5403	9515,5	-97,260
0,09252	2,4918	2,5673	9468,6	-97,555
0,09336	2,5144	2,5757	9475,7	-97,067
0,09261	2,4942	2,5607	9470,4	-97,229
0,09243	2,4894	2,5353	9474,4	-96,491

$$\Delta H_2 = -97,12 \pm 0,35 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.20 Entalpia de dissolução de H_2O em HCl. 12,07H_2O.

m/g	10^2n/mol	$10^4\|\Delta R/R_m\|$	ε/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,44033	2,4442	9,4435	9409,8	-0,36356
0,44204	2,4537	9,1303	9584,2	-0,35663
0,44179	2,4523	9,3696	9466,9	-0,36171

valor médio=-0,3606 kJ. mol^{-1},

concordante com o valor médio registado na tabela 5.16

ΔH_3=-0,3586±0,0019 kJ. mol^{-1}

Tabela 5.21 Entalpia de dissolução de HOx-Me em HCl. 12,07H_2O, contendo H_2O

m/g	10^4n/mol	$10^3\|\Delta R/R_m\|$	ε/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,07883	4,9519	1,0427	9531,6	-20,070
0,07937	4,9859	1,0301	9474,0	-19,574

valor médio=-19,82 kJ. mol^{-1},

concordante com o valor médio registado na tabela 5.17

ΔH_4=-19,93±0,08 kJ. mol^{-1}

Tabela 5.22 Entalpia de dissolução de $MnCl_2.4,00\ H_2O$ em $HCl.12,07H_2O$, contendo H_2O e HOx-Me.

m/g	$10^4 n/mol$	$10^4 \lvert \Delta R/R_m \rvert$	ϵ/J	$\Delta H/kJ.mol^{-1}$
0,04902	2,4770	3,0037	9378,0	+11,372
0,04986	2,5194	2,9440	9403,8	+10,989
0,04939	2,4957	2,9499	9353,1	+11,055
0,04993	2,5229	2,9917	9448,2	+11,204
0,04921	2,4866	3,0492	9052,6	+11,101

$\Delta H_5 = +11,14 \pm 0,13\ kJ.mol^{-1}$

5.3.3 BIS(2-METIL-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE COBALTO, $[Co(Ox\text{-}Me)_2]$

Do estudo calorimétrico (calorímetro LKB), a 298,15 K, da reacção termoquímica traduzida por:

$$H_2SO_4.53,44H_2O(aq) + [Co(Ox\text{-}Me)_2](cr) \longrightarrow 47,44H_2O(l) + 2HOx\text{-}Me(cr) + CoSO_4.6,00H_2O(cr)$$

obtiveram-se os valores registados nas tabelas 5.23 a 5.26. Com base nestes resultados e no valor de ΔH_1, registado na tabela 5.14, calculou-se o valor de

$$\Delta H_r = -85,10 \pm 0,37\ kJ.mol^{-1}$$

A partir do qual, usando os parâmetros termodinâmicos necessários (tabela 5.13), se deduziu o valor de

$$\Delta H^o_f\{[Co(HOx\text{-}Me)_2], cr\} = -256,3 \pm 4,4\ kJ.mol^{-1}$$

Tabela 5.23 Entalpia de dissolução de $[Co(Ox\text{-}Me)_2]$ em $HCl.12,07H_2O$, contendo $H_2SO_4.53,44H_2O$.

m/g	10^4n/mol	$10^3\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ε/J	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,09443	2,5162	2,6377	9437,8	-98,935
0,09398	2,5042	2,6231	9474,8	-99,247
0,09456	2,5197	2,6523	9437,2	-99,338
0,09423	2,5109	2,6397	9444,2	-99,287
0,09377	2,4986	2,6414	9442,8	-99,825

$\Delta H_2 = -99,33 \pm 0,29$ kJ.mol^{-1}

Tabela 5.24 Entalpia de dissolução de H_2O em $HCl.12,07H_2O$.

m/g	10^2n/mol	$10^4\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ε/J	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,21290	1,1818	4,4884	9470,7	-0,35970
0,21416	1,1888	4,5470	9286,7	-0,35521

valor médio = -0,3575 kJ.mol-1,

concordante com o valor médio registado na tabela 5.16

$\Delta H_3 = -0,3586 \pm 0,0019$ kJ.mol^{-1}

Tabela 5.25 Entalpia de dissolução de HOx-Me em HCl. 12,07H_2O, contendo H_2O

m/g	10^4n/mol	$10^3\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,08774	5,5117	1,1704	9412,2	-19,987
0,08196	5,1486	1,0975	9462,9	-20,172

valor médio=-20,08 kJ. mol^{-1},

concordante com o valor médio registado na tabela 5.17

ΔH_4=-19,93±0,08 kJ. mol^{-1}

Tabela 5.26 Entalpia de dissolução de CoSO4. 6,00 H^2O em HCl. 12,07H_2O, contendo H_2O e HOx-Me.

m/g	10^4n/mol	$10^3\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,06538	2,4852	8,9140	9401,7	+33,722
0,06561	2,4939	8,8994	9507,8	+33,928
0,06578	2,5004	8,9513	9415,7	+33,708
0,06534	2,4837	8,9021	9468,6	+33,937
0,06515	2,4764	8,8431	9415,9	+33,624

ΔH_5=+33,78±0,13 kJ. mol-1

5.3.4 BIS(2-METIL-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE NIQUEL, [Ni(Ox-Me)$_2$]

O valor da entalpia molar padrão, ΔH_r, da reacção traduzida por:

$$2HCl.12,07H_2O(aq) + [Ni(Ox\text{-}Me)_2](cr) \longrightarrow 18,14H_2O(l) + 2HOx\text{-}Me(cr) + NiCl_2.6,00H_2O(cr)$$

foi calculada a partir dos valores experimentais das entalpias molares de dissolução padrão, ΔH_i (1 a 5), em $HCl.12,07H_2O$. Utilizou-se o calorímetro LKB, estando os resultados das determinações, efectuadas a 298,15 K, resumidos nas tabelas 5.27 a 5.30. Deste valor calculado de

$$\Delta H_r = -84,27 \pm 0,91 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

obteve-se o valor de

$$\Delta H^o_f\{Ni(Ox\text{-}Me)_2], cr\} = -299,1 \pm 4,4 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Tabela 5.27 Entalpia de dissolução de [Ni(Ox-Me)$_2$] em $HCl.12,07H_2O$.

m/g	10^4n/mol	$10^3\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,09428	2,5137	2,9780	9457,4	-112,043
0,09331	2,4878	2,9414	9462,3	-111,876
0,09363	2,4963	2,9180	9450,4	-110,469
0,09448	2,5190	2,9750	9463,7	-111,769
0,09337	2,4894	2,8993	9439,2	-109,934

$$\Delta H_2 = -111,22 \pm 0,85 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.28 Entalpia de dissolução de H_2O em HCl. 12,07H_2O.

m/g	10^2n/mol	$10^4\|\Delta R/R_m\|$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,43289	2,4029	9,4066	9368,9	-0,36676
0,43351	2,4064	9,3974	9333,4	-0,36449
0,43245	2,4005	9,3517	9398,5	-0,36614

valor médio=-0,3658 kJ. mol^{-1},

concordante com o valor médio registado na tabela 5.16

ΔH_3=-0,3586±0,0019 kJ. mol^{-1}

Tabela 5.29 Entalpia de dissolução de HOx-Me em HCl. 12,07H_2O, contendo H_2O

m/g	10^4n/mol	$10^3\|\Delta R/R_m\|$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,07948	4,9928	1,0911	9443,5	-20,637
0,08001	5,0261	1,0666	9356,6	-19,856
0,07965	5,0035	1,0345	9369,3	-19,372

valor médio=-19,96 kJ. mol^{-1},

concordante com o valor médio registado na tabela 5.17

ΔH_4=-19,93±0,08 kJ. mol^{-1}

Tabela 5.30 Entalpia de dissolução de $NiCl_2.6,00\ H_2O$ em $HCl.12,07H_2O$, contendo H_2O e HOx-Me.

m/g	$10^4 n/mol$	$10^4 \lvert \Delta R/R_m \rvert$	ϵ/J	$\Delta H/kJ.mol^{-1}$
0,05935	2,4968	5,1613	9395,7	+19,422
0,05915	2,4884	5,2000	9355,2	+19,550
0,05957	2,5060	5,2421	9499,0	+19,870
0,05887	2,4766	5,0359	9418,8	+19,152
0,05943	2,5001	5,0632	9425,3	+19,088

$$\Delta H_5 = +19,42 \pm 0,28\ kJ.mol^{-1}$$

5.3.5 BIS(2-METIL-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE ZINCO, $[Zn(Ox\text{-}Me)_2]$

O estudo termoquímico de $[Zn(Ox\text{-}Me)_2]$ foi efectuado no calorímetro LKB, a 298,15 K, com base na reacção de hidrólise (solvente calorimétrico, $HCl.12,07H_2O$) traduzida por:

$$H_2SO_4.53,44H_2O(aq) + [Zn(Ox\text{-}Me)_2](cr) \rightarrow 46,44H_2O(l) + 2HOx\text{-}Me(cr) + ZnSO_4.7,00H_2O(cr)$$

Dos valores experimentais de ΔH_i (i=1 a 5), registados nas tabelas 5.14, 5.31, 5.16, 5.17 e 5.32, calculou-se o valor da entalpia molar padrão para a reacção em estudo:

$$\Delta H_r = -80,53 \pm 0,43\ kJ.mol^{-1}$$

Deste valor, e dos valores de ΔH^o_f das outras espécies envolvidas na reacção (tabela 5.13), obteve-se o valor de

$$\Delta H^o_f([Zn(Ox\text{-}Me)_2], cr) = 354,8 \pm 4,5\ kJ.mol^{-1}$$

Tabela 5.31 Entalpia de dissolução de $[Zn(Ox\text{-}Me)_2]$ em $HCl.\ 12,07H_2O$, contendo $H_2SO_4.\ 53,44H_2O$.

m/g	10^4n/mol	$10^3\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,09511	2,4915	2,0242	9453,2	-76,802
0,09607	2,5166	2,0463	9475,6	-77,048
0,09483	2,4842	1,9961	9517,6	-76,476
0,09598	2,5143	2,0220	9478,1	-76,223
0,09617	2,5193	2,0464	9457,2	-76,820

$\Delta H_2 = -76,67 \pm 0,29$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.32 Entalpia de dissolução de $ZnSO_4.\ 7,00\ H_2O$ em $HCl.\ 12,07H_2O$, contendo H_2O e HOx-Me.

m/g	10^4n/mol	$10^3\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,06753	2,5055	1,3679	9416,2	+51,409
0,06723	2,4943	1,3778	9408,7	+51,972
0,06772	2,5125	1,3866	9399,3	+51,873
0,06789	2,5188	1,3932	9439,4	+52,211
0,06760	2,5081	1,3824	9415,9	+51,898

$\Delta H_5 = +51,87 \pm 0,26$ kJ. mol^{-1}

5.3.6 BIS(2-METIL-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE CADMIO, [Cd(Ox-Me)$_2$]

O estudo da reacção termoquímica, traduzida por:

$$2HNO_3.50,07H_2O(aq)+[Cd(Ox\text{-}Me)_2](cr)\longrightarrow 96,14H_2O(l)+2HOx\text{-}Me(cr)+$$
$$+Cd(NO_3)_2.4,00H_2O(cr)$$

foi realizado, a 298,15 K, no calorímetro "Dewar", sendo o solvente calorimétrico usado, $HNO_3.50,07H_2O$.

A partir de medições experimentais, estimou-se o valor (0,00±0,01) kJ. mol^{-1} para a entalpia de dissolução de H_2O em $HNO_3.50,07H_2O$, valor que foi confirmado por cálculo baseado em resultados tabelados[64]. Conjuntamente, com os resultados experimentais, resumidos nas tabelas 5.33 a 5.35, permitiu o cálculo de:

$$\Delta H_r = -57,78 \pm 1,15 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Deste valor, e dos valores conhecidos (tabela 5.13) das entalpias de formação padrão das outras espécies intervenientes na reacção, obteve-se :

$$\Delta H^o_f\{[Cd(Ox\text{-}Me)_2],cr\} = -293,8 \pm 4,5 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Tabela 5.33 Entalpia de dissolução de [Cd(Ox-Me)$_2$] em HNO_3. 50,07H_2O.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J. K^{-1}	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,10716	2,4993	0,0268	568,84	-60,997
0,10721	2,5005	0,0275	558,31	-61,402
0,10644	2,4825	0,0271	562,35	-61,389
0,10644	2,4928	0,0269	571,68	-61,690
0,10718	2,4998	0,0269	565,93	-60,899

ΔH_2 = -61,28±0,29 kJ. mol^{-1}

Tabela 5.34 Entalpia de dissolução de HOx-Me em HNO_3. 50,07H_2O, contendo H_2O.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J. K^{-1}	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,07865	4,9406	0,0113	565,81	-12,941
0,07974	5,0091	0,0110	568,10	-12,475
0,07894	4,9589	0,0112	566,27	-12,790
0,07924	4,9777	0,0113	565,34	-12,834
0,07979	5,0122	0,0113	565,84	-12,757

ΔH_2 = -12,76±0,16 kJ. mol^{-1}

Tabela 5.35 Entalpia de dissolução de $Cd(NO_3)_2.4,00H_2O$ em $HNO_3.50,07H_2O$, contendo H_2O e HOx-Me.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J.K^{-1}	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,07688	2,4923	0,0101	555,85	+22,526
0,07666	2,4852	0,0095	573,48	+21,922
0,07682	2,4904	0,0094	561,43	+21,192
0,07731	2,5062	0,0100	561,01	+22,385
0,07753	2,5134	0,0099	561,01	+22,098

$\Delta H_5 = +22,02 \pm 0,47$ kJ.mol^{-1}

5.3.7 BIS(2-METIL-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE CHUMBO, $[Pb(Ox\text{-}Me)_2]$

Estudou-se no calorímetro "Dewar", a 298,15 K, usando como solvente $HNO_3.50,07H_2O$, a reacção química, traduzida por:

$$2HNO_3.50,07H_2O(aq) + [Pb(Ox\text{-}Me)_2](cr) \longrightarrow 100,14H_2O(l) + 2HOx\text{-}Me(cr) + Pb(NO_3)_2(cr)$$

Dos resultados experimentais, registados nas tabelas 5.34, 5.36 e 5.37 e, assumindo, como anteriormente (ver 5.3.6) o valor $(0,00 \pm 0,01)$kJ.mol^{-1}, para a entalpia de dissolução de H_2O no solvente calorimétrico, obteve-se:

$$\Delta H_r = -58,55 \pm 0,44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

de que se derivou:

$$\Delta H^o_f[[Pb(Ox\text{-}Me)_2], cr] = -239,2 \pm 4,3 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Tabela 5.36 Entalpia de dissolução de $[Pb(Ox\text{-}Me)_2]$ em HNO_3. 50,07H_2O.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J. K^{-1}	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,13088	2,4999	0,0267	562,13	-60,039
0,13172	2,5159	0,0262	577,02	-60,090
0,13164	2,5144	0,0267	569,67	-60,493
0,13092	2,5006	0,0263	574,98	-60,473
0,13001	2,4832	0,0270	556,15	-60,470

$\Delta H_2 = -60,31 \pm 0,20$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.37 Entalpia de dissolução de $Pb(NO_3)_2$ em HNO_3. 50,07H_2O, contendo H_2O e HOx-Me.

m/g	10^4n/mol	-ΔT/K	ε/J. K^{-1}	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,08293	2,5040	0,0105	573,80	+24,061
0,08242	2,4885	0,0105	568,10	+23,970
0,08204	2,4771	0,0102	572,45	+23,572
0,08297	2,5051	0,0104	567,60	+23,564
0,08306	2,5079	0,0104	569,50	+23,615

$\Delta H_5 = +23,76 \pm 0,21$ kJ. mol^{-1}

5.3.8 BIS(2-METIL-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE MAGNESIO, [Mg(Ox-Me)2]

Utilizando HCl.12,07H_2O como solvente calorimétrico, estudou-se, no calorímetro "Dewar", a reacção traduzida por:

$$2HCl.12,07H_2O(aq) + [Mg(Ox\text{-}Me)_2](cr) \longrightarrow 20,14H_2O(l) + 2HOx\text{-}Me(cr) + MgCl_2.4,00H_2O(cr)$$

O valor de ΔH_r foi calculado a partir dos resultados experimentais reunidos nas tabelas 5.38 a 5.40, considerando-se para ΔH_3 o valor registado na tabela 5.16,

$$\Delta H_r = -80,7 \pm 1,2 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Deste valor e dos parâmetros relevantes da tabela 5.13, derivou-se:

$$\Delta H^o_f[[Mg(Ox\text{-}Me)_2], cr] = -610,2 \pm 2,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.38 Entalpia de dissolução de [Mg(Ox-Me)2] em HCl.12,07H_2O.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J.K^{-1}	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,08537	2,5059	0,0751	498,15	-149,29
0,08453	2,4380	0,0744	499,37	-152,39
0,08496	2,4939	0,0747	506,18	-151,62
0,08481	2,4895	0,0748	499,09	-149,96
0,08519	2,5006	0,0752	497,37	-149,57

$$\Delta H_2 = -150,6 \pm 1,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.39 Entalpia de dissolução de HOx-Me em HCl. 12,07H_2O, contendo H_2O.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J. K^{-1}	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,07950	4,9940	0,0198	500,10	-19,828
0,07975	5,0097	0,0200	499,25	-19,931
0,07960	5,0003	0,0199	502,06	-19,981

valor médio=-19,91

concordante com o valor registado na tabela 5.17

ΔH_4=-19,93±0,08 kJ. mol^{-1}

Tabela 5.40 Entalpia de dissolução de $MgCl_2$. 4,00H_2O em HCl. 12,07H_2O, contendo H_2O e HOx-Me.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J. K^{-1}	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,04221	2,5233	0,0115	500,16	-22,795
0,04156	2,4845	0,0112	508,31	-22,914
0,04201	2,5114	0,0116	493,59	-22,799
0,04236	2,5323	0,0112	505,96	-22,378
0,04212	2,5180	0,0118	492,75	-23,092

ΔH_5=-22,80±0,24 kJ. mol^{-1}

5.3.9 BIS(2-METIL-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE CALCIO, [Ca(Ox-Me)$_2$]

Do estudo termoquímico, efectuado no calorímetro "Dewar", a 298,15 K, da reacção química descrita por:

$$2HCl.12,07H_2O(aq) + [Ca(Ox\text{-}Me)_2](cr) \longrightarrow 22,14H_2O(l) + 2HOx\text{-}Me(cr) + CaCl_2.2,00H_2O(cr)$$

sendo $HCl.12,07H_2O$ o solvente calorimétrico, obtiveram-se os valores registados nas tabelas 5.41 e 5.42. Destes valores e dos reunidos nas tabelas 5.16 e 5.17 deduziu-se

$$\Delta H_r = -52,31 \pm 1,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

que, por sua vez, conduziu (com os parâmetros termodinâmicos auxiliares da tabela 5.13) ao valor de:

$$\Delta H^o_f\{[Ca(Ox\text{-}Me)_2], cr\} = -714,1 \pm 4,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.41 Entalpia de dissolução de [Ca(Ox-Me)$_2$] em $HCl.12,07H_2O$.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J.K^{-1}	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,08898	2,4964	0,0651	499,59	-130,28
0,08831	2,4776	0,0655	499,44	-132,04
0,08944	2,5093	0,0657	500,92	-131,15
0,08939	2,5079	0,0669	499,99	-133,37
0,08876	2,4902	0,0657	495,86	-130,82

$$\Delta H_2 = -131,5 \pm 1,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.42 Entalpia de dissolução de $CaCl_2.2,00H_2O$ em $HCl.12,07H_2O$, contendo H_2O e HOx-Me.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J.K^{-1}	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,03726	2,5345	0,0158	506,57	-31,579
0,03529	2,4005	0,0150	501,69	-31,349
0,03872	2,6338	0,0165	503,69	-31,555
0,03792	2,5793	0,0160	504,86	-31,318
0,03547	2,4127	0,0149	503,92	-31,120

$\Delta H_5 = -22,80 \pm 0,24$ kJ.mol^{-1}

5.3.10 BIS(2-METIL-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE ESTRONCIO, $[Sr(Ox\text{-}Me)_2]$

A reacção química traduzida por:

$$2HCl.12,07H_2O(aq) + [Ca(Ox\text{-}Me)_2](cr) \longrightarrow 18,14H_2O(l) + 2HOx\text{-}Me(cr) + SrCl_2.6,00H_2O(cr)$$

foi estudada, em $HCl.12,07H_2O$, no calorímetro "Dewar", a 298,15 K, . Os resultados experimentais são apresentados nas tabelas 5.43 e 5.44, que, conjuntamente com os valores médios registados nas tabelas 5.16 e 5.17, conduziram ao valor de

$$\Delta H_r = -149,04 \pm 0,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Usando os valores auxiliares registados na tabela 5.13, deduziu-se o valor de

$$\Delta H^o_f[Sr(Ox\text{-}Me)_2, cr] = -695,0 \pm 2,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.43 Entalpia de dissolução de $[Sr(Ox\text{-}Me)_2]$ em $HCl.12,07H_2O$.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ϵ/J.K^{-1}	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,10108	2,5021	0,0787	500,82	-157,53
0,01055	2,4890	0,0787	495,30	-156,43
0,10134	2,5085	0,0791	496,10	-156,43
0,10098	2,4996	0,0778	499,57	-155,49
0,10118	2,5046	0,0783	497,56	-155,55

$\Delta H_2 = -156,32 \pm 0,75$ kJ.mol^{-1}

Tabela 5.44 Entalpia de dissolução de $SrCl_2.6,00H_2O$ em $HCl.12,07H_2O$, contendo H_2O e HOx-Me.

m/g	10^4n/mol	$-\Delta T$/K	ϵ/J.K^{-1}	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,06682	2,5062	0,0196	498,12	+38,956
0,06644	2,4919	0,0196	502,21	+39,501
0,06694	2,5107	0,0194	500,28	+38,656
0,06719	2,5201	0,0199	496,24	+39,186
0,06713	2,5178	0,0198	497,56	+39,128

$\Delta H_5 = +39,09 \pm 0,28$ kJ.mol^{-1}

5.3.11 BIS(5-NITRO-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE NIQUEL, [Ni(Ox-NO_2)$_2$]

O estudo termoquímico, a 298,15 K (calorímetro LKB), da reacçãodescrita por:

$2HCl.12,09H_2O(aq) + [Ni(Ox\text{-}NO_2)_2](cr) \longrightarrow 18,18H_2O(l) + 2HOx\text{-}NO_2(cr) + NiCl_2.6,00H_2O(cr)$

utilizando $H_2SO_4.12,68H_2O$ como solvente, conduziu aos valores experimentais reunidos nas tabelas 5.45 a 5.49, dos quais se derivou o valor de

$$\Delta H_r = -42,00 \pm 0,53 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

e, considerando os valores relevantes da literatura (tabela 5.13), calculou-se o valor de

$$\Delta H^0_f[[Ni(Ox\text{-}NO_2)_2], cr] = -253,4 \pm 3,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.45 Entalpia de dissolução de $HCl.12,09H_2O$ em $H_2SO_4.12,68H_2O$.

m/g	10^4n/mol	$10^5\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,12769	5,0220	5,4405	10372	+1,1236
0,12720	5,0027	5,1827	10835	+1,1225
0,12880	5,0656	5,1317	10834	+1,0975
0,12715	5,0007	5,4407	10445	+1,1364
0,12775	5,0243	5,3356	10267	+1,0903

$$\Delta H_1 = +1,114 \pm 0,017 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.46 Entalpia de dissolução de $[Ni(Ox\text{-}NO_2)_2]$ em $H_2SO_4 . 12,68H_2O$, contendo HCl. 12,09 H_2O.

m/g	10^4n/mol	$10^4\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ε/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,10859	2,4849	6,1970	10730	-26,759
0,10873	2,4881	6,2818	10541	-26,613
0,10943	2,5041	6,1724	10536	-25,970
0,10973	2,5110	6,2679	10445	-26,073
0,10898	2,4938	6,2601	10448	-26,227

$\Delta H_2 = -26,33 \pm 0,31$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.47 Entalpia de dissolução de H_2O em $H_2SO_4 . 12,68H_2O$.

m/g	10^3n/mol	$10^4\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ε/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,08209	4,5568	2,5572	10462	-0,5871
0,08252	4,5806	2,6568	10416	-0,6041
0,08281	4,5967	2,6728	9991,6	-0,5810
0,08286	4,5995	2,6054	10647	-0,6031
0,08182	4,5418	2,5618	10280	-0,5798
0,08191	4,5468	2,5567	10620	-0,5972

$\Delta H_3 = -0,592 \pm 0,009$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.48 Entalpia de dissolução de HOx-NO_2 em H_2SO_4. 12,68H_2O, contendo H_2O.

m/g	10^4n/mol	$10^4\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,09535	5,0142	2,0441	10488	+4,2755
0,09568	5,0316	2,0435	10732	+4,3586
0,09490	4,9905	2,0491	10587	+4,3470
0,.09538	5,0158	2,1467	10304	+4,4100
0,09515	5,0037	1,9927	10879	+4,3325

ΔH_4 = +4,345±0,043 kJ. mol^{-1}

Tabela 5.49 Entalpia de dissolução de NiCl2. 6,00H2O em H_2SO_4. 12,68H_2O, contendo HOx-NO_2 e H_2O.

m/g	10^4n/mol	$10^4\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,05920	2,4905	4,6040	10410	+19,244
0,05867	2,4682	4,7582	10431	+20,109
0,05964	2,5090	4,7117	10619	+19,942
0,05878	2,4728	4,4051	11359	+20,235
0,05923	2,4917	4,6513	10879	+20,308

ΔH_5 = +19,97±0,38 kJ. mol^{-1}

5.3.12 BIS(5-NITRO-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE MANGANÊS, $[Mn(Ox\text{-}NO_2)_2]$

Dos valores experimentais de entalpias de dissolução, registados nas tabelas 5.50 e 5.51, obtidos no estudo termoquímico, a 298,15 K (calorímetro LKB), da reacção descrita por:

$$2HCl.12,09H_2O(aq) + [Mn(Ox\text{-}NO_2)_2](cr) \longrightarrow 20,18H_2O(l) + 2HOx\text{-}NO_2(cr) + MnCl_2.4,00H_2O(cr)$$

usando como solvente $H_2SO_4.12,68H_2O$, juntamente com os valores médios registados nas tabelas 5.45, 5.47 e 5.48 calculou-se o valor: $\Delta H_r = -54,83 \pm 0,45$ kJ.mol^{-1}

Este valor permitiu, com os parâmetros relevantes da tabela 5.13, a obtenção do valor de

$$\Delta H^o_f\{[Mn(Ox\text{-}NO_2)_2], cr\} = -396,4 \pm 3,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.50 Entalpia de dissolução de $[Mn(Ox\text{-}NO_2)_2]$ em $H_2SO_4.12,68H_2O$, contendo $HCl.12,09H_2O$.

m/g	10^4n/mol	$10^3\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,10696	2,4689	1,1596	10573	-49,660
0,10806	2,4942	1,1650	10424	-48,689
0,10901	2,5162	1,1890	10444	-49,352
0,10878	2,5109	1,1909	10482	-49,715
0,10857	2,5060	1,1812	10486	-49,425

$$\Delta H_2 = -49,37 \pm 0,37 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.51 Entalpia de dissolução de $MnCl_2.4,00H_2O$ em $H_2SO_4.12,68H_2O$, contendo H_2O e $HOx-NO_2$.

m/g	$.10^4$n/mol	$10^4\|\Delta R/R_m\|$	ϵ/J	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,05002	2,5275	2,6413	10643	+11,122
0,04931	2,4916	2,5717	10465	+10,801
0,04890	2,4709	2,5659	10467	+10,869
0,04933	2,4926	2,5756	10470	+10,819
0,04935	2,4936	2,6416	10468	+11,089

$\Delta H_5 = +10,94 \pm 0,14$ kJ.mol^{-1}

5.3.13 BIS(5-NITRO-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE CADMIO, $[Cd(Ox-NO_2)_2]$

O complexo cristalino, [Cd(Ox-NO2)2], foi estudado com base na reacção descrita pela equação:

$$2HNO_3.53,79H_2O(aq) + [Cd(Ox-NO_2)_2](cr) \longrightarrow 103,58H_2O(l) + 2HOx-NO_2(cr) + Cd(NO_3)_2.4,00H_2O(cr)$$

As determinações foram efectuadas no calorímetro LKB, a 298,15 K, sendo $H_2SO_4.12,68\ H_2O$ o solvente calorimétrico usado. Os resultados experimentais, registados nas tabelas 5.52 a 5.55, conduziram aos valores de

$$\Delta H_r = -66,03 \pm 1,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

e (cojuntamente com os valores auxiliares da tabela 5.13) de

$$\Delta H^o_f\{[Cd(Ox-NO_2)_2], cr\} = -257,5 \pm 3,9 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Tabela 5.52 Entalpia de dissolução de $HNO_3 . 53,79H_2O$ em $H_2SO_4 . 12,68H_2O$.

m/g	10^4n/mol	$10^3\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,51580	4,9981	1,1233	10480	-23,553
0,52394	5,0769	1,1332	10403	-23,220
0,51793	5,0187	1,0972	10786	-23,581
0,51256	4,9667	1,1387	10549	-24,185
0,51819	5,0212	1,1424	10614	-24,148

$\Delta H_1 = -23,74 \pm 0,37$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.53 Entalpia de dissolução de $[Cd(Ox\text{-}NO_2)_2]$ em $H_2SO_4 . 12,68H_2O$, contendo $HNO_3 . 53,79H_2O$.

m/g	10^4n/mol	$10^4\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,12238	2,4939	9,7398	10599	-41,394
0,12235	2,4933	10,064	10438	-42,131
0,12168	2,4797	9,9588	10323	-41,459
0,12236	2,4935	9,6998	10471	-40,733
0,12242	2,4948	9,8071	10433	-41,012

$\Delta H_2 = -41,35 \pm 0,47$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.54 Entalpia de dissolução de H_2O em $H_2SO_4 . 12,68H_2O$.

m/g	$10^2 n$/mol	$10^3 \lvert \Delta R/R_m \rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,46417	2,5766	1,4509	10413	-0,5864
0,46386	2,5749	1,4571	10542	-0,5965
0,46620	2,5878	1,4621	10493	-0,5929

valor médio=-0,592 kJ. mol^{-1}

concordante com o valor médio registado na tabela 5.47

ΔH_3=-0,592±0,009 kJ. mol^{-1}

Tabela 5.55 Entalpia de dissolução de $Cd(NO_3)_2 . 4,00H_2O$ em $H_2SO_4 . 12,68H_2O$, contendo H_2O e HOx-NO_2.

m/g	$10^4 n$/mol	$10^4 \lvert \Delta R/R_m \rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,07789	2,5250	7,2273	10413	+29,805
0,07713	2,5004	7,1262	10623	+30,276
0,07635	2,4751	6,9672	10488	+29,523
0,07732	2,5066	7,0263	10508	+29,455
0,07672	2,4871	7,1205	10505	+30,076

ΔH_5=+29,83±0,31 kJ. mol^{-1}

5.3.14 BIS(5-NITRO-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE COBRE, $[Cu(Ox\text{-}NO_2)_2]$

Utilizando $H_2SO_4.3,47H_2O$, como solvente calorimétrico, estudou-se, no calorímetro "Dewar", a 298,15K, a reacção descrita por:

$$H_2SO_4.53,44H_2O(aq)+[Cu(Ox\text{-}NO_2)_2](cr)\longrightarrow 48,44H_2O(l)+2HOx\text{-}NO_2(cr)+$$
$$+CuSO_4.5,00H_2O(cr)$$

Os valores das determinações experimentais encontram-se reunidos nas tabelas 5.56 a 5.60, conduzindo ao valor de:

$$\Delta H_r = -3,32 \pm 4,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Considerando os valores das entalpias de formação padrão das outras espécies reaccionais (tabela 5.13) obteve-se:

$$\Delta H^0_f([Cu(Ox\text{-}NO_2)_2],cr) = -191,9 \pm 5,7 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Tabela 5.56 Entalpia de dissolução de $H_2SO_4.53,44H_2O$ em $H_2SO_4.3,47H_2O$.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J.K^{-1}	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,13271	1,2510	0,0649	468,30	-242,95
0,12993	1,2248	0,0649	467,67	-247,81
0,13367	1,2601	0,0644	466,50	-238,41
0,13220	1,2462	0,0663	465,00	-247,39
0,13178	1,2423	0,0646	470,87	-244,85

$$\Delta H_1 = -244,3 \pm 3,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.57 Entalpia de dissolução de $[Cu(Ox\text{-}NO_2)_2]$ em $H_2SO_4.3,47H_2O$, contendo $H_2SO_4.53,44H_2O$.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J.K^{-1}	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,05527	1,2509	0,0081	464,21	-30,059
0,05560	1,2583	0,0087	465,00	-32,151
0,05519	1,2491	0,0081	465,01	-30,154
0,05495	1,2436	0,0086	461,49	-31,915
0,05493	1,2432	0,0085	467,60	-31,971
0,05568	1,2602	0,0080	465,00	-29,519

$\Delta H_2 = -30,96 \pm 0,96$ kJ.mol^{-1}

Tabela 5.58 Entalpia de dissolução de H_2O em $H_2SO_4.3,47H_2O$.

m/g	10^3n/mol	ΔT/K	ε/J.K^{-1}	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,10885	6,0422	0,0670	459,19	-5,0918
0,10274	5,7030	0,0624	464,32	-5,0804
0,15955	8,8565	0,0992	462,58	-5,1813
0,15751	8,7433	0,0951	462,15	-5,0220
0,12406	6,8865	0,0759	462,58	-5,0984

$\Delta H_3 = -5,110 \pm 0,051$ kJ.mol^{-1}

Tabela 5.59 Entalpia de dissolução de $HOx\text{-}NO_2$ em $H_2SO_4.3,47H_2O$, contendo H_2O

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J. K^{-1}	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,04691	2,4669	0,0175	459,10	-32,568
0,04658	2,4495	0,0174	458,17	-32,546
0,04838	2,5442	0,0178	468,10	-32,750
0,04644	2,4422	0,0161	483,34	-31,864
0,04752	2,4989	0,0174	470,47	-32,759

$\Delta H_4 = -32,50 \pm 0,17$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.60 Entalpia de dissolução de $CuSO_4.5,00H_2O$ em $H_2SO_4.3,47H_2O$, contendo H_2O e $HOx\text{-}NO_2$.

m/g	10^4n/mol	-ΔT/K	ε/J. K^{-1}	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,03069	1,2291	0,0110	459,10	+41,088
0,03013	1,2067	0,0102	468,11	+39,568
0,03075	1,2315	0,0110	465,00	+41,535
0,03161	1,2660	0,0110	464,08	+40,323
0,02915	1,1674	0,0100	472,04	+40,435

$\Delta H_5 = +40,59 \pm 0,68$ kJ. mol^{-1}

5.3.15 BIS(5-NITRO-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE COBALTO, $[Co(Ox\text{-}NO_2)_2]$

Estudou-se, no calorímetro "Dewar", a 298,15K, a reacção traduzida por:

$$H_2SO_4.53,44H_2O(aq)+[Co(Ox\text{-}NO_2)_2](cr)\longrightarrow 47,44H_2O(l)+2HOx\text{-}NO_2(cr)+$$
$$+CoSO_4.6,00H_2O(cr)$$

utilizando $H_2SO_4.3,47H_2O$ como solvente calorimétrico.

Dos valores médios de ΔH_i (i=1 a 5), registados nas tabelas 5.56, 5.58, 5.59, 5.61 e 5.62, calculou-se o valor de:

$$\Delta H_r = -64,03 \pm 4,30 \text{ kJ.mol}^{-1},$$

que, conduziu à determinação (conjuntamente com os parâmetros auxiliares necessários da tabela 5.13) do valor de:

$$\Delta H^{o}_{f}\{[Co(Ox\text{-}NO_2)_2],cr\} = -249,3 \pm 5,6 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Tabela 5.61 Entalpia de dissolução de $[Co(Ox\text{-}NO_2)_2]$ em $H_2SO_4.3,47H_2O$, contendo $H_2SO_4.53,44H_2O$.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J.K^{-1}	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,05472	1,2515	0,0255	463,57	-94,455
0,05416	1,2387	0,0255	461,11	-94,925
0,05463	1,2495	0,0257	465,60	-95,766
0,05474	1,2520	0,0250	471,45	-94,139
0,05509	1,2600	0,0259	468,27	-96,256

$$\Delta H_2 = -95,11 \pm 0,79 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.62 Entalpia de dissolução de $CoSO_4.6,00H_2O$ em $H_2SO_4.3,47H_2O$, contendo H_2O e $HOx\text{-}NO_2$.

m/g	10^4n/mol	$-\Delta T$/K	ϵ/J. K^{-1}	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,03259	1,2388	0,0087	468,61	+32,910
0,03309	1,2578	0,0090	459,39	+32,871
0,03288	1,2498	0,0085	460,39	+31,312
0,03255	1,2373	0,0083	468,91	+31,455
0,03285	1,2487	0,0085	465,20	+31,667

$\Delta H_5 = +32,04 \pm 0,70$ kJ. mol^{-1}

5.3.16 BIS(5-NITRO-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE ZINCO, $[Zn(Ox\text{-}NO_2)_2]$

Estudou-se, no calorímetro LKB, a 298,15K, a reacção descrita por:

$$H_2SO_4.12,61H_2O(aq) + [Zn(Ox\text{-}NO_2)_2](cr) \longrightarrow 6,61H_2O(l) + 2HOx\text{-}NO_2(cr) + ZnSO_4.6,00H_2O(cr)$$

tendo sido usado como solvente $H_2SO_4.12,61H_2O$.

Dos resultados experimentais obtidos (tabelas 5.63 a 5.66) derivou-se o valor de:

$$\Delta H_r = -75,42 \pm 0,47 \text{ kJ. mol}^{-1},$$

e, por fim, atendendo aos valores relevantes da tabela 5.13, calculou-se o valor de:

$$\Delta H^o_f[[Zn(Ox\text{-}NO_2)_2], cr] = -336,2 \pm 3,7 \text{ kJ. mol}^{-1}.$$

Tabela 5.63 Entalpia de dissolução de $[Zn(Ox\text{-}NO_2)_2]$ em $H_2SO_4 . 12,61H_2O$.

m/g	$10^4 n/mol$	$10^3 \lvert \Delta R/R_m \rvert$	ϵ/J	$\Delta H/kJ.mol^{-1}$
0,11132	2,5091	1,0756	10392	-44,548
0,12047	2,7153	1,1374	10435	-43,711
0,11071	2,4953	1,0642	10447	-44,555
0,11038	2,4879	1,0578	10438	-44,380
0,10998	2,4789	1,0541	10451	-44,441

$\Delta H_2 = -44,33 \pm 0,31$ kJ.mol^{-1}

Tabela 5.64 Entalpia de dissolução de H_2O em $H_2SO_4 . 12,61H_2O$.

m/g	$10^4 n/mol$	$10^5 \lvert \Delta R/R_m \rvert$	ϵ/J	$\Delta H/kJ.mol^{-1}$
0,02922	1,6220	9,3715	10589	-0,6118
0,02944	1,6342	9,6833	10361	-0,6139
0,03041	1,6880	9,2313	10404	-0,5690
0,03010	1,6708	9,3207	10589	-0,5907
0,03085	1,7125	9,8902	10526	-0,6079

$\Delta H_3 = -0,599 \pm 0,017$ kJ.mol^{-1}

Tabela 5.65 Entalpia de dissolução de HOx-NO_2 em H_2SO_4. 12,61H_2O, contendo H_2O.

m/g	10^4n/mol	$10^4\|\Delta R/R_m\|$	ε/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,09491	4,9911	2,1205	10589	+4,4988
0,09549	5,0216	2,1625	10432	+4,4924
0,09514	5,0032	2,1790	10273	+4,4741
0,09473	4,9816	2,1008	10455	+4,4090
0,09546	5,0200	2,0338	10852	+4,3966

ΔH_4 = +4,454±0,043 kJ. mol^{-1}

Tabela 5.66 Entalpia de dissolução de $ZnSO_4$. 6,00H_2O em H_2SO_4. 12,61H_2O, contendo H_2O e HOx-NO_2.

m/g	10^4n/mol	$10^4\|\Delta R/R_m\|$	ε/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,06736	2,4993	6,3025	10212	+25,752
0,06709	2,4892	6,3817	10273	+26,337
0,06724	2,4948	6,3048	10553	+26,669
0,06802	2,5237	6,2554	10455	+25,914
0,06653	2,4685	6,1658	10412	+26,007

ΔH_5 = +26,14±0,33 kJ. mol^{-1}

5.3.17 BIS(5-NITRO-8-HIDROXIQUINOLINATO) DE CHUMBO, [Pb(Ox-NO_2)$_2$]

A reacção química traduzida por:

$$2HNO_3.53,79H_2O(aq)+[Pb(Ox\text{-}NO_2)_2](cr)\longrightarrow 107,58H_2O(l)+2HOx\text{-}NO_2(cr)+$$
$$+Pb(NO_3)_2(cr)$$

foi estudada em dioxano/HNO_3 2 M (3:1 em volume), a 298,15 K, no calorímetro LKB.

Os resultados das determinações experimentais estão coligidos nas tabelas 5.67 a 5.71. Note-se, que, dadas as pequenas variações de resistência, verificadas aquando da dissolução do complexo e do sal metálico no solvente calorimétrico, foi impossível obter os respectivos valores de entalpia de dissolução com grau de precisão razoável.

Do valor de

$$\Delta H_r = -36,32 \pm 1,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

considerando as entalpias de formação de todas as outras espécies químicas envolvidas na reacção estudada, reunidas na tabela 5.13, calculou-se o valor de:

$$\Delta H^o_f[[Pb(Ox\text{-}NO_2)_2],cr] = -233,5 \pm 4,0 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Tabela 5.67 Entalpia de dissolução de $HNO_3 . 53,79H_2O$ em Dioxano/HNO_3 2 M.

m/g	10^4n/mol	$10^3\|\Delta R/R_m\|$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,25767	2,4967	2,5849	6853,6	-70,957
0,25874	2,5071	2,6330	6857,3	-72,017
0,25834	2,5032	2,6268	6839,1	-71,768
0,25829	2,5027	2,6324	6840,3	-71,948
0,25774	2,4974	2,6380	6847,6	-72,331

$\Delta H_1 = -71,80 \pm 0,46$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.68 Entalpia de dissolução de [Pb(Ox-No2)2] em Dioxano/HNO_3 2 M, contendo $HNO_3 . 53,79H_2O$.

m/g	10^4n/mol	$10^5\|\Delta R/R_m\|$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,07335	1,2528	1,5372	6853,6	-0,841
0,07320	1,2502	2,8173	6857,3	-1,545
0,07320	1,2502	2,5669	6839,1	-1,404
0,07266	1,2410	0,7686	6840,3	-0,423
0,06866	1,1727	1,0253	6847,6	-0,599

$\Delta H_2 = -0,96 \pm 0,44$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.69 Entalpia de dissolução de H_2O em Dioxano/HNO_3 2 M

m/g	$10^2 n$/mol	$10^3 \lvert \Delta R/R_m \rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,24266	1,3470	2,1599	6903,7	-1,1070
0,24218	1,3440	2,1748	6696,1	-1,0833
0,24213	1,3440	2,1287	6870,9	-1,0883
0,24159	1,3410	2,1588	6931,5	-1,1159
0,24172	1,3418	2,1654	6857,3	-1,1066

$\Delta H_3 = -1,100 \pm 0,012$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.70 Entalpia de dissolução de HOx em Dioxano/ /HNO_3 2 M, contendo H_2O.

m/g	$10^4 n$/mol	$10^4 \lvert \Delta R/R_m \rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,04765	2,5058	1,9721	6686,6	+5,262
0,04675	2,4585	1,9733	6656,1	+5,342
0,04761	2,5037	1,9983	6657,1	+5,313
0,04714	2,4790	2,0236	6813,6	+5,562
0,04771	2,5089	1,8702	6619,6	+4,934
0,04726	2,4853	1,8950	6814,8	+5,196

$\Delta H_4 = +5,27 \pm 0,17$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.71 Entalpia de dissolução de $Pb(NO_3)_2$ em Dioxano/ /HNO_3 2 M, contendo HOx e H_2O.

m/g	10^4n/mol	$10^5\|\Delta R/R_m\|$	ε/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,04146	1,2518	1,0254	6686,6	-0,548
0,04152	1,2536	1,0249	6656,1	-0,544
0,04123	1,2448	2,0499	6657,1	-1,096
0,04117	1,2430	0		0
0,04130	1,2470	0		0

$\Delta H_5 = -0,44 \pm 0,41$ kJ. mol^{-1}

5.3.18 BIS(8-HIDROXIQUINOLINATO) DE MANGANES, $[Mn(Ox)_2]$

A reacção termoquímica traduzida por:

$$2HCl.10,01H_2O(aq) + [Mn(Ox)_2](cr) \longrightarrow 16,01H_2O(l) + 2HOx(cr) + MnCl_2.4,00H_2O(cr)$$

foi estudada, a 298,15 K, no calorímetro "Dewar", sendo o solvente utilizado $HCl.10,01H_2O$.

Dos valores experimentais, registados nas tabelas 5.72 a 5.75, deduziu-se o valor de

$$\Delta H_r = -71,05 \pm 1,00 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

e deste, com os parâmetros convenientes da tabela 5.13,

$$\Delta H^0_f\{[Mn(Ox)_2], cr\} = -316,4 \pm 3,3 \text{ kJ. mol}^{-1}.$$

Tabela 5.72 Entalpia de dissolução de $[Mn(Ox)_2]$ em $HCl.10,01H_2O$.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J.K^{-1}	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,08561	2,4942	0,0490	487,00	-95,674
0,08553	2,4918	0,0496	485,60	-96,660
0,08550	2,4910	0,0496	484,06	-96,384
0,08604	2,5067	0,0496	484,54	-95,876
0,08605	2,5070	0,0496	484,22	-95,801

$\Delta H_2 = -96,08 \pm 0,38$ kJ.mol^{-1}

Tabela 5.73 Entalpia de dissolução de H_2O em $HCl.10,01H_2O$.

m/g	10^3n/mol	ΔT/K	ε/J.K^{-1}	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,07248	4,0233	0,0042	487,69	-0,5091
0,07331	4,0694	0,0048	487,77	-0,5753
0,07467	4,1449	0,0050	495,50	-0,5977
0,07431	4,1249	0,0051	490,24	-0,6061
0,07306	4,0555	0,0044	496,96	-0,5392

$\Delta H_3 = -0,565 \pm 0,036$ kJ.mol^{-1}

Tabela 5.74 Entalpia de dissolução de HOx em HCl. 10,01H_2O, contendo H_2O.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J. K^{-1}	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,07205	4,9635	0,0146	488,12	-14,358
0,07208	4,9656	0,0140	484,48	-13,661
0,07293	5,0241	0,0144	489,96	-14,043
0,07277	5,0131	0,0141	509,50	-14,330
0,07295	5,0255	0,0150	490,22	-14,632

$\Delta H_4 = -14,20 \pm 0,33$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.75 Entalpia de dissolução de $MnCl_2$. 4,00H_2O em HCl. 10,01H_2O, contendo H_2O e HOx.

m/g	10^4n/mol	-ΔT/K	ε/J. K^{-1}	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,04989	2,5209	0,0066	482,30	+12,627
0,05013	2,5330	0,0066	484,49	+12,624
0,04952	2,5022	0,0060	497,74	+11,935
0,04956	2,5042	0,0066	479,75	+12,644
0,04996	2,5245	0,0064	483,68	+12,262

$\Delta H_5 = +12,42 \pm 0,28$ kJ. mol^{-1}

5.3.19 BIS(8-HIDROXIQUINOLINATO) DE COBALTO, $[Co(Ox)_2]$

A reacção termoquímica traduzida por:

$$H_2SO_4.53,44H_2O(aq)+[Co(Ox)_2](cr)\longrightarrow 47,44H_2O(l)+2HOx(cr)+$$
$$+CoSO_4.6,00H_2O(cr)$$

foi estudada, a 298,15 K, no calorímetro LKB, em $HCl.12,09H_2O$.

Dos valores experimentais para ΔH_i (i=1 a 5), coligidos nas tabelas 5.14, 5.76, 5.16, 5.77 e 5.78, obteve-se o valor:

$$\Delta H_r = -86,82 \pm 0,98 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

que, por sua vez, atendendo aos parâmetros relevantes da tabela 5.13, conduziu ao cálculo do valor de:

$$\Delta H^o_f\{[Co(Ox)_2],cr\} = -161,0 \pm 3,4 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Tabela 5.76 Entalpia de dissolução de $[Co(Ox)_2]$ em $HCl.12,09H_2O$, contendo $H_2SO_4.53,44H_2O$.

m/g	$10^4 n$/mol	$10^3\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,08722	2,5118	2,2780	9474,4	-85,925
0,08664	2,4951	2,2974	9420,5	-86,741
0,08667	2,4960	2,2590	9394,3	-85,023
0,08581	2,4712	2,2792	9409,6	-86,785
0,08646	2,4899	2,2582	9436,0	-85,579

$$\Delta H_2 = -86,01 \pm 0,68 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.77 Entalpia de dissolução de HOx em HCl. 12,09H_2O, contendo H_2O.

m/g	10^4n/mol	$10^4\|\Delta R/R_m\|$	ε/J	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,07340	5,0565	6,3792	9567,7	-12,070
0,07206	4,9642	6,7708	9252,1	-12,619
0,07207	4,9649	6,3736	9316,7	-11,960
0,07210	4,9669	6,4152	9527,0	-12,305
0,07188	4,9518	6,1011	9442,7	-11,634

ΔH_4 = -12,12±0,33 kJ.mol-1

Tabela 5.78 Entalpia de dissolução de $CoSO_4$.6,00H_2O em HCl.12,09H_2O, contendo H_2O e HOx.

m/g	104n/mol	$10^4\|\Delta R/R_m\|$	ε/J	ΔH/kJ.mol-1
0,06579	2,5008	8,9189	9399,9	+33,524
0,06623	2,5175	8,8317	9370,3	+32,872
0,06634	2,5217	8,9809	9316,7	+33,181
0,06620	2,5163	8,8673	9385,3	+33,073
0,06559	2,4932	8,7118	9536,6	+33,323

ΔH_5 = +33,19±0,22 kJ.mol^{-1}

5.3.20 BIS(8-HIDROXIQUINOLINATO) DE NIQUEL, $[Ni(Ox)_2]$

A entalpia molar de formação padrão do complexo cristalino $[Ni(Ox)_2]$ foi determinada com base no estudo de duas reacções químicas diferentes, seguidamente esquematizadas:.

Reacção A:

$$2HCl.12,09H_2O(aq)+[Ni(Ox)_2](cr)\longrightarrow 18,18H_2O(l)+2HOx(cr)+NiCl_2.6,00H_2O(cr)$$

foi estudada, em HCL.12,09 H_2O, a 298,15 K, no calorímetro LKB.

Reacção B:

$$2HCl.10,01H_2O(aq)+[Ni(Ox)_2](cr)\longrightarrow 14,01H_2O(l)+2HOx(cr)+NiCl_2.6,00H_2O(cr)$$

foi estudada, em $HCl.10,01H_2O$, a 298,15 K, no calorímetro "Dewar".

Dos valores experimentais para a reacção A, registados nas tabelas 5.79, 5.16, 5.77 e 5.80, calculou-se o valor de:

$$\Delta H_{rA} = -59,86 \pm 0,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

e, considerando os valores das entalpias molares de formação padrão de todos os outros intervenientes na reacção A (tabela 5.13), obteve-se o valor de

$$\Delta H^{o}_{f}\{[Ni(Ox)_2], cr\} = -169,9 \pm 3,3 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Do mesmo modo, a partir dos valores experimentais coligidos nas tabelas 5.81, 5.73, 5.74 e 5.82 e dos valores dos parâmetros auxiliares da tabela 5.13, calcularam-se:

$$\Delta H_{rB} = -60,34 \pm 1,00 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

e

$$\Delta H^{o}_{f}\{[Ni(Ox)_2], cr\} = -171,2 \pm 3,2 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Tabela 5.79 Entalpia de dissolução de $[Ni(Ox)_2]$ em $HCl.12,09H_2O$.

m/g	$10^4 n/mol$	$10^3 \lvert \Delta R/R_m \rvert$	ϵ/J	$\Delta H/kJ.mol^{-1}$
0,08589	2,4752	1,8461	9447,2	-70,461
0,08570	2,4697	1,8619	9416,5	-70,991
0,08725	2,5144	1,9087	9373,6	-71,156
0,08742	2,5193	1,8940	9411,1	-70,752
0,08719	2,5127	1,8893	9412,0	-70,769

$\Delta H_2 = -70,83 \pm 0,24$ kJ.mol^{-1}

Tabela 5.80 Entalpia de dissolução de $NiCl_2.6,00H_2O$ em $HCl.12,09H_2O$, contendo H_2O e HOx.

m/g	$10^4 n/mol$	$10^4 \lvert \Delta R/R_m \rvert$	ϵ/J	$\Delta H/kJ.mol^{-1}$
0,05944	2,5006	5,3525	9304,0	+19,915
0,05888	2,4770	5,1822	9250,4	+19,353
0,05848	2,4602	5,3337	9291,1	+20,143
0,05927	2,4935	5,3009	9266,7	+19,700
0,05834	2,4544	5,1754	9411,4	+19,845

$\Delta H_5 = +19,79 \pm 0,26$ kJ.mol^{-1}

Tabela 5.81 Entalpia de dissolução de $[Ni(Ox)_2]$ em $HCl.10,01H_2O$.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/J.K^{-1}	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,08616	2,4830	0,0375	485,09	-73,262
0,08644	2,4911	0,0380	485,91	-74,122
0,08682	2,5020	0,0374	491,30	-73,440
0,08713	2,5110	0,0378	487,40	-73.372

$\Delta H_2 = -73,55 \pm 0,39$ kJ.mol^{-1}

Tabela 5.82 Entalpia de dissolução de $NiCl_2.6,00H_2O$ em $HCl.10,01H_2O$ contendo H_2O e Hox.

m/g	10^4n/mol	-ΔT/K	ε/J.K^{-1}	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,05907	2,4851	0,0119	493,31	+23,622
0,05979	2,5154	0,0120	488,84	+23,321
0,05987	2,5187	0,0119	483,76	+23,856
0,06012	2,5292	0,0124	468,14	+22,952
0,05941	2,4994	0,0120	468,62	+22,499

$\Delta H_5 = +23,05 \pm 0,39$ kJ.mol^{-1}

5.3.21 BIS(8-HIDROXIQUINOLINATO) DE COBRE, $[Cu(Ox)_2]$

As reacções químicas traduzidas por:

$$H_2SO_4.12,61H_2O(aq)+[Cu(Ox)_2](cr)\longrightarrow 7,61H_2O(l)+2HOx(cr)+$$
$$+CuSO_4.5,00H_2O(cr)$$

e

$$H_2SO_4.53,44H_2O(aq)+[Cu(Ox)_2](cr)\longrightarrow 48,44H_2O(l)+2HOx(cr)+$$
$$+CuSO_4.5,00H_2O(cr)$$

foram estudadas, a 298,15 K, no calorímetro LKB, em $H_2SO_4.12,61H_2O$ e $H_2SO_4.53,44H_2O$, respectivamente.

O valor de ΔH_r para a primeira reacção foi calculado a partir dos valores de ΔH_i (i=2 a 5), registados nas tabelas 5.83, 5.64, 5.84 e 5.85:

$$\Delta H_r = -31,58 \pm 0,44 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

a que corresponde, considerando os valores de ΔH^o_f para os outros intervenientes na reacção (tabela 5.13), o valor de

$$\Delta H^o_f\{[Cu(Ox)_2], cr\} = -102,5 \pm 3,3 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Para a segunda reacção, dos valores experimentais coligidos nas tabelas 5.86 a 5.88 e do valor estimado $-(0,02 \pm 0,01$ kJ.mol^{-1}) para a entalpia de dissolução de H_2O no solvente, obteve-se

$$\Delta H_r = -25,71 \pm 0,74 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

sendo o valor calculado para a entalpia molar de formação padrão:

$$\Delta H^o_f\{[Cu(Ox)_2], cr\} = -103,9 \pm 3,3 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Tabela 5.83 Entalpia de dissolução de $[Cu(Ox)_2]$ em $H_2SO_4 . 12,61H_2O$.

m/g	10^4n/mol	$10^4\|\Delta R/R_m\|$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,08767	2,4917	5,4057	10278	-22,298
0,08795	2,4996	5,4070	10371	-22,434
0,08778	2,4948	5,4813	10464	-22,990
0,08726	2,4800	5,3334	10454	-22,482
0,08757	2,4888	5,4347	10457	-22,835

$\Delta H_2 = -22,61 \pm 0,26$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.84 Entalpia de dissolução de HOx em $H_2SO_4 . 12,61H_2O$, contendo H_2O.

m/g	10^4n/mol	$10^4\|\Delta R/R_m\|$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,07214	4,9697	4,4560	10466	-9,384
0,07287	5,0200	4,4108	10546	-9,269
0,07317	5,0406	4,4598	10365	-9,172
0,07278	5,0138	4,5114	10407	-9,364
0,07233	4,9828	4,4592	10461	-9,362

$\Delta H_4 = -9,310 \pm 0,090$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.85 Entalpia de dissolução de $CuSO_4.5,00H_2O$ em $H_2SO_4.12,61H_2O$, contendo H_2O e HOx.

m/g	10^4n/mol	$10^4\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,06236	2,4976	7,6824	10371	+31,900
0,06200	2,4832	7,6869	10369	+32,098
0,06260	2,5072	7,7409	10459	+32,292
0,06285	2,5172	7,9190	10368	+32,617
0,05207	2,0855	6,4305	10324	+31,833

$\Delta H_5 = +32,15 \pm 0,28$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.86 Entalpia de dissolução de $[Cu(Ox)_2]$ em $H_2SO_4.53,44H_2O$.

m/g	10^4n/mol	$10^4\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,08860	2,5181	2,6463	10883	-11,437
0,08855	2,5167	2,7902	11151	-12,363
0,08804	2,5022	2,7180	10916	-11,857
0,08817	2,5059	2,6145	10623	-11,083
0,08832	2,5102	2,6657	10999	-11,680

$\Delta H_2 = -11,68 \pm 0,43$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.87 Entalpia de dissolução de HOx em $H_2SO_4 . 53,44H_2O$, contendo H_2O.

m/g	10^4n/mol	$10^4\|\Delta R/R_m\|$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,07185	4,9497	1,3222	10672	-2,8508
0,07253	4,9966	1,2809	11162	-2,8614
0,07222	4,9752	1,3070	10848	-2,8498
0,07220	4,9738	1,3638	10922	-2,9948
0,07250	4,9945	1,3182	11125	-2,9362

$\Delta H_4 = -2,899 \pm 0,058$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.88 Entalpia de dissolução de $CuSO_4 . 5,00H_2O$ em $H_2SO_4 . 53,44H_2O$, contendo H_2O e HOx.

m/g	10^4n/mol	$10^4\|\Delta R/R_m\|$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,06240	2,4992	4,8269	10941	+21,131
0,06186	2,4776	4,7128	10952	+20,832
0,06274	2,5128	4,8095	11004	+21,062
0,06226	2,4936	4,6777	10728	+20,124
0,06267	2,5100	4,8031	10905	+20,868

$\Delta H_5 = +20,80 \pm 0,36$ kJ. mol^{-1}

5.3.22 BIS(8-HIDROXIQUINOLINATO) DE ZINCO, $[Zn(Ox)_2]$

Do estudo termoquímico, a 298,15 K (calorímetro LKB), da reacção química traduzida por:

$$H_2SO_4.53,44H_2O(aq) + [Zn(Ox)_2](cr) \longrightarrow 46,44H_2O(l) + 2HOx(cr) + ZnSO_4.7,00H_2O(cr)$$

sendo $H_2SO_4.53,44H_2O$ o solvente calorimétrico, obtiveram-se os valores registados nas tabelas 5.89 e 5.90. Estimou-se o valor $-(0,02 \pm 0,01)$ kJ.mol^{-1} [64] para ΔH_3 e usou-se para ΔH_4 o valor da tabela 5.87.

Do valor de

$$\Delta H_r = -84,35 \pm 0,64 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

calculou-se (usando os parâmetros auxilares da tabela 5.13) o valor para a entalpia molar de formação padrão do complexo:

$$\Delta H^o_f[[Zn(Ox)_2], cr] = -271,7 \pm 3,5 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Tabela 5.89 Entalpia de dissolução de $[Zn(Ox)_2]$ em $H_2SO_4.53,44H_2O$.

m/g	10^4n/mol	$10^4\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,08846	2,5012	1,4864	10829	-64,353
0,08859	2,5049	1,5074	10796	-64,968
0,08872	2,5086	1,5060	10845	-65,106
0,08820	2,4939	1,4815	10846	-64,431
0,08821	2,4941	1,4729	10986	-64,878

$$\Delta H_2 = -64,75 \pm 0,30 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5.90 Entalpia de dissolução de $ZnSO_4.7,00H_2O$ em $H_2SO_4.53,44H_2O$, contendo H_2O e HOx.

m/g	10^4n/mol	$10^4\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ε/J	ΔH/kJ.mol^{-1}
0,07184	2,4984	6,0868	10740	+26,166
0,07125	2,4779	6,0661	10732	+26,273
0,07231	2,5148	6,1513	10999	+26,904
0,07229	2,5141	6,1594	10729	+26,285
0,07123	2,4772	6,0085	10727	+26,019

$\Delta H_5 = +26,33 \pm 0,30$ kJ.mol^{-1}

5.3.23 BIS(8-HIDROXIQUINOLINATO) DE CHUMBO, $[Pb(Ox)_2]$

A reacção química traduzida por:

$$2HNO_3.53,79H_2O(aq) + [Pb(Ox)_2](cr) \longrightarrow 107,58H_2O(l) + 2HOx(cr) + Pb(NO_3)_2(cr)$$

foi estudada, em dioxano/HNO_3 2 M (3:1 em volume), a 298,15K, no calorímetro LKB.

Os resultados experimentais encontram-se registados nas tabelas 5.91 a 5.94. O valor $\Delta H_5 = -(0,44 \pm 0,41)$ kJ.mol^{-1} (tabela 5.71) foi usado no cálculo de

$$\Delta H_r = -59,49 \pm 1,26 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

que por sua vez conduziu ao valor de

$$\Delta^\circ_f\{[Pb(Ox)_2], cr\} = -144,7 \pm 3,4 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Estudou-se, posteriormente, a mesma reacção, em $HNO_3 . 53,79 H_2O$, a 298,15 K, no calorímetro "Dewar", - tabelas 5.95 a 5.97. O valor de $\Delta H_3 = (0,00 \pm 0,01)$ kJ. mol^{-1} foi estimado, a partir de valores da literatura[64].

O valor de

$$\Delta H_r = -60,91 \pm 1,36 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

conjuntamente com os valores dos parâmetros termodinâmicos relevantes da tabela 5.13, permitiu o cálculo de

$$\Delta H^o_f [Pb(Ox)_2, cr] = -144,0 \pm 3,6 \text{ kJ. mol}^{-1}.$$

Tabela 5.91 Entalpia de dissolução de $HNO_3 . 53,79 H_2O$ em Dioxano/HNO_3 2 M .

m/g	10^4n/mol	$10^3 \lvert \Delta R/R_m \rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,25851	2,5048	2,5987	6297,8	-65,339
0,25783	2,4983	2,5567	6323,4	-64,712
0,25878	2,5075	2,5678	6406,2	-65,603
0,25827	2,5025	2,5932	6339,5	-65,693
0,25862	2,5059	2,5948	6352,7	-65,781

$$\Delta H1 = -65,43 \pm 0,39 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Tabela 5.92 Entalpia de dissolução de [Pb(Ox)2] em Dioxano/ /HNO3 2 M, contendo HNO3. 53,79 H2O.

m/g	10^4n/mol	$10^4\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ε/J	ΔH/KJ. mol^{-1}
0,06200	1,2502	9,4034	6325,3	-47,576
0,06131	1,2364	9,4333	6322,9	-48,242
0,06244	1,2590	9,4463	6326,8	-47,470
0,06226	1,2554	9,3406	6347,6	-47,228
0,06198	1,2497	9,2860	6334,0	-47,065

ΔH_2 = -47,521 0,40 KJ. mol^{-1}

Tabela 5.93 Entalpia de dissolução de H_2O em Dioxano/HNO_3 2 M.

m/g	10^2n/mol	$10^3\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ε/J	ΔH/KJ. mol^{-1}
0,24219	1,3444	2,1493	6291,5	-1,0058
0,22454	1,2464	2,0140	6225,7	-1,0060
0,24231	1,3450	2,1210	6353,7	-1,0019
0,24210	1,3439	2,1519	6293,8	-1,0078
0,24147	1,3404	2,1360	6328,9	-1,0085

ΔH_3 = -1,0060 0,0023 KJ. mol^{-1}

Tabela 5.94 Entalpia de dissolução de HOx em Dioxano/HNO_3 2 M .

m/g	10^4n/mol	$10^4\lvert\Delta R/R_m\rvert$	ϵ/J	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,03636	2,5048	2,3063	6342,6	-5,834
0,03587	2,4711	2,1004	6350,6	-5,398
0,03643	2,5096	2,1263	6199,1	-5,252
0,03707	2,5537	2,3077	6192,6	-5,596
0,03597	2,4780	2,2288	6299,4	-5,665

$\Delta H_4 = -5,55 \pm 0,20$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.95 Entalpia de dissolução de $[Pb(Ox)_2]$ em HNO_3. $53,79H_2O$.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ϵ/JK^{-1}	ΔH/kJ. mol^{-1}
0,12178	2,4578	0,0212	555,58	-47,922
0,12301	2,4826	0,0218	548,60	-48,173
0,12418	2,5062	0,0217	555,18	-48,070
0,12406	2,5038	0,0215	554,44	-47,609

$\Delta H_2 = -47,94 \pm 0,24$ kJ. mol^{-1}

Tabela 5.96 Entalpia de dissolução de HOx em HNO_3. 53, 79H_2O, contendo H_2O.

m/g	10^4n/mol	ΔT/K	ε/JK^{-1}	ΔH/KJ. mol^{-1}
0, 07331	5, 0503	0, 0043	557, 60	-4, 748
0, 07263	5, 0034	0, 0041	561, 44	-4, 601
0, 08337	5, 7433	0, 0048	557, 60	-4, 660
0, 07218	4, 9724	0, 0043	550, 80	-4, 763
0, 07281	5, 0158	0, 0042	557, 60	-4, 669

ΔH_4 = -4, 69 ± 0, 06 kJ. mol-1

Tabela 5.97 Entalpia de dissolução de $Pb(NO_3)_2$ em HNO_3. 53, 79H_2O contendo H_2O e HOx.

m/g	10^4n/mol	-ΔT/K	ε/JK^{-1}	ΔH/KJ. mol^{-1}
0, 08315	2, 5105	0, 0106	534, 13	+22, 552
0, 08402	2, 5368	0, 0108	558, 91	+23, 795
0, 08311	2, 5093	0, 0101	545, 44	+21, 954
0, 08238	2, 4872	0, 0098	554, 05	+21, 831
0, 08234	2, 4860	0, 0098	548, 13	+21, 608

ΔH_5 = +22, 35 ± 0, 79 kJ. mol-1

CAPITULO 6

DISCUSSÃO DE RESULTADOS, CONCLUSÕES.

6 DISCUSSÃO DE RESULTADOS, CONCLUSÕES

6.1 ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE HIDROXIQUINOLINAS, NO ESTADO CRISTALINO

Os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, das diferentes hidroxiquinolinas determinadas neste trabalho, por calorimetria de combustão em bomba estática, encontram-se resumidos na tabela 5.9.

A entalpia molar de formação padrão da 8-hidroxiquinolina, no estado cristalino, a 298,15 K, foi anteriormente determinada por diferentes grupos de investigadores, não existindo, no entanto, consistência de resultados. Por isso, procedeu-se à sua redeterminação, no presente trabalho.

Wood e Jones[29] obtiveram, para a entalpia de formação padrão da 8-hidroxiquinolina cristalina, o valor -74,3 $kJ.mol^{-1}$, em condições experimentais bastante precárias (a oxina, obtida comercialmente, foi queimada sem qualquer purificação, não tendo sido testado o seu grau de pureza, baseando-se o resultado na massa de composto queimado; no cálculo da energia de combustão as correções de Washburn, também, não foram incluídas). O valor de ΔH^{o}_{f}(oxina, cr), obtido no presente trabalho, $-(83,0 \pm 1,5)$ $kJ.mol^{-1}$, o único baseado na massa de dióxido de carbono recolhido, concorda, dentro do erro experimental, com o

correspondente valor de Sakiyama *et al*[30], -(81,2±2,0) $kJ.mol^{-1}$, obtido em bomba rotativa, ficando a 3,5 $kJ.mol^{-1}$ do valor de Sullivan e Hunt[28], -(86,5±1,4)$kJ.mol^{-1}$, determinado há quarenta anos.

Não existem na literatura quaisquer valores de entalpias molares de formação padrão, para as outras hidroxiquinolinas estudadas neste trabalho.

6.2 ENTALPIAS MOLARES DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO DE 8-HIDROXIQUINOLINAS, A 298,15 K

Os valores das entalpias molares de sublimação padrão da 8-hidroxiquinolina (HOx) e seus derivados 2-metilo e 5-nitro, a 298,15 K, determinados, neste trabalho, por microcalorimetria Calvet de altas temperaturas, são confirmados pelos correspondentes valores, obtidos pelo método de efusão de Knudsen[100] - ver tabela 6.1.

As entalpias de sublimação da oxina e do seu derivado 2-metilo foram, anteriormente, determinadas por Horton e Wendlandt[31], usando o método de efusão de Knudsen, em condições experimentais não apropriadas ao método usado. Embora o valor, ΔH^{o}_{sub}=87,9 $kJ.mol^{-1}$, obtido por aqueles investigadores seja concordante com os valores determinados no Porto (tabela 6.1), já o valor, para a entalpia de sublimação padrão da 8-hidroxiquinolina, (108,8±0,8) $kJ.mol^{-1}$, é, relativa-

mente aos correspondentes valores registados na tabela 6.1, muito elevado.

Tabela 6.1 Entalpias molares de sublimação padrão, a 298,15K, de 8-hidroxiquinolinas.

Método	ΔH^{o}_{sub}/KJ.mol^{-1}		
	HOx	HOx-Me	HOx-NO_2
" Calvet"	89,0±0,9	87,2±1,9	111,2±3,0
"Knudsen" [100]	89,5±0,9	90,4±0,7	114,1±2,2

6.3 ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE HIDROXIQUINOLINAS, NO ESTADO GASOSO, A 298,15K

A existência de parâmetros termodinâmicos, de boa qualidade, para um número considerável de compostos orgânicos [46,79,101] de estrutura semelhante é, em muitos casos, suficiente para permitir estimativas razoáveis desses mesmos parâmetros para outros compostos, sobre os quais não foram realizadas determinações experimentais. Para isso usam-se esquemas de previsão[46,102-104], mais ou menos empíricos, que

tentam correlacionar essas propriedades termodinâmicas com a estrutura molecular. Assim, por exemplo, as entalpias de formação padrão no estado gasoso são, genericamente, caculáveis por funções aditivas de contribuições de energias de ligação ou de grupos de átomos constituintes das respectivas moléculas. Esta situação é particularmente possível para compostos alifáticos e alicíclicos, dada a qualidade e quantidade de valores existentes para esse tipos de compostos.

Em compostos aromáticos, tal não se verifica, dada a exiguidade e a pouca qualidade de alguns dos dados termoquímicos existentes. Por outro lado, nestes compostos, a existência de uma apreciável deslocalização de densidade electrónica π torna bastante mais difícil utilizar os princípios da transferibilidade e aditividade de contribuições de entalpias de ligação. Cox[105] tentou, com base nos poucos resultados experimentais existentes, estabelecer um esquema de previsão de entalpias de formação de compostos contendo anéis benzénicos substituídos. Este esquema foi, posteriormente, ampliado para a introdução em anéis aromáticos de substituintes alquilo[58], nitro e metoxi[106], assim como para derivados naftalénicos[107].

Para compostos heterociclicos e seus derivados, os valores experimentais existentes na literatura são também escassos e, consequentemente, os esquemas de previsão incipientes. Assim, neste trabalho, efectuaram-se algumas determinações experimentais com a finalidade de dar uma contribuição

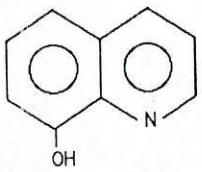
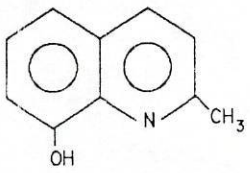
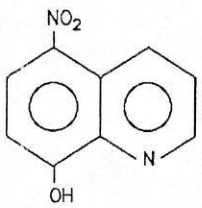
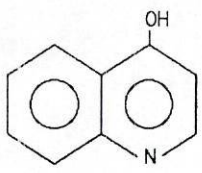
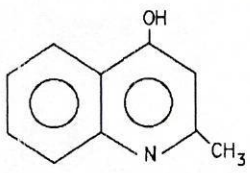
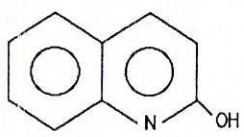
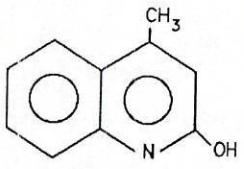
que possibilite a previsão de entalpias de formação padrão em compostos deste tipo.

As entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a 298,15 K, das hidroxiquinolinas, estudadas neste trabalho, foram calculadas a partir das respectivas entalpias de formação padrão no estado cristalino, determinadas por calorimetria de combustão (ver capítulo 3 desta dissertação) e dos valores das entalpias molares de sublimação padrão determinadas pelo método de efusão de Knudsen[100,108]. Optou-se por usar neste cálculo os valores obtidos pelo método de efusão de Knudsen por os mesmos serem, geralmente, considerados de maior precisão e exactidão, relativamente a idênticos valores obtidos pelo método microcalorimétrico. Esta opção é ainda justificada pelo facto de ser possível dispor de valores obtidos por esta técnica para todas as hidroxiquinolinas estudadas.

A tabela 6.2 resume, para as diferentes hidroxiquinolinas estudadas, os valores, a 298,15 K, das entalpias molares de formação padrão nos estados cristalino e gasoso, assim como as respectivas entalpias molares de sublimação padrão.

Os valores das entalpias de formação padrão, a 298,15 K, no estado gasoso, das diferentes hidroxiquinolinas estudadas neste trabalho e resumidas na tabela 6.2, permitem o estabelecimento de algumas conclusões relativamente à relação existente entre esses parâmetros e as respectivas estruturas mo-

Tabela 6.2 - Entalpias molares de formação padrão de hidroxiquinolinas, no estado gasoso, a 298,15 K

Composto	$\Delta H^{\circ}_f(cr)$ /kJ mol^{-1}	ΔH°_{sub}/kJ mol^{-1}	$\Delta H^{\circ}_f(g)$/kJ mol^{-1}
	- 83,0 ± 1,5	89,5 ± 0,9 [100]	6,5 ± 1,7
	- 129,8 ± 2,1	90,4 ± 0,7 [100]	- 39,4 ± 2,2
	- 115,7 ± 1,7	114,1 ± 2,2 [100]	- 1,7 ± 2,8
	- 114,3 ± 2,0	136,4 ± 1,1 [108]	22,1 ± 2,3
	- 162,3 ± 2,7	140,2 ± 1,0 [108]	- 22,1 ± 2,8
	- 144,9 ± 2,3	120,7 ± 0,6 [108]	- 24,2 ± 2,4
	- 189,1 ± 2,8	129,4 ± 1,6 [108]	- 59,7 ± 3,2

leculares.

As tabelas 6.3 e 6.4 apresentam os valores da literatura para as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a 298,15 K, respectivamente, para metilpiridinas[101] e hidroxipiridinas[109].

O esquema 6.1 apresenta um estudo comparativo da variação de entalpias de formação padrão, pela introdução de um grupo metilo na posição orto, relativamente ao heteroátomo (azoto). O incremento verificado por esta substituição, no caso das hidroxiquinolinas, é igual, dentro das incertezas associadas, e da ordem de $-45\ kJ.mol^{-1}$. Idêntica introdução de um grupo metilo em posição orto, na piridina, 2-hidroxipiridina e 3-hidroxipiridina, produz, também, um incremento igual, dentro das incertezas associadas, $-41\ kJ.mol^{-1}$. No entanto, a entrada de um grupo metilo em posição orto na 4-hidroxipiridina traduz-se num incremento energético de apenas $-31\ kJ.mol^{-1}$.

O esquema 6.2 apresenta os incrementos energéticos, que é possível calcular em função dos valores experimentais disponíveis, para a introdução de um grupo metilo na posição para, relativamente ao heteroátomo. Verifica-se que, em ambos os casos esse incremento é igual, dentro das incertezas associadas, e da ordem de $-36\ kJ.mol^{-1}$.

Pode, pois, concluir-se que o efeito da adição de um grupo metilo ao anel piridínico das hidroxiquinolinas depende, fundamentalmente, da sua posição relativamente ao hetero-

Tabela 6.3 - Entalpias molares de formação padrão de piridinas, no estado gasoso, a 298,15 K[101]

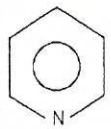
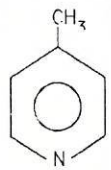
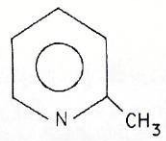
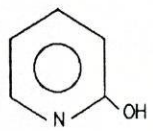
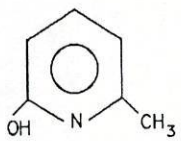
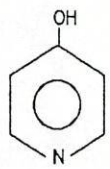
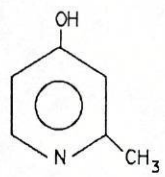
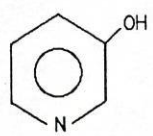
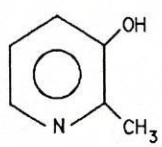
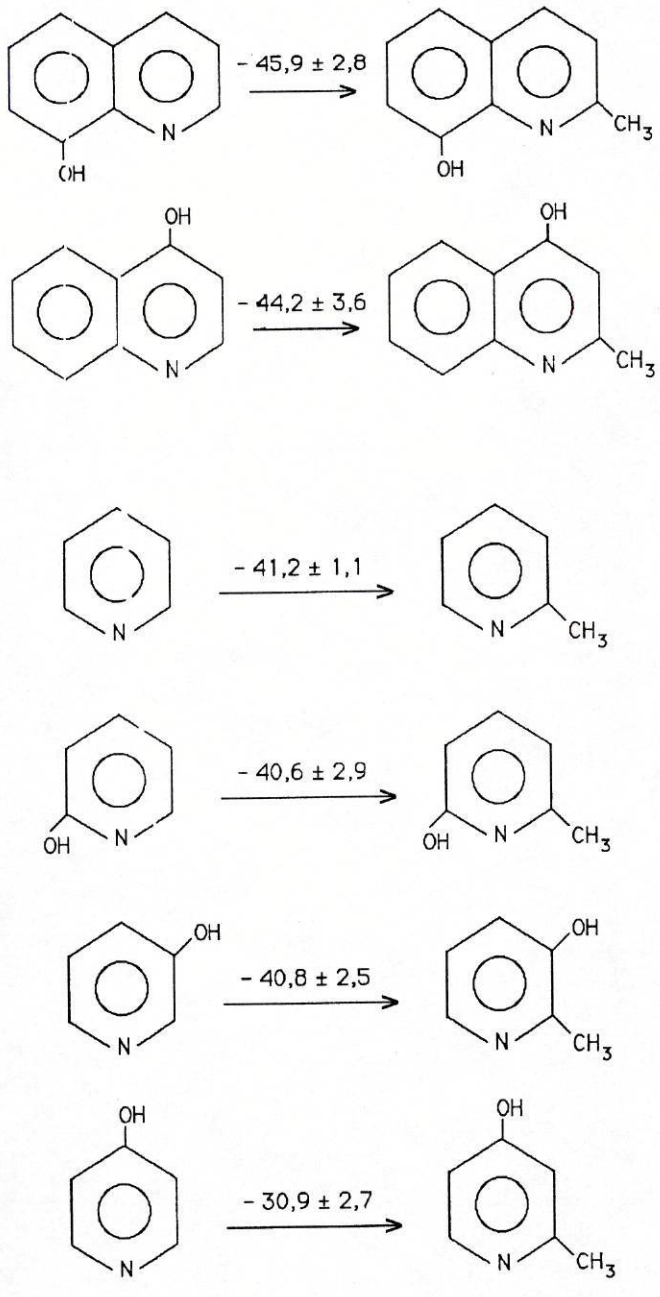
Composto		$\Delta H^{o}_{f}(g)$ / kJ mol^{-1}
	piridina	140,4 ± 0,7
	4-metilpiridina	104,1 ± 0,9
	2-metilpiridina	99,2 ± 0,8

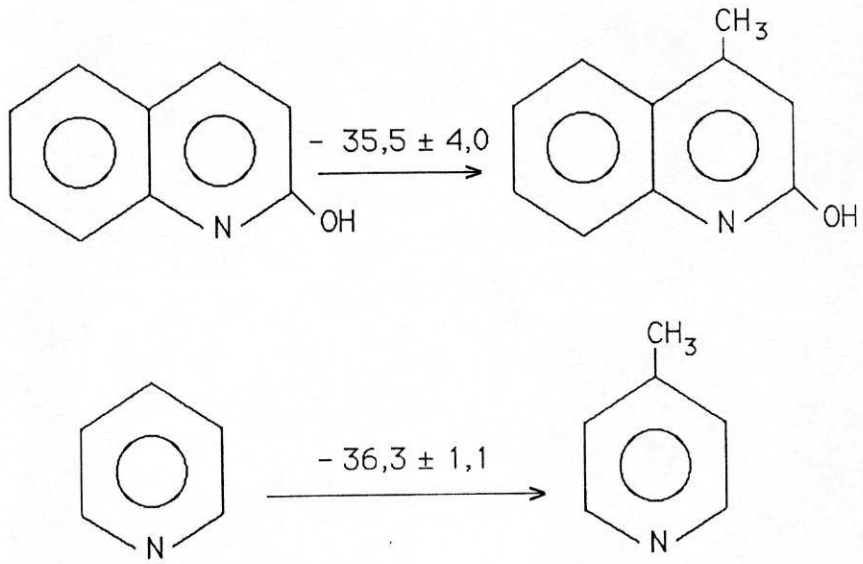
Tabela 6.4 - Entalpias de formação padrão de hidroxipiridinas, no estado gasoso, a 298,15 K[109]

Composto	$\Delta H^{\circ}_{f}(g)$/kJ mol^{-1}
 2-hidroxipiridina	- 79,7 ± 1,5
 2-metil-6-hidroxipiridina	- 120,3 ± 2,5
 4-hidroxipiridina	- 40,8 ± 2,1
 2-metil-4-hidroxipiridina	- 71,7 ± 1,7
 3-hidroxipiridina	- 43,7 ± 1,7
 2-metil-3-hidroxipiridina	- 84,5 ± 1,8



Esquema 6.1

Incrementos em entalpias de formação padrão de compostos heterociclicos azotados, pela introdução de um grupo metilo, na posição orto.



Esquema 6.2

Incrementos em entalpias de formação padrão de compostos heterociclicos azotados, pela introdução de um grupo metilo, na posição para.

átomo e não da sua posição em relação ao grupo hidroxilo. Note-se que este mesmo efeito é verificado na adição do grupo metilo a hidroxipiridinas. A única excepção é a adição do grupo metilo em posição orto à 4-hidroxipiridina, para o qúe não se tem de momento qualquer explicação.

6.4 ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇAO PADRAO DE OXINATOS CRISTALINOS, A 298,15 K

Os valores das entalpias de formação padrão de alguns oxinatos no estado cristalino, $\Delta H^{o}_{f}(cr)$, foram determinados por outros investigadores[26,27], havendo algumas discrepâncias entre os valores obtidos. Procedeu-se à redeterminação desses parâmetros termodinâmicos no intuito de esclarecer a situacão (tabela 6.5). Note-se que se procurou que as condições experimentais das determinações de ΔH^{o}_{f}(oxinatos,cr) fossem idênticas às utilizadas por Jamea[26] .Em alguns casos, procedeu-se a redeterminações em diferentes solventes calorimétricos (ver capítulo 5), obtendo-se sempre resultados concordantes (tabela 6.5) entre si.

Dado que Mortimer e Burkinshaw[27], aquando da determinação dos valores das entalpias molares de formação padrão dos complexos cristalinos, utilizaram nos seus cálculos o valor -(81,2±2,0) $kJ.mol^{-1}$ para a entalpia molar de formação padrão da oxina cristalina, procedeu-se, para fins

Tabela 6.5 Entalpias molares de formação padrão de oxinatos, no estado cristalino, a 298,15 K.

	$\Delta H^{o}_{f}\{[M(Ox)_2], cr\}/kJ.mol^{-1}$			
	Este Trabalho	Mortimer[27]	Jamea[26]	Pilcher[110]
Mn	-316,4±3,3	-279,0±5,0	-307,1±3,2	-307,5±3,8
Co	-161,0±3,4	-162,4±6,0	-199,4±3,3	-159,9±2,9
Ni	-171,2±3,2	-164,0±10,0	-193,3±3,1	-156,2±6,5
	-169,9±3,3[a]			
Cu	-103,9±3,3	-98,5±6,0	-99,1±3,4	
	-102,5±3,3[a]			
Zn	-271,7±3,5	-261,7±5,0	-255,9±3,6	
Cd		-196,2±6,0	-196,9±2,9	
Pb	-144,0±3,6		-154,1±3,6	
	-144,7±3,4[a]			

a ≡ determinações efectuadas num solvente diferente do usado por Jamea[26] .

comparativos, a novo cálculo daqueles parâmetros (tabela 6.5), utilizando o valor obtido neste trabalho para ΔH^{o}_{f}(oxina,cr), ou seja, -(83,0±1,5) kJ.mol^{-1}. Procedeu-se, identicamente com, os valores das entalpias molares de formação padrão dos oxinatos cristalinos publicados por Jamea e Pilcher[26], utilizando, no seu cálculo, para além do novo valor de ΔH^{o}_{f}(cr) da oxina, os valores dos parâmetros termodinâmicos auxiliares, usados neste trabalho, e coligidos na tabela 5.13. Estes valores recalculados de ΔH^{o}_{f}(cr), para os oxinatos, são os registados na tabela (6.5). Posteriormente, às determinações efectuadas durante este trabalho, Pilcher e colaboradores[110] fizeram algumas re(determinações que conduziram a valores de ΔH^{o}_{f}(cr) de oxinatos, registados, igualmente, na tabela 6.5.

Da análise comparativa dos diferentes resultados (tabela 6.5), parece evidente que Mortimer[27] terá obtido um mau valor para a entalpia de formação padrão do oxinato de Mn(II) e que os valores de ΔH^{o}_{f}(cr) para $Co(Ox)_2$ e $Ni(Ox)_2$ publicados por Jamea e Pilcher[26], não seriam de boa qualidade, devido, possivelmente, a um grau de pureza insuficiente dos compostos[110].

6.5 ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇAO PADRAO DOS COMPLEXOS METALICOS NO ESTADO GASOSO, A 298,15K

Os valores de parâmetros termodinâmicos de compostos em fases condensadas dependem não só de forças intramoleculares, mas também de forças intermoleculares. A supressão destas últimas, verificada nos compostos no estado gasoso suposto ideal, permite uma aproximação ao conhecimento das forças intramoleculares, através da interpretação teórica dos valores dos correspondentes parâmetros termodinâmicos no estado gasoso.

Neste trabalho determinaram-se, por calorimetria de solução-reacção, os valores das entalpias de formação padrão de complexos metálicos de 8-hidroxiquinolina e seus derivados 2-metilo e 5-nitro, no estado cristalino, $\Delta H^{o}_{f}(cr)$ (tabelas 6.6, 6.7, 6.8). O cálculo dos correspondentes valores de ΔH^{o}_{f}, referidos ao estado gasoso, requer o conhecimento dos respectivos valores das entalpias molares de sublimação padrão. As entalpias de sublimação padrão da 8-hidroxiquinolina e seu derivado 2-metilo são idênticas e cerca de 25 kJ.mol-1 inferiores ao valor determinado para a 5-nitro-8-hidroxiquinolina (tabela 6.1). Dado o previsível paralelismo entre os valores de ΔH^{o}_{sub} para ligandos e respectivos quelatos de um mesmo metal[111], já verificado para β-dicetonatos [78,112], assumiram-se, para as entalpias de sublimação dos

Tabela 6.6 Entalpias molares de formação padrão de complexos $[M(Ox)_2]$, nos estados cristalino e gasoso, a 298,15K (todos os valores em $kJ.mol^{-1}$).

	$\Delta H^{o}_{f}(cr)$	ΔH^{o}_{sub} [25]	$\Delta H^{o}_{f}(g)$
$[Mn(Ox)_2]$	-316,4±3,3	226±14	-90±14
$[Co(Ox)_2]$	-161,0±3,4	200±10	39±11
$[Ni(Ox)_2]$	-170,6±3,3[a]	139± 6	-32± 7
$[Cu(Ox)_2]$	-103,2±3,3[a]	170± 3	67± 4
$[Zn(Ox)_2]$	-271,7±3,5	178± 6	-94± 7
$[Pb(Ox)_2]$	-144,4±3,6[a]	180±15*	36±16

a ≡ média pesada de dois valores obtidos em condições experimentais diversas.

* ≡ valor estimado.

Tabela 6.7 Entalpias molares de formação padrão de complexos $[M(Ox\text{-}Me)_2]$, nos estados cristalino e gasoso, a 298,15K (todos os valores em $kJ.mol^{-1}$).

	$\Delta H^{\circ}_f(cr)$	ΔH°_{sub}*	$\Delta H^{\circ}_f(g)$
$[Mg(Ox\text{-}Me)_2]$	-610,2±2,6	180±15	-430±15
$[Ca(Ox\text{-}Me)_2]$	-714,1±4,4	180±15	-534±16
$[Sr(Ox\text{-}Me)_2]$	-695,0±2,6	180±15	-515±15
$[Mn(Ox\text{-}Me)_2]$	-418,1±4,3	226±14	-192±15
$[Co(Ox\text{-}Me)_2]$	-256,3±4,4	200±10	-56±11
$[Ni(Ox\text{-}Me)_2]$	-299,1±4,4	139± 6	-160± 6
$[Cu(Ox\text{-}Me)_2]$	-176,8±4,4	170± 3	-7± 5
$[Zn(Ox\text{-}Me)_2]$	-354,8±4,5	178± 6	-177± 8
$[Cd(Ox\text{-}Me)_2]$	-293,8±4,5	154±22	-140±22
$[Pb(Ox\text{-}Me)_2]$	-239,2±4,3	180±15	-59±16

* valores estimados.

Tabela 6.8 Entalpias molares de formação padrão de complexos $[M(Ox\text{-}NO_2)_2]$, nos estados cristalino e gasoso, a 298,15K (todos os valores em $kJ.mol^{-1}$).

	$\Delta H^{\circ}_f(cr)$	ΔH°_{sub}*	$\Delta H^{\circ}_f(g)$
$[Mn(Ox\text{-}NO_2)_2]$	-396,4±3,5	251±14	-145±14
$[Co(Ox\text{-}NO_2)_2]$	-249,3±5,6	225±10	-24±11
$[Ni(Ox\text{-}NO_2)_2]$	-253,4±3,6	164± 6	-89± 7
$[Cu(Ox\text{-}NO_2)_2]$	-191,9±5,7	195± 3	3± 6
$[Zn(Ox\text{-}NO_2)_2]$	-336,2±3,7	203± 6	-133± 7
$[Cd(Ox\text{-}NO_2)_2]$	-257,5±3,9	179±22	-79±22
$[Pb(Ox\text{-}NO_2)_2]$	-233,5±4,0	205±15	-29±15

* valores estimados.

metil-oxinatos, os valores determinados experimentalmente para os oxinatos[25] e, estes mesmos valores, acrescidos de 25 kJ.mol-1, foram usados no cálculo de ΔH^{o}_{f} dos 5-nitro--oxinatos, no estado gasoso (tabelas 6.6, 6.7, 6.8). Com base nos valores de ΔH^{o}_{sub} determinados por Burkinshaw e Mortimer [25], estimou-se o valor (180±10) kJ.mol-1 para as entalpias de sublimação padrão do bis(8-hidroxiquinolinato) de chumbo e dos bis(2-metil-8-hidroxiquinolinatos) de metais alcalinos e de Pb(II) (tabelas 6.6, 6.7).

A representação gráfica (figura 6.1) dos valores das entalpias molares de formação padrão dos quelatos, no estado gasoso (tabelas 6.6, 6.7, 6.8), em função do ião central evidencia uma mesma tendência de variação entre as linhas representativas dos diferentes ligandos.

Com a devida reserva (dadas as estimativas efectuadas das entalpias molares de sublimação dos complexos dos derivados da oxina), da análise da figura 6.1, parece poder dizer--se que a 2-metil-oxina é o ligando para cujos quelatos se verificam os valores mais negativos de entalpias de formação, em fase gasosa, correspondendo aos oxinatos os valores mais positivos.

O efeito indutor do grupo metilo na 2-metil-oxina confere ao azoto piridínico um grau de basicidade[11] acrescido, relativamente ao do azoto da oxina. Pode ser essa a razão principal para a grandeza relativa dos valores de $\Delta H^{o}_{f}(g)$ de 2-metil-oxinatos e correspondentes oxinatos .

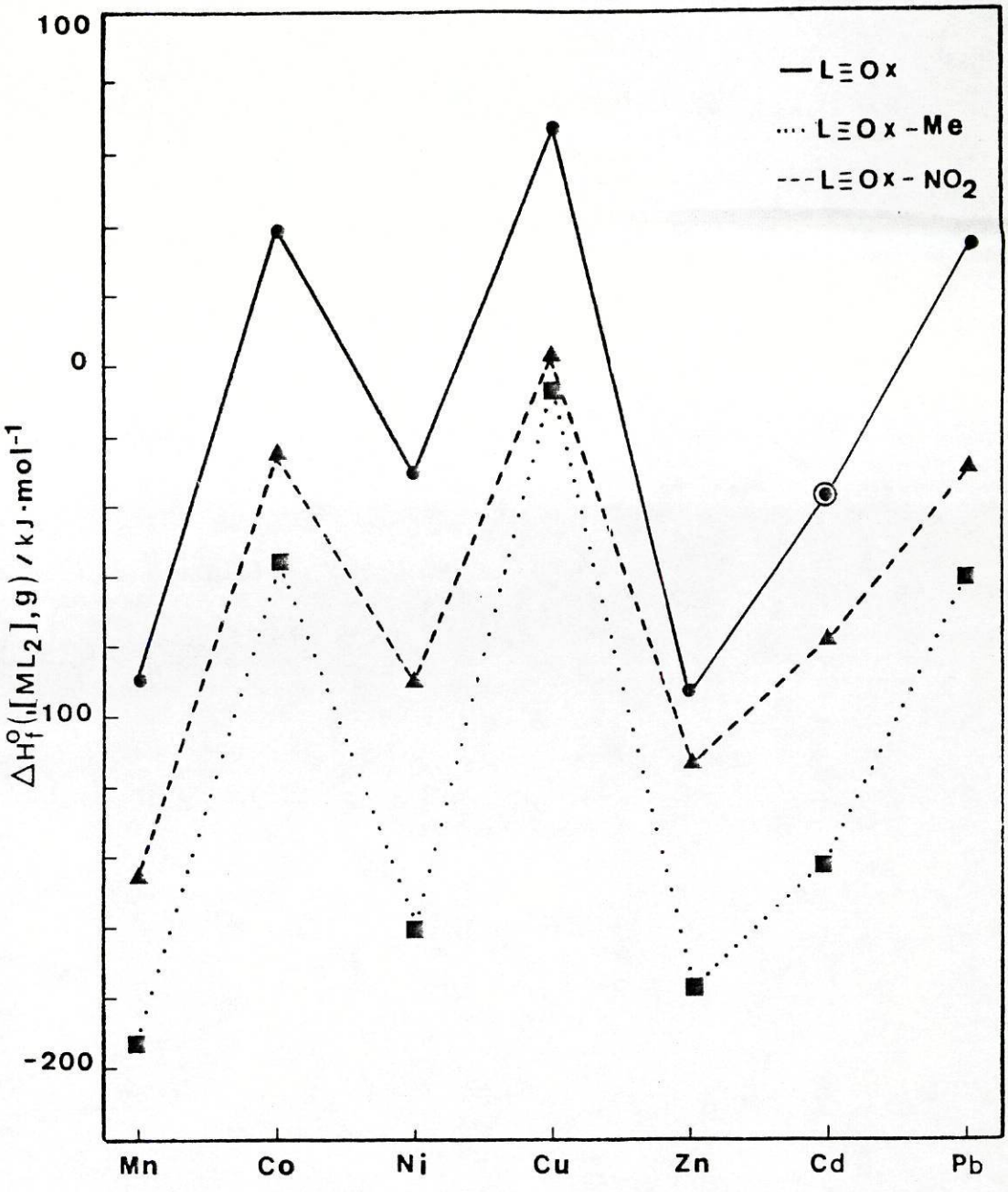


Figura 6.1 Entalpias molares de formação padrão, dos quelatos metálicos, no estado gasoso, a 298,15 K.

Note-se que, em solução aquosa, as constantes de estabilidade dos complexos de 8-hidroxiquinolina são algo mais negativas que as dos correspondentes quelatos da 2-metil-8-hidroxiquinolina[11], o que tem sido atribuido a uma certa inibição esterioquímica do grupo metilo.

As estruturas dos complexos anidros, em fase gasosa, não são conhecidas, prevendo-se, no entanto, que à semelhança dos oxinatos cristalinos[14,16], quer os 8-hidroxiquinolinatos, quer os 2-metil-8-hidroxiquinolinatos tenham estrutura tetraédrica, à excepção dos quelatos de Cu(II) que terão estrutura transplanar. Por outro lado, os complexos hidratados apresentam os dois ligandos sensivelmente no mesmo plano[12-16], estando, portanto, relativamente mais próximos entre si do que numa disposição tetraédrica. Esta será, talvez, a razão pela qual, nos complexos hidratados da 2-metil-oxina, o efeito esterioquímico do grupo metilo se sobrepõe ao seu efeito indutor, promovendo uma destabilização em relação aos oxinatos contendo duas moléculas de água.

Na 5-nitro-oxina o grupo nitro, atractor de densidade electrónica, faz sentir a sua influência sobretudo no anel benzénico em que se insere, aumentando a acidez do oxigénio do grupo hidroxilo deste ligando, relativamente ao da oxina [113]. Por outro lado, Albert e Magrath[7] sugerem que, em solução, a ligação M-O nos oxinatos se formará da combinação entre a oxina aniónica e o ião metálico, pelo que factores que modifiquem o grau de ionização do grupo hidroxilo da

oxina poderão interferir com a quelatação. O grupo nitro, ao favorecer a perda do protão hidroxílico, facilitaria a formação, em solução, dos 5-nitro-oxinatos relativamente aos oxinatos. Embora não esquecendo que os fenómenos em solução são muito mais complexos, devido à existência das interacções dos solventes, do que os fenómenos em fase gasosa, não é, pois, fácil, no estado actual de conhecimento, a explicação para a ocorrência dos valores de $\Delta H^{o}_{f}(g)$ mais negativos para os complexos de 5-nitro-8-hidroxiquinolina do que para os seus congéneres de 8-hidroxiquinolina.

Note-se que, como seria de esperar, para um mesmo ião metálico, a variação relativa das entalpias de formação padrão dos diferentes complexos, no estado gasoso, é semelhante à verificada para as entalpias molares de formação padrão dos correspondentes ligandos, também no estado gasoso (figura 6.2).

6.6 ENTALPIAS DE DISSOCIAÇAO DE LIGAÇAO METAL-LIGANDO

O estudo dos aspectos energéticos da ligação química, nomeadamente da ligação metal-ligando, como medida da sua "força", constitui um dos objectivos deste trabalho.

A energia de dissociação (ED) ou a entalpia de dissoci-

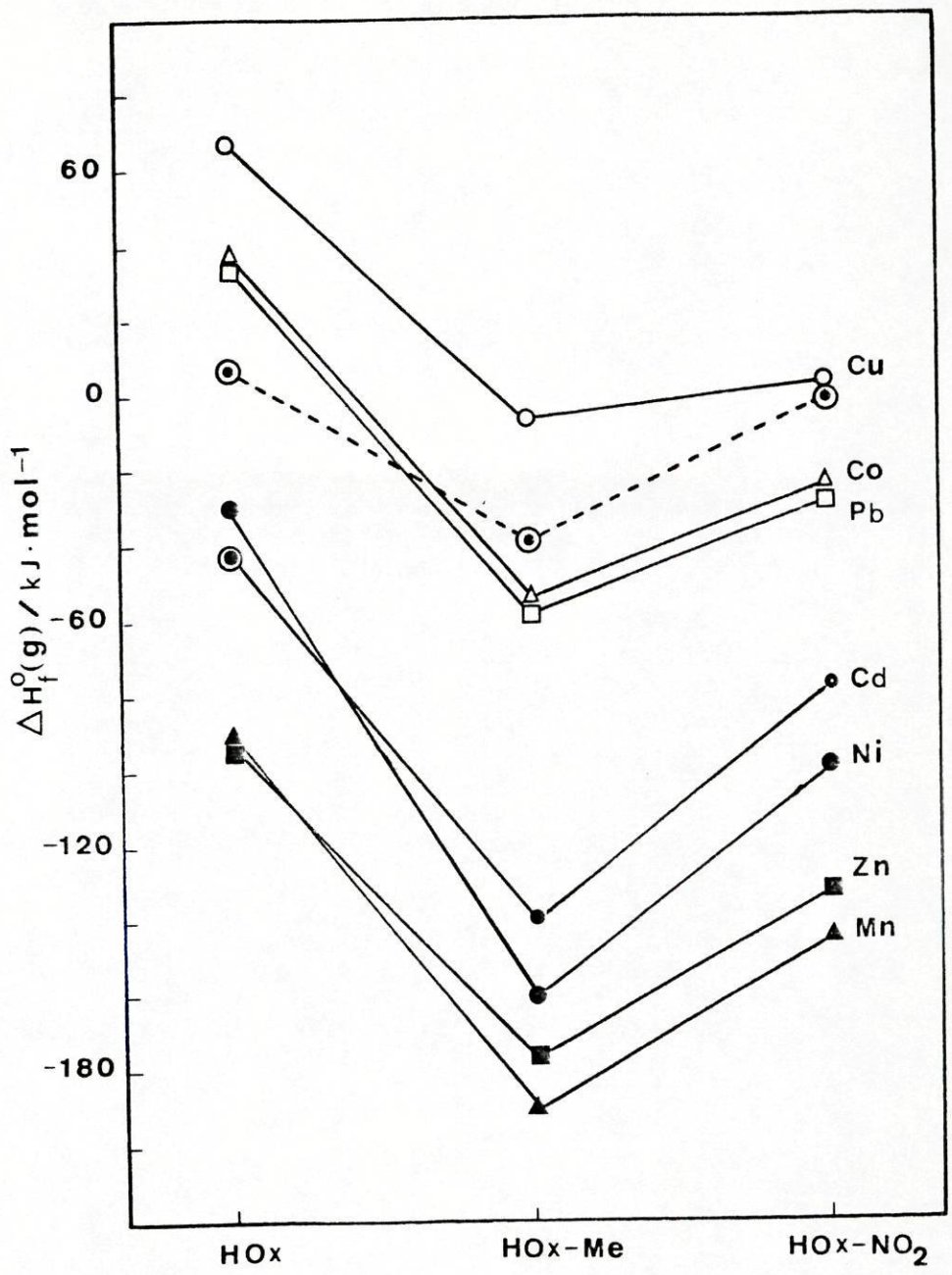


Figura 6.2 Entalpias molares de formação padrão de quelatos metálicos e respectivos ligandos, no estado gasoso, a 298,15 K.

ação (D) de uma ligação química é a variação de energia interna (ΔU) ou de entalpia (ΔH) associada à rotura dessa ligação para formar radicais.

No caso de uma molécula de complexo $[ML_2]$, à reacção de dissociação traduzida por

$$[ML_2]\ (g) \longrightarrow [ML]\ (g) + L\ (g)$$

corresponde uma variação de energia interna e de entalpia dadas, respectivamente, por:

$$\Delta U = ED_1(ML\text{-}L) \text{ e } \Delta H = D_1(ML\text{-}L)$$

Se todas as ligações metal-ligando forem rompidas e puderem ser consideradas equivalentes, a variação de entalpia, ΔH, associada ao processo traduzido por:

$$[ML_2]\ (g) \longrightarrow M\ (g) + 2\ L\ (g)$$

quando dividida pelo número de ligações, constitui a entalpia média de dissociação da ligação metal-ligando, $\langle D\rangle(M\text{-}L)^*$,

---

* O valor médio $\langle D\rangle(M\text{-}L)$ é simplesmente $(D_1+D_2)/2$, mas os valores das entalpias de dissociação devidas às roturas sucessivas não são, normalmente, iguais entre si.

A entalpia de dissociação inclui a energia de reorganização do radical (ou seja, a energia associada à diferença estrutural entre radical livre e ligado ao metal), não constituindo, assim, uma medida directa da "força" da ligação. O efeito das energias de reorganização pode, no entanto, numa primeira aproximação, ser eliminado se se considerar a entalpia de dissociação metal-ligando relativamente à entalpia de dissociação hidrogénio-ligando,

$$\langle D \rangle (M\text{-}L) - D(H\text{-}L).$$

A entalpia de dissociação da ligação (O-H) na 8-hidroxiquinolina e seus derivados 2-metilo e 5-nitro está associada ao processo traduzido por:

$$H\text{-}L\ (g) \longrightarrow H\ (g) + L^{\bullet}(g)$$

e pode ser dada pelos valores das entalpias de formação padrão das espécies envolvidas , ou seja,

$$D(H\text{-}L) = \Delta H^{o}_{f}(H, g) - \Delta H^{o}_{f}(HL, g) + \Delta H^{o}_{f}(L, g)$$

Da mesma forma, o valor da entalpia média de dissociação da ligação metal-ligando pode ser calculada por:

$$\langle D \rangle (M\text{-}L) = 1/2\ [\Delta H^{o}_{f}(M, g) - \Delta H^{o}_{f}(ML_2, g)] + \Delta H^{o}_{f}(L, g)$$

e consequentemente vem:

$$\langle D\rangle(M\text{-}L) - D(H\text{-}L) = 1/2\ [\Delta H^{o}_{f}(M,g) - \Delta H^{o}_{f}(ML_2,g)] - \Delta H^{o}_{f}(H,g) + \Delta H^{o}_{f}(HL,g)$$

Esta grandeza $\langle D\rangle(M\text{-}L) - D(H\text{-}L)$ representa a diferença entre a entalpia de ligação do ligando ao metal, relativamente à da ligação ao hidrogênio e, portanto, é uma medida da especificidade da ligação do ligando ao metal.

No cálculo das diferenças $\langle D\rangle(M\text{-}L) - D(H\text{-}L)$, registadas na tabela 6.9, utilizaram-se os valores de $\Delta H^{o}_{f}(M\,g)$ compilados por Pilcher e Skinner[114] e

$$\Delta H^{o}_{f}(H,g) = 218,00 \pm 0,01\ \text{kJ.mol}^{-1}\ [72].$$

Note-se que, em virtude das estimativas efectuadas ao calcular os valores de $\Delta H^{o}_{f}(g)$ relativos aos complexos metálicos da 5-nitro-oxina e da 2-metil-oxina, a análise comparativa dos valores de $\langle D\rangle(M\text{-}L) - D(H\text{-}L)$ é efectuada com as devidas reservas.

Para um mesmo metal, os valores de $\langle D\rangle(M\text{-}L) - D(H\text{-}L)$, considerando as incertezas associadas, não variam significativamente com o ligando, parecendo, no entanto, que a ligação metal-ligando será, relativamente à ligação hidrogênio-ligando ligeiramente mais forte no caso de quelatos da 5-nitro-oxina (ver figura 6.3).

Uma análise dos valores das diferenças $\langle D\rangle(M\text{-}L)\text{-}D(H\text{-}L)$

Tabela 6.9 Valores de <D>(M-L) - D(H-L) em complexos [ML_2], sendo L ≡ Ox, Ox-Me e Ox-NO_2.

	$\Delta H^{o}_{f}(M,g)$ [114]	<D>(M-L) - D(H-L)/kJ.mol^{-1}		
		L=Ox	L=Ox-Me	L=Ox-NO_2
Mg	147,1±0,8	32± 8*	31± 8	
Ca	177,8±0,8	89± 8*	99± 8	
Sr	163,6±4,2	100± 9*	82± 8	
Mn	279,1±5,5	-27± 8	-22± 8	-7± 8
Co	425,1±6,2	-18± 7	-17± 7	5± 7
Ni	430,1±6,0	19± 5	38± 5	40± 5
Cu	337,6±1,2	-76± 3	-85± 3	-52± 4
Zn	130,4±0,2	-99± 4	-104± 5	-88± 4
Cd	110,0±0,4	-135±12*	-132±11	-125±11
Pb	195,2±0,8	-132± 8	-130± 8	-108± 8

* valores calculados a partir dos valores determinados por Jamea e Pilcher[26].

mostra ainda que a ligação metal-ligando é bastante mais forte do que a ligação hidrogénio-ligando quando se trata de metais alcalinos, tabela 6.9. Essa diferença torna-se menor para os metais de transição, apresentando um máximo para níquel e uma acentuada queda para cobre e zinco (para Mn, Cu, Zn, Cd e Pb a ligação do ligando ao metal é mais fraca que a ligação ao hidrogénio) - figura 6.3.

A ligação metal-ligando é efectuada, nestes complexos, pelo oxigénio do grupo hidroxilo e pelo azoto piridínico do ligando, podendo escrever-se a seguinte relação:

$$\langle D\rangle(M\text{-}L) = \langle D\rangle(M\text{-}O) + \langle D\rangle(M\text{-}N)$$

Sendo impossível saber qual das ligações é a mais energética, pode-se, no entanto, ter uma ideia do valor médio da entalpia de dissociação da ligação metal-ligando, se se conhecer o valor da entalpia de dissociação hidrogénio-ligando.

Uma vez que o efeito indutor do grupo metilo não se faz sentir, significativamente, no anel que contém o grupo hidroxilo (note-se que a acidez deste grupo é idêntica para a oxina e seu derivado 2-metilo[11]), pode assumir-se um mesmo valor para a entalpia de dissociação da ligação O-H na oxina e na 2-metil-oxina. Numa primeira aproximação, o valor da entalpia de dissociação da ligação (O-H) no fenol, (363±9) $kJ.mol^{-1}$[115], foi usada no cálculo dos valores de $\langle D\rangle(M\text{-}L)$

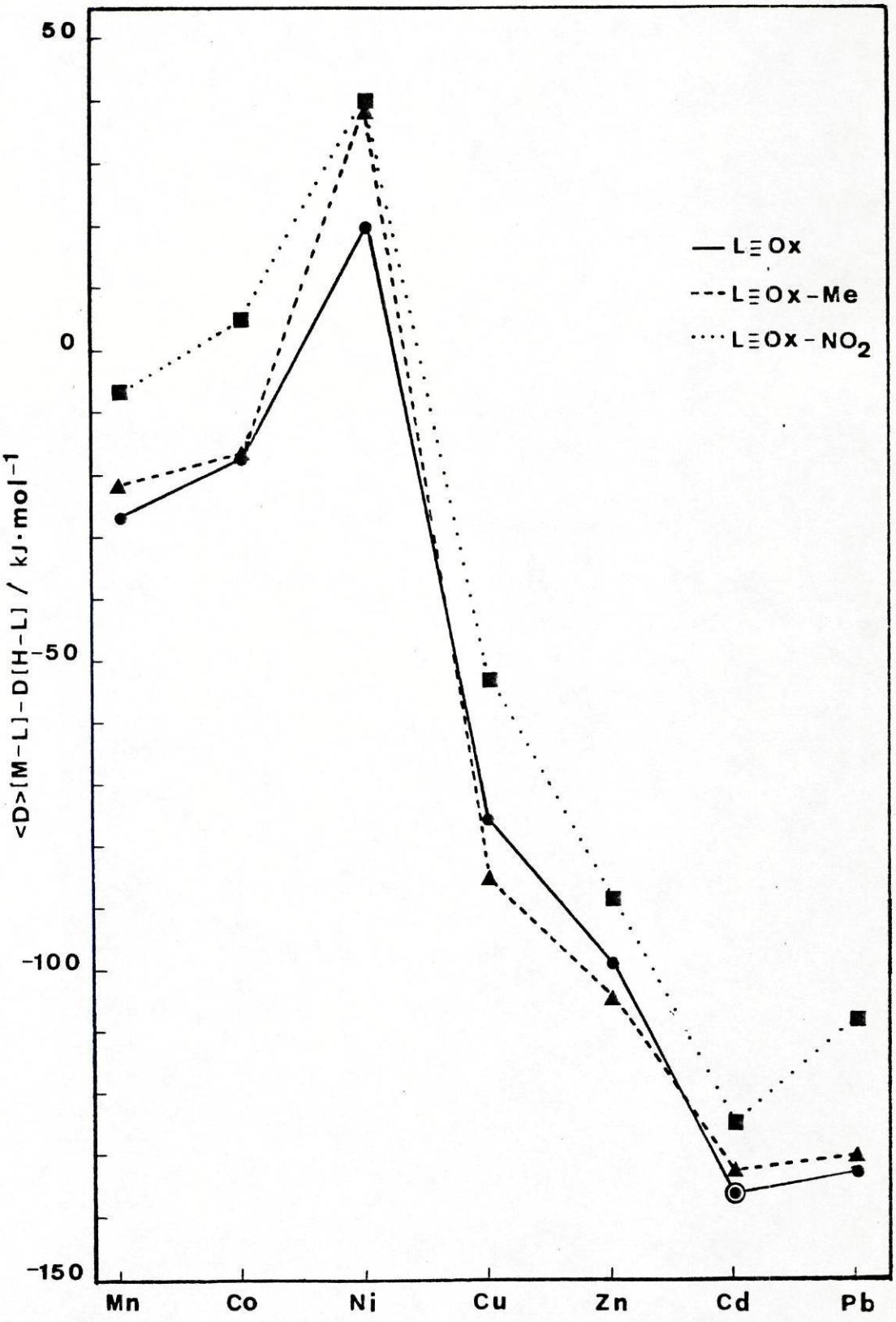


Figura 6.3 Variação de <D>(M-L) - D(H-L) em complexos metálicos de oxinas e de oxinas substituidas.

para L≡Ox e Ox-Me, que se encontram registados na tabela 6.10. Nesta base e, dentro das incertezas associadas aos valores das entalpias médias de dissociação metal-ligando, estas parecem não depender significativamente da estrutura do ligando.

O radical 5-nitro-oxinato é, provavelmente, mais estável que o radical oxinato, pelo que a entalpia de dissociação da ligação (O-H) será, na 5-nitro-oxina, algo inferior à de idêntica ligação na oxina. É, no entanto difícil e, dadas as aproximações já efectuadas, aquando do cálculo dos valores de $\Delta H^{o}_{f}(g)$ dos 5-nitro-oxinatos metálicos, de pouco interesse a estimativa desse valor de D(O-H). O valor menos positivo de D(H-L) para L≡5-nitro-oxina poderá, eventualmente, compensar os valores mais positivos de <D>(M-L)-D(H-L), obtidos para L≡Ox-NO_2, relativamente aos de idênticas diferenças verificados para L≡Ox ou Ox-Me, conduzindo, assim, a entalpias médias de dissociação metal-ligando semelhantes para os quelatos dos diferentes ligandos. Note-se que nos β-dicetonatos[112,116] a energia da ligação metal-ligando é independente da estrutura do ligando e, que, portanto, a conjectura anteriormente efectuada poderá não ser desprovida de sentido.

Nos quelatos de β-dicetonas, a ligação do metal a cada um dos ligandos realiza-se por dois átomos de oxigénio [78,112,116]. Na tabela 6.10 encontram-se coligidos os valores das entalpias médias de dissociação metal-ligando para

Tabela 6.10 Entalpias médias de dissociação metal-ligando, <D>(M-L), em quelatos [ML_2].

M	<D>(M-L)/KJ.mol^{-1}		
	L≡Ox	L≡Ox-Me	L≡β-Dicetona[a]
Mg	395±12[b]	394±12	460±20
Ca	451±12[b]	461±12	510±20
Sr	463±13[b]	445±12	490±20
Mn	336± 9	341±12	424±20
Co	345±11	346±11	408±20
Ni	382±10	401±10	406±20
Cu	287± 9	278±10	332±20
Zn	264±10	259±10	296±20
Cd	228±15[b]	231±14	256±20
Pb	231±12	233±12	

a ≡ valores calculados a partir dos valores de <D>(M-O) reunidos por Ribeiro da Silva e Ferrão [116].

b ≡ valores calculados a partir de valores da literatura[26].

β-dicetonatos, do tipo $[M(\beta\text{-dic})_2]$, calculadas a partir dos valores médios de entalpias médias de dissociação metal-oxigénio reunidos por Ribeiro da Silva e Ferrão[116]. Estes valores de <D>(M-L) para β-dicetonatos, oxinatos e 2-metil-oxinatos de metais de transição estão representados graficamente na figura 6.4 é de notar, no caso dos β-dicetonatos metálicos, a não existência de um máximo no Ni para a entalpia de dissociação metal-β-dicetonato, ao contrário do que acontece com os valores de <D>(M-Ox) e de <D>(M-Ox-Me). Do Ni ao Cd existe uma tendência semelhante de variação de entalpias de dissociação para β-dicetonatos, oxinatos e 2-metil-oxinatos.

Para complexos ML_n de um mesmo metal M e de ligandos, L, do mesmo tipo, se <D>(M-L) - D(H-L) é constante, da equação que traduz estas diferenças

$$<D>(M\text{-}L) - D(H\text{-}L) = 1/n[\Delta H^{\circ}_f(M,g) - \Delta H^{\circ}_f(ML_n,g)] - \Delta H^{\circ}_f(H,g) + \Delta(HL,g)$$

infere-se que $\Delta H^{\circ}_f(ML_n,g) - n\Delta H^{\circ}_f(HL,g)$ será, igualmente, constante. Sendo assim, a representação gráfica de $\Delta H^{\circ}_f(ML_n,g)$ em função de $\Delta H^{\circ}_f(HL,g)$ deveria ser linear e de declive n[111]. Evidentemente, que por dois pontos (complexos de um dado metal com oxina ou 2-metil-oxina) passa sempre uma recta, pelo que seria prematuro afirmar (se bem que de uma forma geral os declives dessas rectas não se

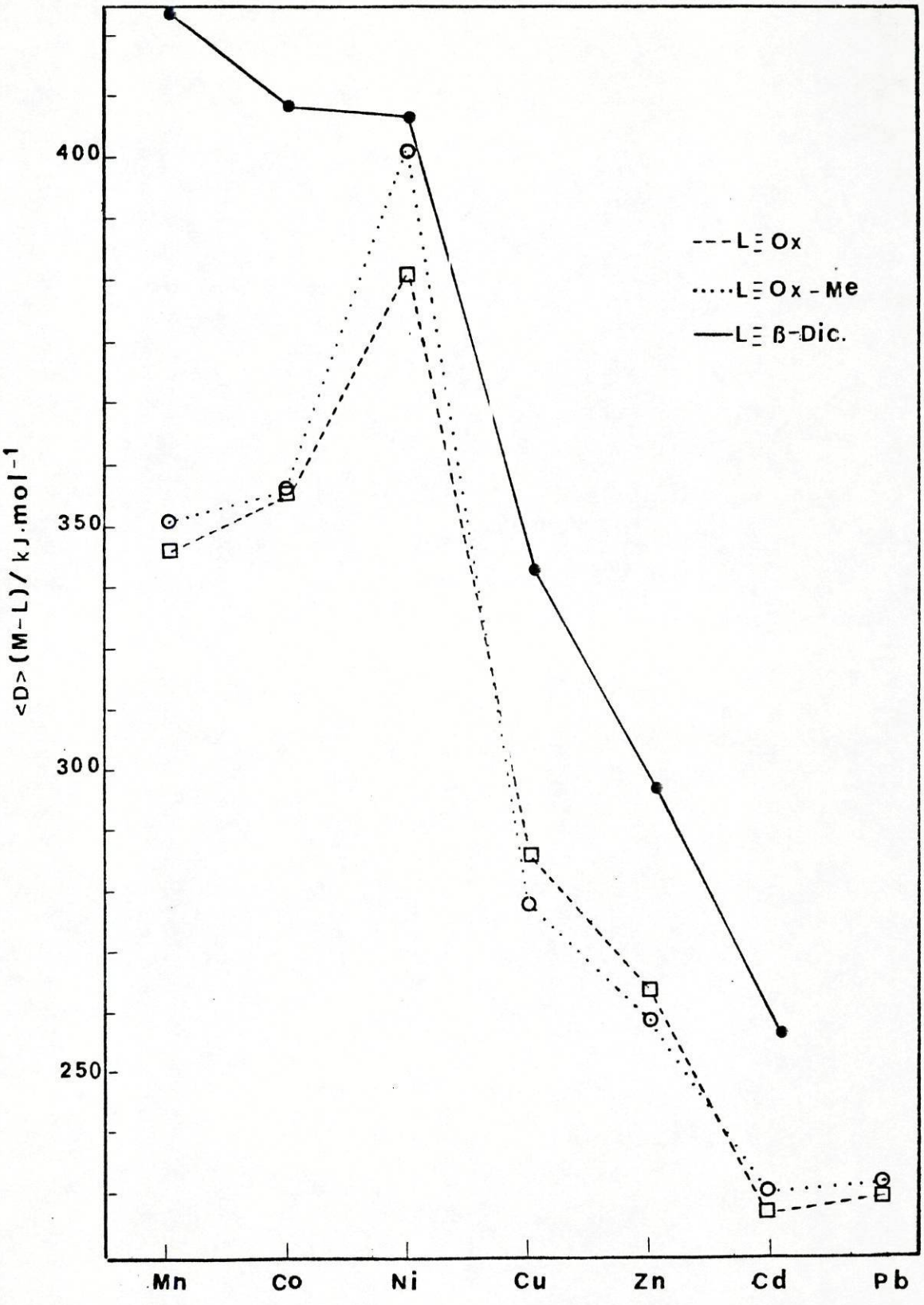


Figura 6.4 Variação de <D>(M-L) em complexos metálicos de oxina, 2-metil-oxina e β-dicetona.

afastem muito do valor previsto (2)) que os quelatos das 8-hidroxiquinolinas em que a ligação (O-H) seja energeticamente idêntica, obedecem à correlação estabelecida. Futuramente, do conhecimento de mais alguns complexos que satisfaçam a correlação, poder-se-ão estimar correctamente valores de entalpias de formação de um número ainda maior de outros complexos.

APÊNDICE

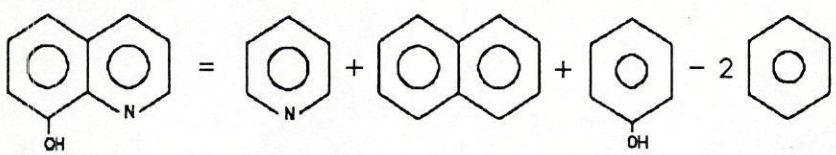
APENDICE 1

ESTIMATIVA DE VALORES DE H_T-H_{298}

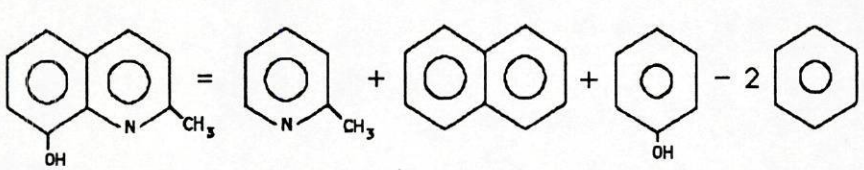
Os valores de $[H_T-H_{298}](g)$, para a 8-hidroxiquinolina, 2-metil-8-hidroxiquinolina e 5-nitro-8-hidroxiquinolina, foram estimados, usando um método aditivo, a partir de valores experimentais, existentes na literatura[79], para outros compostos.

No cálculo de $[H_T-H_{298}]$, para os ligandos em estudo, estabeleceram-se os seguintes esquemas aditivos:

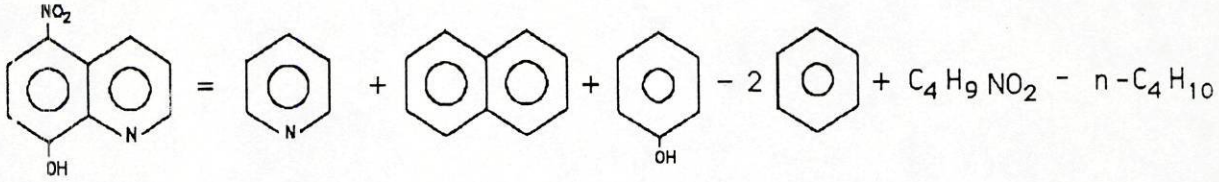
8-hidroxiquinolina = piridina + naftaleno + fenol - 2 benzeno;



2-metil-8-hidroxiquinolina = metil-piridina + naftaleno + + fenol - 2 benzeno;



5-nitro-8-hidroxiquinolina = piridina + naftaleno + fenol- - 2 benzeno + 1-nitrobutano - - butano.



REFERÊNCIAS

REFERENCIAS

1 - A. A. A Hatez, I. M. A. Awad, K. M. Hassan, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 52, 2753 (1987).

2 - L. L. Merritt Jr., J. K. Walker, *Ind. Eng. Chem.*, 16, 387 (1944).

3 - J. P. Phillips, *Chem. Rev.*, 56, 271 (1955).

4 - A. T. Rane, *J. Sc. Ind. Res.*, 43, 261 (1984).

5 - D. J. Turner, *J. Appl. Chem. Biothecnol.*, 22, 689 (1972).

6 - D. J. Turner, *J. Appl. Chem. Biothecnol.*, 22, 983 (1972).

7 - A. Albert, D. Magrath, *Biochem. J.*, 41, 534 (1947).

8 - R. Berg, *Z. Anal. Chem.*, 71, 361 (1927).

9 - W. D. Johnston, M. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5239 (1952).

10 - W. D. Johnston, M. Freiser, *Anal. Chim. Acta*, 11, 201 (1954).

11 - D. Fleisher, H. Freiser, *J. Phys. Chem.*, 63, 260 (1959).

12 - L. L. Merritt Jr., *Analyt. Chem.*, 25, 718 (1953).

13 - L. L. Merritt Jr., R. T. Cady, B. W. Mundy, *Acta Cryst.*, 7, 473 (1954).

14 - R. Kruh, C. W. Dwiggins, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 806 (1955).

15 - G. J. Palenik, *Acta Cryst.*, 17, 696 (1964).

16 - N. Ohkaku, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, 10, 798 (1971).

17 - R. G. Charles, *J. Phys. Chem.*, 61, 1640 (1957).

18 - M. Borrel, R. Pâris, *Anal. Chim. Acta*, 4, 267 (1950).

19 - R. Charles, A. Langer, *J. Phys. Chem.*, 63, 603 (1959).

20 - R. Charles, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 20, 211 (1961).

21 - R. Charles, *Anal. Chim. Acta*, 27, 474 (1962).

22 - R. Charles, A. Perrotto, M.A. Dolan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 45 (1963).

23 - R. Charles, W.D. Johnston, R.C. Miller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1693 (1964).

24 - P. Kokkonen, L. Palmu, L.H.J. Lajunen, *Thermochim. Acta*, 114, 329 (1987).

25 - P.M. Burkinshaw, C.T. Mortimer, *J. Chem. Soc. Dalton*, 75 (1984).

26 - E.H. Jamea, G. Pilcher, *Thermochim. Acta*, 89, 1 (1985).

27 - C.T. Mortimer, comunicação pessoal (1987).

28 - M.V. Sullivan, H. Hunt, *J. Phys. Chem.*, 53, 497 (1949).

29 - J.L. Wood, M.M. Jones, *J. Phys. Chem.*, 67, 1049 (1963).

30 - M. Sakiyama, T. Nakano, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 1705 (1975).

31 - G.R. Horton, W.W. Wendlandt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 241 (1963).

32 - M.L. MacGlashan, *"Manual of Symbols and Terminology for Physico-Chemical Quantities and Units"*, I.U.P.A.C., Butterworths, London (1970).

33 - *"The International Practical Temperature Scale of 1968"*, HMSO, London (1969).

34 - I.U.P.A.C., *Pure and Appl. Chem.*, 51, 409 (1979).

35 - I. U. P. A. C., *"Nomenclature of Organic Chemistry"*, Butterworths, London (1969).

36 - F. D. Rossini, editor, *"Experimental Thermochemistry"*, vol. 1, Interscience, New York (1956).

37 - H. A. Skinner, editor, *"Experimental Thermochemistry"*, vol. 2, Interscience, New York (1962).

38 - E. Calvet, *"Microcalorimetry of Slow Phenomena"*, cap. 12 da referência 36.

39 - E. Calvet, *"Recent Progress in Microcalorimetry"*, cap. 17 da referência 37.

40 - J. Coops, D. Melder, J. W. Dienske, J. Smittenberg, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 65, 128 (1946).

41 - J. Coops, K. Van Nes, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 66, 161 (1947).

42 - J. Coops, R. S. Jessup, K. Van Nes, *"Calibration of Calorimeters for Reactions in a Bomb at Constant Volume"*, cap. 3 da referência 36.

43 - I. Wadso, *Science Tools*, 13, 33 (1966).

44 - H. C. Dickinson, *Bull. Nat. Bur. Std. (U. S.)*, 11, 189 (1915).

45 - S. R. Gunn, *J. Chem. Thermodynamics*, 3, 19 (1971).

46 - J. D. Cox, G. Pilcher, *"Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds"*, Academic Press, London (1970).

47 - E. W. Washburn, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 10, 525 (1933)

48 - W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington, *J. Phys. Chem.*, 58, 152 (1954).

49 - W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington, *"Standard States and Corrections for Combustions in a Bomb at Constant Volume"*, cap. 5 da referência 36.

50 - Capítulos 2-7, 14 da referência 37.

51 - A. T Hu, G. C. Sinke, M. Mansson, B. Ringner, *J. Chem. Thermodynamics*, 4, 283 (1972) .

52 - S. Sunner, M. Mansson, editores, *"Experimental Chemical Thermodynamics Vol. 1: Combustion Calorimetry"*, Pergamon Press, Oxford (1979).

53 - S. R. Gunn, *J. Phys. Chem.*, 69, 2902 (1965).

54 - C. E. Vanderzee, *J. Chem. Thermodynamics*, 13, 947 (1981).

55 - F. D. Rossini, W. E. Deming, *J. Wash. Acad. Sci.*, 29, 416 (1939)

56 - F. D. Rossini, *"Assignement of Uncertainties to Thermochemical Data"*, cap. 14 da referência 36.

57 - G. Olofsson, *"Assignement of Uncertainties"*, cap. 6 da referência 52.

58 - M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. A. V. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, 16, 1149 (1984).

59 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, *Rev. Port. Quím.*, 26, 163 (1984).

60 - M. D. M. C. Ribeiro da Silva, *"Dissertação de Doutoramento"*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1985)

61 - R. S. Jessup, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 21, 475 (1938).

62 - E. J. Prosen, F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **27**, 289 (1941).

63 - F. D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **6**, 1 (1931).

64 - D. D Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schum, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, (1982) ; Suplemento no 2.

65 - A. J. Head, W. D. Good, *"Combustion of Liquid/Solid Organic Compounds with Non-Metallic Hetero-Atoms"*, cap. 9 da referência 52.

66 - H. M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1171 (1938).

67 - a) J. A. S. Teixeira, *Seminário em Termoquímica*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1987); b) J. M. Gonçalves, *Seminário em Termoquímica*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1987).

68 - M. M. S. S. F. Bártolo, *Seminário em Termoquímica*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1988).

69 - F. M. Fraser, E. J. Prosen, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **55**, 329 (1955).

70 - J. D. Cox, *"Test and Auxiliary Substances in Combustion Calorimetry"*, cap. 4 da rererência 52.

71 - G. Pilcher, *Programa Deltad 30*, Department of Chemistry, University of Manchester (1979).

72 - CODATA, *J. Chem. Thermodynamics*, **10**, 903 (1978).

73 - E. D. Prosen, *"Combustion in Bomb of Compounds Containing Carbon, Hydrogen, Oxygen and Nitrogen"*, cap. 6 da referência 36.

74 - G. Pilcher, *Programa Wash CHON*, Department of Chemistry, University of Manchester (1979).

75 - F. A. Adedeji, D. L. S. Brown, J. A. Connor, W. L. Leung, I. M. Paz-Andrade, H. A. Skinner, *J. Organometal. Chem.*, 97, 221 (1975).

76 - *"Microcalorimètre Calvet, Modèle Haute Temperature Ambiente - 1000°C"* Notice d'Utilisation, SETARAM, Lyon, France.

77 - E. Calvet, *C. R. Ac. des Sciences*, 226, 1702 (1948).

78 - M. L. C. C. Ferrão, *"Dissertação de Doutoramento"*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1982).

79 - R. D. Stull, E. F. Westrum, G. C. Sinke, *"The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds"*, John Wiley & Sons, Inc. New York (1969).

80 - *"LKB 8700-1 Precision Calorimetry System for Reaction and Solution Calorimetry"*, Instruction Manual, LKB - Producter AB, Stockolm (1967).

81 - S. Sunner e I. Wadso, *Acta Chem. Scand.*, 13, 97 (1959).

82 - S. Sunner e I. Wadso, *Science Tools*, 13, 1 (1966).

83 - M. A. V. Ribeiro da Silva, *"Ph. D. Thesis"*, University of Surrey (1973).

84 - M. T. Zafarani-Moattar, *"Ph. D. Thesis"*, University of Manchester (1979).

85 - J. A. M. Simões, *"Tese de Doutoramento"*, I. S. T., Lisboa (1980).

86 - G. Bosson, F. Gutman, L.L. Simons, *J. Appl. Phys.*, **21**, 1267 (1950).

87 - R.J. Irving, I. Wadso, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 195 (1964)

88 - J.O Hill, G. Ojelund, I. Wadso, *J. Chem. Thermodynamics*, **1**, 111 (1969).

89 - S.R. Gunn, *J. Chem. Thermodynamics*, 2, 535 (1970).

90 - M.V. Kilday, E.J. Prosen, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **A77**, 581 (1973).

91 - R.L. Montegomery, R.A. Melaugh, C.C. Lau, G.H. Meier, H.H. Chan, F.D. Rossini, *J. Chem Thermodynamics*, 9, 915 (1977).

92 - C.E. Vanderzee, D.H. Waugh, N.C. Haas, *J. Chem. Thermodynamics*, 13, 1 (1981).

93 - F.E. Bartel, R.M. Suggitt, *J. Phys. Chem.*, 58, 36 (1954).

94 - R.C. Weast, editor, *"Handbook of Chemistry and Physics"*, 55th edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, (1974-1975).

95 - A. I. Vogel, *"A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis"*, Longmans, Green and Co., London (1948).

96 - I.M. Koltoff, E.B. Saudel, E.J. Meehan, S. Buckenstein, *"Quantitative Chememical Analysis"*, 4th edition, The McMillan Company, New York (1969).

97 - D.D Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin, *"Purification of Laboratory Chemicals"*, 2nd edition, Pergamon Press, Oxford (1980).

98 - J. L. O. Cabral, *"Química Analítica Complementar, Trabalhos Prácticos"*, Lab. Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1968/69).

99 - H. A. Flaschka, *"EDTA Titrations"*, Pergamon Press, London (1959).

100 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, M. A. R. Matos, *J. Chem. Thermodynamics*, 21, 159 (1989).

101 - J. B. Pedley, J. Rylance, *"NPL Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds"*, University of Sussex (1977).

102 - H. A. Skinner, *"Thermochemistry of molecules, molecules-ions and free radicals. Factors influencing bond energies in these species"*, em M. A. V. Ribeiro da Silva, editor, *"Thermochemistry and its Applications to Chemical and Biological Systems"*, NATO ASI Series, Series C, Vol. 119, D. Reidel Publishing Company, Dordiecht, Holanda (1984).

103 - S. W. Benson, *"Thermochemical Kinetics"*, 2nd edition, J. Wiley, New York (1976).

104 - M. M. H. M. Bastos, *"Métodos semi-empíricos para o cálculo de propriedades termodinâmicas de alcanos"*, Monografia Científica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1982).

105 - J. D. Cox, *"A Method for Estimating the Enthalpies of Formation of Benzene Derivatives, in the Gas State"*, *NPL Repport Chem.*, 83, Teddington, U. K. (1978).

106 - M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. A. V. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **18**, 295 (1986).

107 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, *J. Chem. Thermodynamics*, **20**, 969 (1988).

108 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, resultados não publicados.

109 - S. Suradi, N. El Saiad, G. Pilcher, H. A. Skinner, *J. Chem. Thermodynamics*, **14**, 45 (1982).

110 - G. Pilcher, comunicação pessoal.

111 - G. Pilcher, *Pure Appl. Chem.*, **61**, 855 (1989).

112 - M. A. V. Ribeiro da Silva, *"Thermochemistry of β-Diketonates. Metal-Oxygen Bond Enthalpies"*, em M. A. V. Ribeiro da Silva, editor, *"Thermochemistry and its Applications to Chemical and Biological Systems"*, NATO ASI Series, Series C, Vol. 119, D. Reidel Publishing Company, Dordiecht, Holanda (1984).

113 - S. G. Schulman, H. Gershon, *J. Phys. Chem.*, **72**, 3692 (1968).

114 - G. Pilcher, H. A. Skinner, *"Chemistry of the Metal-Carbon Bond"*, F. R. Hartley, S. Patai, editores, cap. 2, John Wiley and Sons (1982).

115 - D. J. De Frees, R. T. McIver, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc,*, **102**, 3334 (1980).

116 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. Ferrão, *Pure Appl. Chem.*, **60**, 1225 (1988).