

MARIA LUÍSA COCHOFEL CALEM HÖLZER FERRÃO

LICENCIADA EM QUÍMICA (U. P.)

TERMOQUÍMICA DE β - DICETONATOS
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 2

MARIA LUÍSA COCHOFEL CALEM HÖLZER FERRÃO

LICENCIADA EM QUÍMICA (U. P.)

TERMOQUÍMICA DE β - DICETONATOS
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 2

R E S U M O

O trabalho descrito nesta dissertação tem por objectivo determinar, em complexos metálicos de β -dicetonas, as entalpias médias de dissociação da ligação entre os átomos de oxigénio do ligando e o metal.

Com este objectivo, utilizaram-se diversas técnicas calorimétricas para a determinação de diferentes parâmetros de natureza termodinâmica, necessários ao cálculo das referidas entalpias médias de dissociação metal-oxigénio.

As entalpias de formação padrão de vinte e um β -dicetonatos metálicos cristalinos foram determinadas, a 298.15 K, por calorimetria de solução-reacção, a partir dos ciclos termoquímicos convenientes, utilizando um calorímetro de solução de alta precisão (valores registados na Tabela 9.2, página 234 deste trabalho).

As entalpias de sublimação de onze complexos metálicos foram determinadas pelo método de sublimação em vácuo, utilizando um microcalorímetro Calvet de altas temperaturas; os valores, corrigidos para 298.15 K, encontram-se registados na Tabela 8.17 (página 229 deste trabalho).

Determinaram-se as entalpias de formação padrão, a 298.15 K, de quatro β -dicetonas, derivados metilados da acetilacetona, pelo processo de combustão em bomba estática, em atmosfera de oxigénio; os resultados encontram-se registados na Tabela 4.5 (página 95 deste trabalho).

Os valores calculados para as entalpias médias de dissociação metal-oxigénio são interpretados em termos de estrutura, sugerindo-se uma correlação com idênticos parâmetros para os correspondentes óxidos metálicos.

A B S T R A C T

A study has been made of the mean dissociation enthalpies of the metal-oxygen bond in metal β -diketonate complexes.

Several calorimetric techniques were used for the determination of the various thermodynamic parameters which are required for the calculation of the above mentioned mean dissociation enthalpies.

The standard enthalpies of formation of twenty one crystalline metal- β -diketonates were determined at 298.15 K with a high solution precision calorimeter, by solution-reaction calorimetry, from appropriate thermodynamic cycles (results in Table 9.2, page 244, of this thesis).

The sublimation enthalpies of eleven of these metal complexes were determined by vacuum sublimation with a high-temperature Calvet calorimeter; the values corrected to 298.15 K can be found in Table 8.17, page 229, of this thesis.

The standard enthalpies of formation, at 298.15 K, of four methyl-derivatives of acetylacetone were determined by combustion calorimetry with a static bomb under oxygen; the results can be found in Table 4.5, page 95, of this thesis.

The calculated values for the mean metal-oxygen dissociation enthalpies are interpreted in terms of structure, and a correlation with identical parameter for the metal oxides is suggested.

AGRADECIMENTOS

O trabalho descrito nesta dissertação foi realizado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto, no âmbito do Centro de Investigação em Química (Linha 5 - Termoquímica), sob a supervisão do Professor Doutor M. A. V. Ribeiro da Silva, a quem agradeço a valiosa orientação, constante encorajamento e a amizade dispensados durante a realização deste trabalho.

A realização deste trabalho só foi possível com a concessão de uma bolsa de estudo, a tempo total, no País por parte do INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA, que agradeço.

À NATO-Scientific Affairs Division agradeço o apoio concedido no âmbito da NATO Research Grant nº 1709.

Ao Professor H. A. SKINNER e ao Doutor G. PILCHER agradeço a oportunidade que me proporcionaram de efectuar, no Laboratório de Termoquímica do Departamento de Química da Universidade de Manchester, o trabalho de calorimetria de combustão, assim como todo o apoio prestado.

Ao DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DA FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO agradeço a dispensa de serviço docente e, aos meus COLEGAS do mesmo Departamento agradeço o apoio e amizade dispensados.

À Sr.^a D. MARIA HELENA M. A. BARBOSA agradeço a boa vontade e o cuidado que colocou na dactilografia desta dissertação.

ÍNDICE GERAL

	Pág.
RESUMO	I
ABSTRACT	II
AGRADECIMENTOS	III
ÍNDICE GERAL	IV
ÍNDICE DE TABELAS	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XVII
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Contribuições de entalpia de ligação	2
1.1.1 - Definições termoquímicas	2
1.1.2 - Transferência de contribuições de entalpia de ligação	6
1.2 - β -dicetonas e derivados	7
1.2.1 - Equilíbrio ceto-enol	9
1.2.2 - Estruturas moleculares	13
1.2.2.1 - β -dicetonas	13
1.2.2.2 - Complexos metálicos de β -dices - tonas	13
1.3 - Termoquímica de complexos metálicos de β -dicetonas	21
1.3.1 - Parâmetros termoquímicos de complexos metá- licos de β -dicetonas	22

	Pág.
1.3.1.1 - Acetilacetatos metálicos	22
1.3.1.2 - Benzoilacetatos metálicos	27
1.3.1.3 - Trifluoroacetilacetatos metá- licos	27
1.3.1.4 - Dipivaloilmetanatos metálicos ...	27
1.3.1.5 - Outros β -dicetonatos de cobre(II)	31
1.3.2 - Parâmetros termoquímicos de β -dicetonas ...	31
1.4 - O intervalo de incerteza	31
1.5 - Unidades	33
 CAPÍTULO 2 - PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS	 34
2.1 - Preparação e purificação dos ligandos	34
2.1.1 - Benzoilacetona (Hbzac)	34
2.1.2 - Trifluoroacetilacetona (Htfac)	34
2.1.3 - Hexafluoroacetilacetona (Hhfac)	35
2.1.4 - Dipivaloilmetano (Hdpm)	35
2.1.5 - Isobutirilpivaloilmetano (Hibpm)	37
2.1.6 - Diisobutirilmetano (Hdibm)	38
2.1.7 - Pivaloilpropionilmetano (Hpiprm)	39
2.2 - Preparação, purificação dos complexos metálicos ...	40
2.2.1 - Tris(benzoilacetato) de crômio(III)	40
2.2.2 - Tris(trifluoroacetilacetato) de crômio(III)	41
2.2.3 - Tris(hexafluoroacetilacetato) de crômio(III)	41
2.2.4 - Tris(dipivaloilmetanato) de crômio(III)	42
2.2.5 - Bis(trifluoroacetilacetato) de manganês(II)	42
2.2.6 - Bis(hexafluoroacetilacetato) de manga- nês(II)	42
2.2.7 - Tris(benzoilacetato) de manganês(III)	43
2.2.8 - Tris(dipivaloilmetanato) de manganês(III) ...	43
2.2.9 - Tris(benzoilacetato) de ferro(III)	44
2.2.10 - Tris(trifluoroacetilacetato) de ferro(III)	45
2.2.11 - Tris(hexafluoroacetilacetato) de ferro(III)	45

	Pág.
2.2.12- Tris(dipivaloilmetanato)de ferro(III)	45
2.2.13- Bis(benzoilacetato) de cobalto(II)	46
2.2.14- Bis(trifluoroacetilacetato) de cobal- to(II)	46
2.2.15- Bis(hexafluoroacetilacetato de cobal- to(II)	47
2.2.16- Tris(benzoilacetato) de cobalto(III)	47
2.2.17- Tris(trifluoroacetilacetato) de cobal- to(III)	48
2.2.18- Tris(dipivaloilmetanato)de cobalto(III) ...	48
2.2.19- Bis(hexafluoroacetilacetato) de níquel(II)	49
2.2.20- Bis(trifluoroacetilacetato) de cobre(II)	49
2.2.21- Bis(hexafluoroacetilacetato) de cobre(II)	50
2.3 - Preparação dos solventes calorimétricos	50
2.3.1 - p-Dioxano	50
2.3.2 - Tolueno	51
2.3.3 - Etanol	51
2.4 - Preparação de outros reagentes calorimétricos	51
2.4.1 - Cloreto de crômio(III) com seis moléculas de água de cristalização	51
2.4.2 - Cloreto de manganês(II) com quatro moléculas de água de cristalização	52
2.4.3 - Cloreto de ferro(III)	52
2.4.4 - Cloreto de ferro(II)	53
2.4.5 - Sulfato de cobalto(II) com seis moléculas de água de cristalização	53
2.4.6 - Cloreto de níquel(II) com seis moléculas de água de cristalização	53
2.4.7 - Sulfato de cobre(II) com cinco moléculas de água de cristalização	54
2.4.8 - Ácido clorídrico (p.e. constante)	54
2.4.9 - Ácido sulfúrico	54
2.4.10- Água	55

	Pág.
2.5 - Métodos de controle de pureza	55
2.5.1 - Análises elementares	55
2.5.2 - Análises de catiões metálicos	55
2.5.3 - Cromatografia em fase gasosa	56
CAPÍTULO 3 - CALORÍMETRO DE COMBUSTÃO	59
3.1 - Introdução	59
3.2 - Considerações gerais	63
3.3 - Descrição do calorímetro	64
3.3.1 - Bomba de combustão estática	64
3.3.2 - Sistema calorimétrico	66
3.3.3 - Banho termostático	66
3.3.4 - Purificação de oxigênio	68
3.4 - Calibração do calorímetro	68
3.5 - Detalhes experimentais	71
3.5.1 - Preparação das amostras. Utilização de Me- linex	71
3.5.2 - Análises dos produtos de combustão	73
3.5.2.1 - Verificação de resíduos de carbo- no, monóxido de carbono e mate- rial não queimado	73
3.5.2.2 - Análise do dióxido de carbono ..	74
3.5.2.3 - Determinação de ácido nítrico ..	77
3.5.3 - Procedimento	77
3.6 - Método de cálculo	79
3.6.1 - Cálculo da elevação de temperatura corrigi- da, ΔT_{ad}	79
3.6.2 - Cálculo das correcções para o estado pa- drão. Correcções de Washburn	83
3.6.3 - Cálculo da energia de combustão padrão ...	86
3.6.4 - Cálculo da entalpia de formação padrão ...	88

	Pág.
3.7 - O intervalo de incerteza	89
CAPÍTULO 4 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENERGIAS DE COMBUSTÃO PADRÃO DE ALGUMAS β -DICETONAS	
4.1 - Resultados experimentais	90
4.2 - Discussão dos resultados	95
CAPÍTULO 5 - CALORÍMETRO DE SOLUÇÃO-REACÇÃO	
5.1 - Introdução	99
5.2 - Algumas aplicações em Química do calorímetro de solução-reacção	101
5.2.1 - Entalpias de hidrólise	102
5.2.2 - Entalpias de halogenação	102
5.2.3 - Entalpias de redistribuição	102
5.2.4 - Entalpias de adição de boranos	103
5.3 - Calorímetro de solução-reacção. Características	103
5.4 - Calibração	106
5.5 - Medida de temperatura	106
5.6 - Reacção química padrão	108
5.7 - Equivalente energético do calorímetro	110
5.8 - Tratamento dos resultados calorimétricos	113
5.8.1 - Cálculo de ΔT_{ad}	113
5.8.2 - Cálculo de entalpias de reacção	116
5.9 - Correção para diversos efeitos térmicos	118
CAPÍTULO 6 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS DE β -DICETONAS	
6.1 - Método geral de estudo	120
6.2 - Escolha do solvente calorimétrico	121
6.3 - Parâmetros termodinâmicos auxiliares	122
6.4 - Termoquímica de solução dos β -dicetonatos de crô- mio(III)	124

	Pág.
6.5 - Termoquímica de solução dos β -dicetonatos de manganês (II)	139
6.6 - Termoquímica de solução dos β -dicetonatos de manganês (III)	146
6.7 - Termoquímica de solução dos β -dicetonatos de ferro (III)	154
6.8 - Termoquímica de solução dos β -dicetonatos de cobalto (II)	166
6.9 - Termoquímica de solução dos β -dicetonatos de cobalto (III)	174
6.10- Termoquímica de solução dos β -dicetonatos de níquel (II)	188
6.11- Termoquímica de solução dos β -dicetonatos de cobre (II)	193
 CAPÍTULO 7 - MICROCALORÍMETRO CALVET	 199
7.1 - Introdução	199
7.2 - Descrição do calorímetro	202
7.3 - Técnica experimental	206
7.4 - Calibração do calorímetro	210
7.5 - Método de cálculo	210
 CAPÍTULO 8 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS ENTALPIAS DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO DE ALGUNS COMPLEXOS METÁ- LICOS DE β -DICETONAS	 212
8.1 - Considerações gerais	212
8.2 - Resultados experimentais	219
8.2.1 - Entalpias de sublimação	219
8.2.2 - Entalpias de "dissociação"	225
8.3 - Discussão dos resultados	229

Pág.

CAPÍTULO 9 - ENTALPIAS MÉDIAS DE DISSOCIAÇÃO DA LI- GAÇÃO METAL-OXIGÊNIO	232
9.1 - Entalpias de formação padrão de complexos me- tálicos de β -dicetonas	233
9.2 - Entalpias de formação padrão dos radicais li- gandos	236
9.3 - Cálculo das entalpias médias de dissociação	239
CAPÍTULO 10- CONCLUSÕES	242
APÊNDICE 1 - Valores auxiliares para o cálculo de ener- gias de combustão	259
APÊNDICE 2 - Estimativa de entalpias de formação pa- drão de algumas β -dicetonas	261
APÊNDICE 3 - Algumas considerações sobre a dissocia- ção, em fase gasosa, de hexafluoroaceti- lacetonatos metálicos diidratados	264
REFERÊNCIAS	270

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
TABELA 1.1 - Nomenclatura e abreviaturas de algumas β -dicetonas	8
TABELA 1.2 - Percentagem enólica de algumas β -dicetonas...	10
TABELA 1.3 - Valores das constantes de acidez de algumas β -dicetonas	12
TABELA 1.4 - Parâmetros moleculares das β -dicetonas	14
TABELA 1.5 - Parâmetros de estrutura cristalina de alguns acetilacetatos metálicos	16
TABELA 1.6 - Parâmetros de estrutura cristalina de alguns β -dicetonatos metálicos	18
TABELA 1.7 - Parâmetros termoquímicos para alguns acetilacetatos metálicos	23
TABELA 1.8 - Parâmetros termoquímicos para os benzoilacetatos metálicos	28
TABELA 1.9 - Parâmetros termoquímicos para os trifluoroacetilacetatos metálicos	29
TABELA 1.10 - Parâmetros termoquímicos para os dipivaloilmacetatos metálicos	30
TABELA 1.11 - Parâmetros termoquímicos para outros β -dicetonatos de cobre(II)	32

Pág.

TABELA 2.1 - Resultados analíticos para os ligandos.....	56
TABELA 2.2 - Resultados analíticos para os complexos.....	57
TABELA 3.1 - Entalpias de formação de alguns alquilos de chumbo	61
TABELA 4.1 - Energia de combustão do pivaloilpropionil- metano	91
TABELA 4.2 - Energia de combustão do diisobutirilmetano..	92
TABELA 4.3 - Energia de combustão do isobutirilpivaloil- metano	93
TABELA 4.4 - Energia de combustão do dipivaloilmetano ...	94
TABELA 4.5 - Valores calculados a 298.15 K	95
TABELA 4.6 - Parâmetros termodinâmicos de enolização das β -dicetonas	97
TABELA 4.7 - Entalpias de formação padrão das formas enô- licas das β -dicetonas	98
TABELA 5.1 - Desvios à linearidade das funções $\Delta T=f(\Delta R)$...	108
TABELA 5.2 - Entalpias de reacção de THAM com HCl 0.1 M ..	109
TABELA 5.3 - Alguns valores publicados para a entalpia da reacção de THAM com HCl 0.1 M	110
TABELA 5.4 - Equivalente energético do calorímetro (Setem- bro/77)	111

TABELA 5.5 - Equivalente energético do calorímetro (Outubro/77)	112
TABELA 5.6 - Equivalente energético do calorímetro (Agosto/80)	113
TABELA 6.1 - Entalpias de formação padrão a 298.15 K ...	122
TABELAS 6.2- Calorimetria de solução de $[\text{Cr}(\text{tfac})_3]$ e a 6.8 $[\text{Cr}(\text{bzac})_3]$	127 130
TABELAS 6.9- Calorimetria de solução de $[\text{Cr}(\text{hfac})_3]$ e a 6.18 $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$	134 139
TABELAS 6.19- Calorimetria de solução de β -dicetonatos a 6.26 de manganês(II)	142 146
TABELAS 6.27- Calorimetria de solução de β -dicetonatos a 6.35 de manganês(III)	149 153
TABELAS 6.36- Calorimetria de solução de $[\text{Fe}(\text{tfac})_3]$, a 6.44 $[\text{Fe}(\text{bzac})_3]$ e $[\text{Fe}(\text{hfac})_3]$	157 161
TABELAS 6.45- Calorimetria de solução de $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ a 6.48	164 165
TABELAS 6.49- Calorimetria de solução de β -dicetonatos de a 6.59 cobalto(II)	169 174
TABELAS 6.60- Calorimetria de solução de β -dicetonatos de a 6.78 cobalto(III)	178 187
TABELAS 6.79- Calorimetria de solução de β -dicetonatos de a 6.83 níquel(II)	190 192

	Pág.
TABELAS 6.84-Calorimetria de β -dicetonatos de co-	195
a 6.90 bre(II)	198
TABELA 8.1 - Entalpias de sublimação de complexos me- tálicos da acetilacetona	213
TABELA 8.2 - Entalpias de sublimação de complexos me- tálicos de β -dicetonas	216
TABELA 8.3 - Entalpia de sublimação de $[\text{Cr}(\text{bzac})_3]$	220
TABELA 8.4 - Entalpia de sublimação de $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$	220
TABELA 8.5 - Entalpia de sublimação de $[\text{Cr}(\text{tfac})_3]$	221
TABELA 8.6 - Entalpia de sublimação de $[\text{Cr}(\text{hfac})_3]$	221
TABELA 8.7 - Entalpia de sublimação de $[\text{Fe}(\text{bzac})_3]$	222
TABELA 8.8 - Entalpia de sublimação de $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$	222
TABELA 8.9 - Entalpia de sublimação de $[\text{Fe}(\text{tfac})_3]$	223
TABELA 8.10- Entalpia de sublimação de $[\text{Co}(\text{dpm})_3]$	223
TABELA 8.11- Entalpia de sublimação de $[\text{Co}(\text{tfac})_3]$	224
TABELA 8.12- Entalpia de sublimação de $[\text{Cu}(\text{tfac})_2]$	224
TABELA 8.13- Entalpia de sublimação de $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$	225
TABELA 8.14- Entalpia de dissociação de $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	226
TABELA 8.15- Entalpia de dissociação de $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	227

TABELA 8.16-	Entalpia de dissociação de $[\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	228
TABELA 8.17-	Entalpias de sublimação padrão, a 298.15 K, de alguns complexos metálicos de β -dicetonas	229
TABELA 9.1 -	Entalpias de formação padrão de alguns átomos metálicos gasosos	233
TABELA 9.2 -	Entalpias de formação padrão, a 298.15 K, de alguns complexos metálicos cristalinos de β -dicetonas	234
TABELA 9.3 -	Valores de $\Delta H_{\text{subl}}^{\circ}$ estimados, de alguns complexos metálicos de β -dicetonas	235
TABELA 9.4 -	Entalpias de formação padrão, no estado gasoso, dos complexos metálicos de β -dicetonas	237
TABELA 9.5 -	Parâmetros termodinâmicos de algumas β -dicetonas	240
TABELA 9.6 -	Valores de $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$ e $\bar{D}(\text{M-O})$ para os complexos metálicos de β -dicetonas	241
TABELA 10.1-	Valores de $\bar{D}(\text{M-O})$ para alguns complexos metálicos de β -dicetonas	243
TABELA 10.2-	Valores de $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{g})$ e $\bar{D}(\text{M-O})$ para alguns óxidos metálicos, no estado gasoso	246
TABELA 10.3-	Valores de $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ e $\bar{D}(\text{M-O})$ para alguns óxidos metálicos, no estado cristalino	248
TABELA 10.4-	Valores calculados para as entalpias de combustão de alguns acetilacetatos metálicos	252

TABELA 10.5 - Valores calculados para as entalpias de combustão de alguns benzoilacetatos metálicos	253
TABELA 10.6 - Valores calculados para as entalpias de combustão de alguns trifluoroacetilacetatos metálicos	254
TABELA 10.7 - Valores calculados para as entalpias de combustão de alguns hexafluoroacetilacetatos metálicos	255
TABELA 10.8 - Valores calculados para as entalpias de combustão de alguns dipivaloilmetanatos	256
TABELA 10.9 - Valores médios das entalpias de combustão calculadas para diferentes β -dicetonatos	259
TABELA A1 - Valores auxiliares para o cálculo de energias de combustão	260
TABELA A2 - Valores estimados para as entalpias de formação padrão, no estado gasoso, das β -dicetonas	262
TABELA A3.1 - Entropias de sublimação de alguns β -dicetonatos metálicos	264
TABELA A3.2 - Pressões de vapor estimadas para alguns complexos cristalinos de β -dicetonatos metálicos	265
TABELA A3.3 - Entropias absolutas de alguns compostos de manganês(II), cobalto(II), níquel(II) e cobre(II)	268
TABELA A3.4 - Valores estimados para o processo de dissociação	269

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1.1 - Estruturas cristalinas de complexos do tipo [M ₂ (βdic) ₄ L ₂] e [M ₂ (βdic) ₄ L]	19
FIGURA 1.2 - Estruturas cristalinas de [Co(acac) ₂ (H ₂ O) ₂] [Co ₂ (acac) ₄ (H ₂ O) ₂] e [Co ₃ (acac) ₆ H ₂ O]	19
FIGURA 1.3 - Estruturas cristalinas de [Ni ₃ (acac) ₆] e [Co ₄ (acac) ₈]	20
FIGURA 3.1 - Bomba de combustão estática	65
FIGURA 3.2 - Sistema calorimétrico	67
FIGURA 3.3 - Banho termostático	69
FIGURA 3.4 - Tubo de absorção	75
FIGURA 3.5 - Variação da temperatura do calorímetro no de- correr de uma experiência típica de combustão	80
FIGURA 5.1 - Vaso calorimétrico	105
FIGURA 5.2 - Curva típica para uma reacção exotérmica	114
FIGURA 5.3 - Diferentes formas das curvas calorimétricas..	117
FIGURA 7.1 - Microcalorímetro Calvet	203
FIGURA 7.2 - Sistema de termopares	204
FIGURA 7.3 - Célula de reacção	205

Pág.

FIGURA 7.4 - Termograma típico obtido por microcalorimetria Calvet	207
FIGURA 7.5 - Termograma típico obtido por microcalorimetria Calvet	209
FIGURA 8.1 - Entalpias de sublimação de compostos do tipo $[M(\beta dic)_n]$ (n=2,3)	230
FIGURA 10.1- Variação de $\bar{D}(M-O, \text{ complexo})$ com $\bar{D}(M-O, \text{ óxido})$ (estado gasoso)	247
FIGURA 10.2- Variação de $\bar{D}(M-O, \text{ complexo})$ com $\bar{D}(M-O, \text{ óxido})$ (estado cristalino)	249
FIGURA 10.3- Variação de $\bar{D}(M-O, \text{ complexo})$ com $\bar{D}(M-O, \text{ óxido})$ (estado cristalino)	250

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A energética dos compostos químicos tem sido objecto de um grande número de trabalhos, o que é justificável pelo interesse que os parâmetros energéticos têm no conhecimento e aplicações dos diversos compostos. Na realidade, esse conhecimento por si só importante sob o ponto de vista teórico (essencial na interpretação da estrutura molecular, na interpretação de reacções químicas, etc.) é de grande interesse para a resolução de problemas concretos, como por exemplo aplicações industriais (dimensionamento de instalações industriais de síntese ou de transformação de compostos, etc.). Para realçar este último aspecto, refira-se que o renascimento do período moderno da Termoquímica se deve aos trabalhos de F.D. ROSSINI, que tiveram como objectivo fundamental a determinação de parâmetros energéticos de hidrocarbonetos para sua aplicação ao dimensionamento e rentabilidade de instalações para a indústria petrolífera. Com o evoluir da ciência e da tecnologia, parâmetros desta índole têm vindo a ser determinados para a resolução dos mais variados problemas específicos (tecnologia de combustíveis para as ciências aeroespaciais, tecnologia nuclear, metalurgia, controle do ambiente, bioquímica, etc.), o que obriga ao conhecimento, e consequentemente à determinação de parâmetros energéticos para o maior número possível de compostos. Parâmetros termoquímicos de compostos, mesmo de não evidente utilização imediata, surgem assim como essenciais na elaboração de tabelas que são necessárias a cálculos mais aplicados, ao estabelecimento de correlações para estimativa de parâmetros ainda não experimentalmente determinados e ao estabelecimento, interpretação e desenvolvimento dos diferentes

aspectos da Química.

No presente trabalho estudam-se alguns complexos metálicos de β -dicetonas, numa tentativa de aumentar a informação energética já conhecida sobre esse tipo de compostos.

Para uma melhor situação do problema em estudo, definem-se, abreviadamente, alguns conceitos que se utilizarão ao longo do trabalho, resumem-se algumas propriedades e características dos compostos em estudo e apresenta-se uma revisão dos parâmetros termoquímicos conhecidos para β -dicetonas e complexos metálicos desses ligandos.

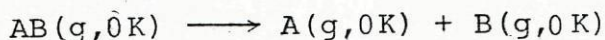
1.1 - CONTRIBUIÇÕES DE ENTALPIA DE LIGAÇÃO

1.1.1 - Definições termoquímicas

A força de uma ligação química pode ser expressa em termos da energia de dissociação, ou seja, a energia necessária para separar infinitamente os átomos de uma molécula. Contudo, existem diversas interpretações do conceito "força de ligação", que serão analisadas de seguida e, em particular, sob o ponto de vista termoquímico.

Assim, para uma molécula diatômica, os espectroscopistas fazem a distinção entre a energia de dissociação, D_m , medida a partir do mínimo da curva de energia de potencial e, D_0 , determinada para o nível de energia mais baixo da molécula. D_m e D_0 diferem da "energia do ponto zero da molécula".

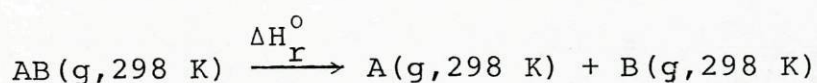
O valor de D_0^0 corresponde a ΔU_0^0 para o processo representado por:



em que todas as espécies estão nos seus estados fundamentais de energia, à temperatura de zero absoluto, sendo correctamente designada por energia de dissociação da ligação.

As energias de dissociação medidas espectroscopicamente referem-se, pois, à temperatura de 0K. Contudo, outros métodos conduzem a valores a 298.15 K, D_{298}° , tendo COTTRELL ¹ mostrado que a diferença máxima entre os valores de D_0° e D_{298}° é de 10 kJ mol⁻¹.

Em Termoquímica medem-se entalpias de formação padrão, ΔH_f° , usualmente a 298.15 K e, assim, para o processo representado por:



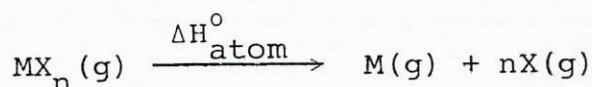
os dados termoquímicos podem fornecer a entalpia de dissociação da ligação, $D(A-B)$,

$$D(A-B) = \Delta H_r^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(A, g) + \Delta H_f^{\circ}(B, g) - \Delta H_f^{\circ}(AB, g) \quad (1.1)$$

Embora este parâmetro não tenha um significado tão rigoroso como a energia de dissociação da ligação, apresenta a vantagem de ser obtido directamente por medições experimentais à temperatura ambiente.

$$D(A-B) = D_{298}^{\circ} + RT \quad (1.2)$$

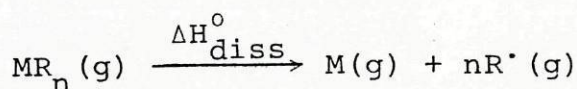
Para uma molécula poliatômica gasosa, MX_n (em que X é um átomo), a entalpia de atomização, ΔH_{atom}° , é definida como a variação da entalpia associada ao processo representado por:



Desde que as ligações (M-X) da molécula sejam equivalentes, $\Delta H_{atom}^{\circ}/n$, mede a entalpia média de dissociação da ligação M-X, $\bar{D}(M-X)$.

$$\bar{D}(M-X) = \Delta H_{\text{atom}}^{\circ} / n = 1/n [\Delta H_f^{\circ}(M, g) + n\Delta H_f^{\circ}(X, g) - \Delta H_f^{\circ}(MX_n, g)] \quad (1.3)$$

Para uma molécula poliatômica, MR_n , onde n radicais R estão ligados a um átomo central, M, a entalpia média de dissociação da ligação metal-radical, $\bar{D}(M-R)$, é definida como a fracção $1/n$ da variação da entalpia associada ao processo de dissociação representado por:



ou seja

$$\bar{D}(M-R) = 1/n \Delta H_{\text{diss}}^{\circ} = 1/n [\Delta H_f^{\circ}(M, g) + n \Delta H_f^{\circ}(R^{\cdot}, g) - \Delta H_f^{\circ}(MR_n, g)] \quad (1.4)$$

Os valores de $\bar{D}(M-R)$ podem facilmente ser calculados desde que se conheça $\Delta H_f^{\circ}(R^{\cdot}, g)$; sendo desconhecido o valor de $\Delta H_f^{\circ}(R^{\cdot}, g)$, é ainda possível calcular a entalpia de atomização da molécula e repartir esta variação de entalpia total em termos de contribuições de entalpia de ligação átomo-átomo. Os valores assim obtidos, $\bar{E}(M-Y)$, - em que Y representa o átomo do radical R que liga a M -, dependem do esquema adoptado para repartir $\Delta H_{\text{atom}}^{\circ}$ pelas diferentes ligações e têm, portanto, um significado diferente de $\bar{D}(M-R)$.

Como exemplo, considere-se a molécula de $C(CH_3)_4$ para a qual, experimentalmente, se determinou $\bar{D}(C-CH_3) = 367.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ² e $\Delta H_{\text{atom}}^{\circ} = 6367.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ³.

Então

$$6367.0 = 4\bar{E}(C-C) + 12\bar{E}(C-H) \quad (1.5)$$

Aplicando o esquema de LAIDLER³ aos alcanos $C(CH_3)_4$ e C_2H_6 , e sabendo que a entalpia padrão de atomização do etano é de $2835.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ³, tem-se:

$$\Delta H_{\text{atom}}^{\circ} [C(CH_3)_4, g] = 6367.0 = 4\bar{E}(C-C) + 12\bar{E}(C-H)_p \quad (1.6)$$

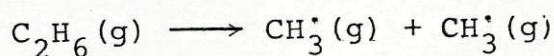
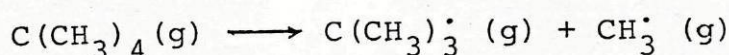
$$\Delta H_{\text{atom}}^{\circ} [C_2H_6, g] = 2835.0 = \bar{E}(C-C) + 6\bar{E}(C-H)_p \quad (1.7)$$

donde resulta

$$\bar{E}(C-C) = 358.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\bar{E}(C-H) = 411.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A diferença entre os valores de $\bar{E}(C-C)$ assim determinados e $\bar{D}(C-CH_3)$, resulta dos diferentes significados destes dois parâmetros. Os valores de \bar{D} , assim como os valores das entalpias de dissociação dos processos representados por:



e cujos valores da literatura são respectivamente,

$$D[(CH_3)_3C-CH_3] = 354.5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 2,3$$

$$D(CH_3-CH_3) = 376.6 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 2,5$$

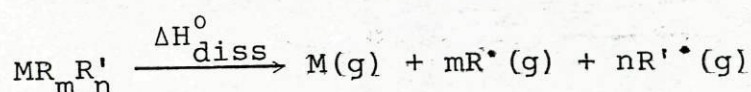
incluem as entalpias de reorganização dos radicais (como entidades individuais) depois do processo de dissociação, em contraste com os valores de \bar{E} derivados de $\Delta H_{\text{atom}}^{\circ}$. Assim, nos casos em que existam significativas entalpias de reorganização dos radicais, existirão necessariamente grandes diferenças entre

os valores de \bar{D} e correspondentes valores de \bar{E} .

Neste trabalho, designar-se-ão, por \bar{D} , as entalpias médias de dissociação da ligação (média, por ligação, da variação de entalpia para o número de ligações partidas, no processo de rotura de ligações, em que os fragmentos resultantes se reorganizam para a sua configuração mais estável: energia mínima) e por \bar{E} , as contribuições médias de entalpia da ligação (média, por ligação, da variação da entalpia para o número de ligações partidas, no processo de rotura de ligações, em que os fragmentos resultantes se mantêm com a mesma configuração estrutural que continham na molécula antes de dissociada).

1.1.2 - Transferência de contribuições de entalpia de ligação

Para moléculas nas quais o átomo central se encontra ligado a radicais diferentes, $MR_m R'_n$, a variação de entalpia associada ao processo de dissociação descrito por



pode escrever-se

$$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} = m\bar{D}(M-R) + n\bar{D}(M-R') \quad (1.8)$$

Como é óbvio, o cálculo de uma das contribuições, exige o conhecimento da outra. A hipótese mais comum, que tem vindo a ser formulada, consiste em admitir a validade da transferência das contribuições $\bar{D}(M-R)$ ou $\bar{D}(M-R')$, respectivamente, de MR_{m+n} ou MR'_{m+n} para a molécula em questão.

Esta hipótese exigirá, em princípio, que a entalpia de reacção de redistribuição representada por:



seja nula. Tal nem sempre se verifica, embora em muitos casos a entalpia de redistribuição seja pequena.

Este problema da transferência de contribuições de entalpia de ligação, levantado por FAJANS e COTTRELL ^{1,6} encontra-se bem estabelecido para compostos orgânicos, pois que para algumas classes destes compostos os parâmetros termoquímicos são abundantes e de confiança, pela sua elevada precisão. Contudo, devido à escassez dos necessários parâmetros termoquímicos, só recentemente começou a ser analisada para complexos mistos de metais de transição ^{7,8}.

1.2 - β -DICETONAS E DERIVADOS

A acetilacetona (2,4-pentanodiona), a β -dicetona mais simples, foi pela primeira vez preparada nos fins do século passado ⁹, seguindo-se-lhe a preparação dos respectivos derivados metálicos. A primeira série de publicações sobre este assunto parece ter sido a de COMBES ¹⁰⁻¹³, que de 1887 a 1894 descreveu a síntese de alguns acetilacetونات metálicos.

Desde então, têm sido descritos complexos de β -dicetonas para quase todos os elementos não radioactivos da tabela periódica ¹⁴, verificando-se que o número de β -dicetonas conhecidas que formam tais complexos excede já uma centena, enquanto que mais potenciais ligandos do mesmo tipo são preparados todos os anos.

No entanto, a discussão que se segue, limitar-se-á a alguns complexos metálicos das β -dicetonas enumeradas na Tabela 1.1, em que também se indicam os nomes triviais e abreviaturas que serão usadas no texto. Sobre este aspecto, acrescente-se ainda que, muito embora, nalguns casos, a literatura refira as β -dicetonas pelos seus nomes sistemáticos de acordo com as regras da U.I.Q.P.A., por uma questão de simplificação é também vulgar

TABELA 1.1

Nomenclatura e abreviaturas de algumas β -dicetonas

Fórmula*	Nome sistemático	Nome trivial	Abreviatura
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	2,4-pentanodiona	Acetilacetona	Hacac
$\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona	Trifluoroacetilacetona	Htfac
$\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$	1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodiona	Hexafluoroacetilacetona	Hhfac
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	1-fenil-1,3-butanodiona	Benzoilacetona	Hbzac
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	2,2-dimetil-3,5-heptanodiona	Pivaloilpropionilmetano	Hpiprm
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	2,6-dimetil-3,5-heptanodiona	Diisobutirilmetano	Hdibm
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	2,2,6-trimetil-3,5-heptanodiona	Isobutirilpivaloilmetano	Hibpm
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona	Dipivaloilmetano	Hdipm

* expressa na forma cetônica.

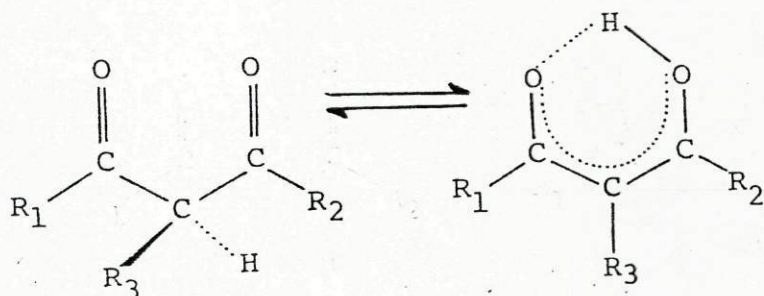
encontrá-las referidas pelos seus nomes triviais, o que será adoptado neste trabalho; serão ainda utilizadas as notações "H β dic" e " β dic-", respectivamente, na escrita da fórmula do ligando e correspondente radical.

A partir da década de sessenta, o interesse nesta classe de compostos aumentou consideravelmente, pelo que os complexos metálicos de β -dicetonas têm vindo a ser estudados sob os mais diversos pontos de vista, incluindo o termoquímico. Este interesse é principalmente motivado pelas inúmeras aplicações quer das β -dicetonas quer dos seus complexos metálicos, entre as quais, a título de exemplo, se citam aplicações em espectroscopia de ressonância magnética nuclear, em lasers, em separações e doseamentos analíticos, em cromatografia em fase gasosa, em técnicas de extracção, como catalisadores, como insecticidas, etc.

Existe, assim, uma vasta literatura sobre estudos das suas diferentes propriedades e características que levaram à publicação de vários trabalhos de revisão ¹⁴⁻¹⁹.

1.2.1 - Equilíbrio ceto-enol

As β -dicetonas apresentam um equilíbrio tautomérico entre as formas cetónica e enólica, equilíbrio este que, desde



longa data ²⁰, tem sido objecto dos mais variados estudos, realizados não só com o objectivo de determinar as composições de equilíbrio como também de estudar a influência de diferentes factores (solvente e temperatura) na posição do referido equilíbrio.

Todas as β -dicetonas existem, no estado condensado, predominantemente, na forma enólica, que se encontra estabilizada pela ligação de hidrogênio intramolecular. Na Tabela 1.2 apresentam-se os valores das percentagens enólicas, mais recentemente publicadas, para as diferentes β -dicetonas, todas elas determinadas por ressonância magnética nuclear sobre os líquidos puros.

TABELA 1.2

Percentagem enólica de algumas β -dicetonas

β -dicetona	% enol			
	24°C	25°C	33°C	38°C
Hacac	81.2 ^{a,b}	81.4 ^c	79.5 ^e	79 ^g
Htfac		79 ^d	81 ^f	97 ^g
Hhfac			97 ^f	100 ^g
Hpiprm	93.4 ^a	92 ^d		
Hdibm	95.8 ^{a,b}	94 ^d	94.0 ^e	
Hibpm		96 ^d	96.0 ^e	
Hdpm	98.0 ^{a,b}	100 ^d	98.5 ^e	

a - Ref.21; b - Ref. 22; c - Ref. 23; d - Ref. 24; e - Ref.25;
f - Ref.26 ; g - Ref. 27

Os valores registados, embora se refiram a uma gama de temperaturas apreciável, 14°C , são muito semelhantes aos valores supostos "melhores" e apresentados por KOSHIMURA et al.²¹.

Para os ligandos derivados da acetilacetona por substituição dos grupos metilo terminais por outros grupos alquilo, verifica-se que, de um modo geral, a percentagem enólica aumenta à medida que esses grupos alquilo se tornam mais volumosos; tal efeito tem sido fundamentalmente atribuído^{24, 28} a interações estereoquímicas que induzem na forma cetónica uma deformação que a destabiliza.

Para os derivados fluorados, PARK et al.²⁹ sugeriram a possibilidade de formação de ligações de hidrogénio do tipo OH...F, facto que poderia explicar um aumento de estabilidade da forma enólica relativamente à forma cetónica. Contudo, tais ligações a ocorrerem induziram também uma deformação na molécula, não podendo, assim, serem consideradas como um factor de estabilização.

Estes factos parecem, também, não poder ser explicados pelos efeitos electrónicos resultantes da substituição de um grupo metilo, na acetilacetona, por um grupo trifluorometilo. Assim, LINTVEDT e HOLTZCLAW³⁰, com base em estudos de ressonância magnética nuclear, concluíram que tal substituição vai originar uma diminuição no comprimento da ligação C-O e assim desfavorecer a formação da ligação de hidrogénio. Posteriormente, TAYYARI et al.³¹, por espectroscopia de infravermelho, confirmaram este efeito, tendo concluído que a força da ligação de hidrogénio nestas β -dicetonas diminua segundo a ordem Hacac > Htfac > Hhfac, tendo ainda sugerido que a força da referida ligação é, fundamentalmente, governada pela densidade de carga no átomo de hidrogénio.

Esta interpretação é, contudo, consistente com os valores observados para as constantes de acidez das referidas β -dicetonas, que se encontram registados na Tabela 1.3.

TABELA 1.3

Valores das constantes de acidez de algumas β -dicetonas

β -dicetona	PK_a	$t/^{\circ}C$	Ref.
Hacac	8.8	25	32
	8.99	25	33
Htfac	6.79	25	33
Hhfac	5.35	25	33
Hbzac	8.74	25	33
Hdibm	10.00	20	34
Hpiprm	9.82	20	34
Hdpm	11.57	20	34
	11.77	25	35

Acrescente-se ainda que uma interpretação correcta, em termos de estrutura, dos valores apresentados para as percentagens enólicas das diferentes β -dicetonas deveria ser consistente com as tendências observadas nas variações das respectivas entalpias e entropias de enolização, as quais, no entanto, não são conhecidas, para um grande número de β -dicetonas.

Na fase gasosa ^{36, 37} e em solventes não polares ³⁸ as β -dicetonas encontram-se quase inteiramente enolizadas, devido à eliminação de ligações de hidrogênio intermoleculares. Contudo, só para a acetilacetona, é conhecido o valor da percentagem enólica, no estado gasoso: 93,3% ³⁹.

Muito embora o tautomerismo ceto-enol tenha vindo a ser estudado sob diversos aspectos, as entalpias de enolização do líquido e do vapor não são conhecidas para as β -dicetonas consideradas. Para a acetilacetona esses valores são quotados como $\Delta H(\text{enol}, \ell) = -11.3 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ²³ e $\Delta H(\text{enol}, g) = -10.0 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ³⁸.

1.2.2 - Estruturas moleculares

1.2.2.1 - β -dicetonas

Das diferentes β -dicetonas referidas no presente trabalho, a literatura s \tilde{o} apresenta estudos estruturais da acetilacetona^{40, 41}, trifluoroacetilacetona⁴⁰, hexafluoroacetilacetona⁴² e benzoilacetona⁴³, cujos parâmetros moleculares fundamentais se encontram resumidos na Tabela 1.4.

Os estudos da acetilacetona e respectivos derivados fluo-
rados evidenciaram que todos os anéis têm a mesma simetria e que, em cada ligando, as ligações C-C (anel) e C-O são equivalentes. No caso da benzoilacetona, o mesmo já não acontece, verificando-se que as duas ligações C-C (anel) e C-O apresentam comprimentos significativamente diferentes.

Todavia é interessante notar que, para todos os ligandos, os comprimentos das ligações C-C do anel são próximos do valor aceite para a correspondente ligação aromática (139.7 pm)⁴⁴ e os das ligações C-O apresentam valores intermédios entre os observados para ligações duplas, em compostos como a trifluoroacetona (120.7 pm)⁴⁰ e acetona (121.0 pm)⁴⁵ e para ligações simples, em compostos tais como o metanol (142.8 pm)⁴⁶ e éter dimetílico (141.0 pm)⁴⁷. Estes resultados são pois consistentes com a existência de um sistema de electrões Π deslocalizado.

Os referidos estudos mostram ainda que as distâncias O...O nos diferentes ligandos estão compreendidas no intervalo 238-255 pm, facto este que confirma a existência de uma forte ligação de hidrogénio na forma enólica.

1.2.2.2 - Complexos metálicos de β -dicetonas

Muito embora sejam conhecidos diferentes tipos de derivados metálicos das β -dicetonas^{48, 49}, os mais vulgares são

TABELA 1.4

Parâmetros moleculares das β -dicetonas

β -dicetona	r (C-O)/pm	r (C-C) anel/pm	<(OCC) anel/ $^{\circ}$	<(CCC) anel/ $^{\circ}$	Ref.
Hacac	128.7 \pm 0.6	140.5 \pm 0.5	123.2 \pm 1.7	118.3 \pm 1.8	40
Htfac	127.0 \pm 0.8	141.6 \pm 0.6	123.6 \pm 1.7	117.2 \pm 1.8	40
Hhfac	125.9 \pm 1.8	140.7 \pm 3.1	126.4 \pm 1.2	115.2 \pm 1.2	42
Hbzac	129.4 \pm 0.2*	137.6 \pm 0.3*	120.4 \pm 0.2*		
	127.6 \pm 0.2	140.1 \pm 0.3	120.6 \pm 0.2	121.9 \pm 0.2	43

* - valores do lado do substituinte fenilo.

aqueles em que o anião enolato é coordenado ao átomo central através de ambos os oxigénios, formando um quelato.

O número de estudos cristalográficos sobre β -dicetonatos metálicos é reduzido e, em particular, para os estudados no presente trabalho, a literatura só apresenta parâmetros estruturais dos hexafluoroacetilacetatos de Cr(III) e Cu(II). No entanto, registar-se-ão idênticos parâmetros para outros complexos metálicos de β -dicetonas que posteriormente serão considerados na discussão.

A maior parte dos estudos cristalográficos realizados têm-se concentrado nos complexos da acetilacetona. Poucos estudos têm envolvido complexos dos ligandos trifluoroacetilacetona, hexafluoroacetilacetona, benzoilacetona e dipivaloilmetano e, assim, pouco se sabe quanto às modificações estruturais resultantes da substituição dos grupos metilo terminais, da acetilacetona, pelos outros substituintes. No entanto, com base nos resultados dos poucos estudos existentes, algumas conclusões se poderão tirar.

Assim, na Tabela 1.5, apresentam-se valores de parâmetros de estrutura cristalina de alguns acetilacetatos metálicos. Os detalhes estruturais, que têm sido objecto de discussão por parte de vários investigadores^{56, 57}, podem resumir-se nos seguintes aspectos:

- Os comprimentos das ligações C-O e C-C (anel) parecem ser constantes, independentemente da natureza do metal; além disso, os respectivos valores, quando comparados com idênticos parâmetros da forma enólica do próprio ligando (ver Tabela 1.4), evidenciam que a estrutura do anel é praticamente a mesma nos complexos cristalinos. Tais factos vêm confirmar a aromaticidade do anel do quelato proposta, pela primeira vez em 1945, por CALVIN e WILSON⁵⁸ e, mais tarde, reafirmada por outros investigadores⁵⁹⁻⁶¹;
- Os estudos cristalográficos evidenciam também que, em cada complexo, as ligações M-O apresentam comprimentos iguais, dentro dos erros experimentais e que o anel quelante é plano, embora nalguns casos o átomo metálico esteja significativamente fora do plano do anel.

TABELA 1.5

Parâmetros de estrutura cristalina de alguns acetilacetatos metálicos

Complexo	r (M-O) /pm	r (C-O) /pm	r (C-C) _{anel} /pm	<OMO/°	Ref.
[Cr(acac) ₃]	195.1±0.7	126.3±1.6	138.8±2.1	91.1±1.0	50
[Mn(acac) ₃]	198.5±1.7	125.3±1.2	138.8±2.4	89.6±0.6	51
[Fe(acac) ₃]	199.2±0.6	125.8±1.2	137.7±1.9	87.1±0.3	52
[Co(acac) ₃]	189.8±0.8	126.9±1.4	138.2±1.8	97.3±0.3	53
[Cu(acac) ₂]	192.1±7.9	126.0±1.4	140.4±1.4	90.7±1.0	54, 55
[Al(acac) ₃]	189.2±0.6	128.3±1.0	138.0±1.4	91.8±0.2	53

Para complexos metálicos dos outros ligandos, os estudos cristalográficos são ainda mais escassos. Na Tabela 1.6, apresentam-se valores de parâmetros estruturais de alguns hexafluoroacetilacetatos, conjuntamente com os respectivos acetilacetatos, para termo de comparação. As conclusões anteriormente apresentadas relativamente aos detalhes estruturais dos acetilacetatos, podem aplicar-se para estes complexos da hexafluoroacetilacetona. Pode ainda acrescentar-se, com base nos valores de $r(M-O)$ apresentados na Tabela 1.6, que, para um mesmo metal, os comprimentos de tais ligações são constantes e independentes da natureza do ligando. Aliás, tais factos parecem verificar-se para todos os β -dicetonatos para os quais foram determinadas as respectivas estruturas cristalinas.

Para os β -dicetonatos de metais divalentes da 1.^a série de transição, a situação é mais diversa. Com efeito, estes β -dicetonatos apresentam grande tendência para formar compostos de adição ¹⁶, o que traduz a tendência dos respectivos átomos metálicos para atingir números de coordenação superiores a quatro. Na literatura têm sido descritos numerosos exemplos de tais complexos, $[M(\beta\text{dic})_2L]$ ⁶⁵⁻⁶⁷, $[M(\beta\text{dic})_2L_2]$ ^{65, 68, 69}, $[M_2(\beta\text{dic})_4L]$ ⁷⁰ e $[M_2(\beta\text{dic})_4L_2]$ ⁷⁰⁻⁷³ ($L =$ ligando unidentado), verificando-se que os complexos dos dois primeiros tipos apresentam estruturas monoméricas, enquanto que os dos outros dois apresentam estruturas poliméricas (ver Figura 1.1).

Assim, se não forem tomadas precauções, os diferentes β -dicetonatos são obtidos sob a forma de hidratos, $[M(\beta\text{dic})_2H_2O]$ ^{74, 75} e $[M(\beta\text{dic})_2(H_2O)_2]$ ⁷⁶, verificando-se nalguns casos, não ser possível efectuar a desidratação ^{76, 77}.

No caso do acetilacetato de $Co(II)$, conseguiram, mesmo, isolar-se os seguintes tipos de complexos, $[Co(\text{acac})_2(H_2O)_2]$ ⁷⁸, $[Co_2(\text{acac})_4(H_2O)_2]$ ⁷⁹ e $[Co_3(\text{acac})_6H_2O]$ ⁸⁰, cujas estruturas cristalinas são conhecidas (ver Figura 1.2).

TABELA 1.6

Parâmetros de estrutura cristalina de alguns β -dicetonatos metálicos

Complexo	r (M-O) /pm	r (C-O) /pm	r (C-C) anel /pm	<OMO/ ^o	Obs.	Ref.
[Cu(acac) ₂]	192.1±7.9	126.0±1.4	140.4±1.4	90.7±1.0		54, 55
[Cu(hfac) ₂]	191.1±0.8	127.6±0.9	139.2±1.5	90.6±1.2	*	62
[Cr(acac) ₃]	195.1±0.7	126.3±1.6	138.8±2.1	91.1±1.0		50
[Cr(hfac) ₃]	195.7±0.8	127.0±0.6	140.9±1.4	87.0±1.4	*	63
[Al(acac) ₃]	189.3±1.4	128.3±1.0	138.0±1.4	91.8±0.2		53
[Al(hfac) ₃]	189.3±1.4	127.7±1.1	141.2±1.4	87.2±1.4	*	64

* - estruturas determinadas por difracção de electrões, na fase gasosa.

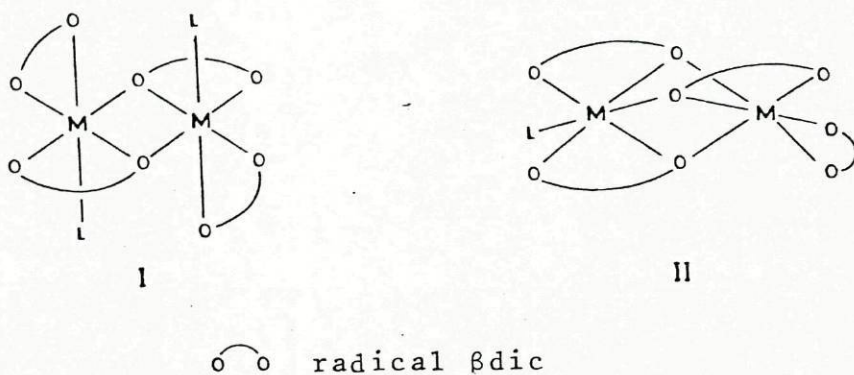


Figura 1.1 - Estruturas cristalinas de complexos do tipo $[M_2(\beta\text{dic})_4L_2]$ (I) e $[M_2(\beta\text{dic})_4L]$ (II)

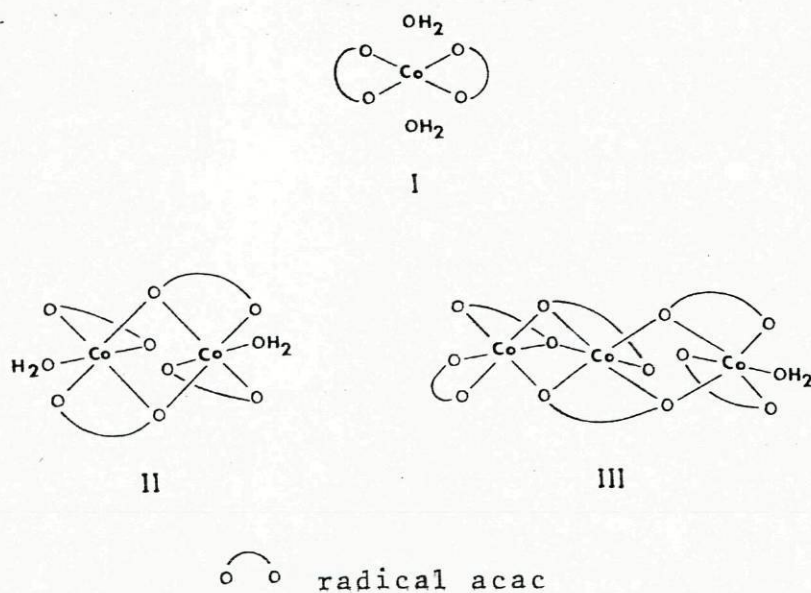


Figura 1.2 - Estruturas cristalinas de $[Co(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (I), $[Co_2(\text{acac})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (II) e $[Co_3(\text{acac})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ (III)

Na ausência de solventes não coordenantes os complexos tentarão satisfazer a já referida tendência, apresentando estruturas poliméricas, nas quais os átomos de oxigênio formam pontes (ver Figura 1.3), em contraste com as estruturas monoméricas que os mesmos complexos apresentam no estado gasoso ⁸¹.

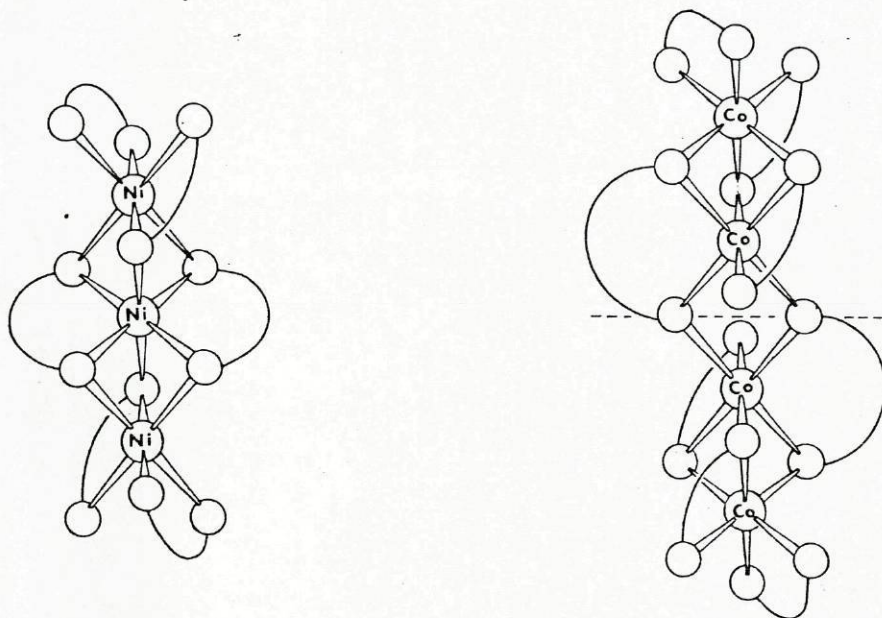


Figura 1.3 - Estruturas cristalinas de $[\text{Ni}_3(\text{acac})_6]$ e $[\text{Co}_4(\text{acac})_8]$

Assim, o acetilacetato de Fe(II) é dimérico ⁸², os acetilacetatos de Ni(II) ^{44, 83} e Zn(II) ⁸⁴ são triméricos e o acetilacetato de Co(II) é tetramérico ⁸⁵. Para complexos metálicos com os ligandos, Hbzac, Htfac e Hhfac, as estruturas cristalinas não são conhecidas; só para o benzoilacetato de Ni(II), muito embora a sua estrutura cristalina não seja conhecida em detalhe, CHOPLIN e HUGEL ^{86, 87} concluíram que se trata muito provavelmente dum trímico de estrutura análoga ao acetilacetato de Ni(II).

Todavia, os complexos de Ni(II) ⁸⁸ e Zn(II) ⁸⁹ com o ligando dipivaloilmetano, cujas estruturas cristalinas foram determinadas, são monoméricos em ambos os estados cristalino e gasoso, verificando-se a não formação de polímeros, devido a efeitos estereoquímicos.

Saliente-se ainda que, os β -dicetonatos de Cr(II) e Cu(II), muito embora apresentem também tendência para formar compostos de adição, nas suas formas anidras apresentam uma estrutura monomérica. É o que tem sido demonstrado pelos estudos cristalográficos de $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ ^{54,55}, $[\text{Cu}(\text{bzac})_2]$ ⁹⁰ e $[\text{Cr}(\text{acac})_2]$ ⁹¹, sendo a estereoquímica conhecida, em todos os casos, quadrada.

1.3 - TERMOQUÍMICA DE COMPLEXOS METÁLICOS DE β -DICETONAS

Os estudos termoquímicos de complexos metálicos de β -dicetonas iniciaram-se na década de sessenta, com os trabalhos de JONES et al. ⁹²⁻⁹⁵ e KAWASAKI et al. ⁹⁶ que, utilizando um calorímetro de bomba estática, mediram as entalpias de combustão de alguns complexos metálicos de β -dicetonas, derivando daí os respectivos valores das entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos.

Os valores obtidos, por estes investigadores, merecem sérias dúvidas quanto à sua exactidão, reflectindo as dificuldades da técnica utilizada. Com efeito, como foi sugerido, recentemente, por CAVELL e PILCHER ⁹⁷, nestes primeiros estudos, pouca atenção foi prestada ao controle da combustão dos compostos (a combustão dos acetilacetonatos é, em geral, explosiva devendo ser moderada por utilização de um auxiliar de combustão, tal como ácido benzóico) e à caracterização dos óxidos metálicos formados.

Desde então, foram publicados valores precisos de entalpias de formação padrão para alguns complexos metálicos de β -dicetonas, com base nos quais e noutros parâmetros termodinâmicos, se calculam as entalpias médias de dissociação da ligação metal-oxigénio. Refira-se, ainda, que com excepção do já referido tra-

balho de CAVELL e PILCHER ⁹⁷, todos os estudos publicados têm sido efectuados por calorimetria de solução. ASHCROFT e MORTIMER ⁹⁸ apresentam uma compilação dos resultados de medidas dos parâmetros termoquímicos de complexos metálicos de β -dicetonas determinados, até 1969.

1.3.1. - Parâmetros termoquímicos de complexos metálicos de β -dicetonas

A maior parte dos estudos tem incidido sobre β -dicetonatos de metais da 1.^a série de transição.

Saliente-se ainda que alguns dos valores dos parâmetros apresentados foram recalculados a partir de valores mais exactos, entretanto publicados, para parâmetros auxiliares de cálculo; em particular utilizaram-se valores mais recentemente determinados das entalpias de formação padrão dos ligandos e das entalpias de sublimação dos complexos. Alguns dos valores das entalpias de sublimação dos complexos, foram, ainda, estimados em função de valores experimentais de idênticos parâmetros recentemente determinados para complexos deste tipo (ver Capítulo 8, deste trabalho); os valores estimados para as entalpias de sublimação são apresentados, nas Tabelas, entre parentesis.

1.3.1.1. - Acetilacetonatos metálicos

Os acetilacetonatos metálicos sobre os quais foram realizados estudos termoquímicos são os enumerados na Tabela 1.7.

JONES et al. ⁹²⁻⁹⁴, por calorimetria de combustão, determinaram as entalpias de formação padrão de alguns acetilacetonatos de metais da 1.^a série de transição (do Sc ao Ni, com excepção do Ti) e, KAWASAKI et al. ⁹⁶, utilizando a mesma técnica, determinaram a entalpia de formação padrão do acetilacetonato de

TABELA 1.7

Parâmetros termoquímicos para alguns acetilacetatos metálicos
(Valores em kJ mol⁻¹)

Complexo	Método	$\Delta H_f^\circ (c)$	ΔH_{subl}°	$\Delta H_f^\circ (g)$	$\bar{D}(M-O)$	Obs.	Ref.
[Sc(acac) ₃]	COMBUSTÃO	-1776±15	49.8±2.5	-1726±15	255±4		94
[V(acac) ₃]	COMBUSTÃO	-1649±30	44.4±2.5	-1605±30	263±4		94
[Cr(acac) ₃]	COMBUSTÃO	-1480±14	27.6±2.9	-1452±14	218±4		94
	SOLUÇÃO	-1564.8±8.9	123±3 ^a	-1441.8±9.4	214±10	*	100
[Mn(acac) ₃]	COMBUSTÃO	-1360±12	77.8±0.8	-1282±12	172±4		94
	SOLUÇÃO	-1378.9±3.7	(120±10)	-1259±11	164±10	*	101
[Fe(acac) ₃]	COMBUSTÃO	-1486±15	65.3±1.7	-1421±15	218±4		94
	SOLUÇÃO	-1314.7±3.0	(135±10)	-1180±10	174±10	*	102
[Co ₄ (acac) ₈]	SOLUÇÃO	-3481±11	63	-811	231		103
	SOLUÇÃO	-3472±12	(117±16) ^b	-751±16	202±11	*	104

TABELA 1.7 (CONT.)

Complexo	Método	$\Delta H_f^\circ (c)$	$\Delta H_{\text{subl}}^\circ$	$\Delta H_f^\circ (g)$	$\bar{D} (M-O)$	Obs.	Ref.
$[\text{Co}(\text{acac})_3]$	COMBUSTÃO	-1364 ± 18	75 ± 5	-1289 ± 19	197 ± 4		94
$[\text{Ni}_3(\text{acac})_6]$	COMBUSTÃO	-4284	69^b	-1659	431		93
	SOLUÇÃO	-2699.9 ± 6.3	69^b	-831	234		105
	SOLUÇÃO	-2582.9 ± 6.2	$(117 \pm 10)^b$	-744 ± 10	202 ± 10	*	106
$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$	COMBUSTÃO	-774	63	-711	176		92
	SOLUÇÃO	-782.4 ± 2.4	63	-719.4	182		103, 107
	SOLUÇÃO	-764.0 ± 2.1	(105 ± 10)	-659 ± 10	157 ± 10		104
$[\text{Mo}(\text{acac})_3]$	SOLUÇÃO	-1327 ± 6	125 ± 5	-1202 ± 10	209 ± 10		108, 109
$[\text{Be}(\text{acac})_2]$	SOLUÇÃO	-1250.0 ± 2.2	94 ± 1^a	-1156.0 ± 2.4	278 ± 10		110
$[\text{Al}(\text{acac})_3]$	COMBUSTÃO	-1749 ± 10	—	—	—		96
	SOLUÇÃO	-1797.8 ± 3.7	120 ± 3^a	-1677.8 ± 4.8	243 ± 10	*	111
	COMBUSTÃO	-1793.3 ± 2.0	120 ± 3^a	-1673.3 ± 3.6	242 ± 10	**	97

TABELA 1.7 (CONT.)

Complexo	Método	$\Delta H_f^{\circ}(c)$	$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ}$	$\Delta H_f^{\circ}(g)$	$\bar{D}(M-O)$	Obs.	Ref.
[Ga(acac) ₃]	SOLUÇÃO	-1487.5±5.2	(122±10)	-1365±11	184±10	*	112
	COMBUSTÃO	-1476.0±4.5	122±4	-1354±10	182±10	**	97
[In(acac) ₃]	COMBUSTÃO	-1405.7±3.6	122±4	-1283.7±5.4	162±10	**	97

a - Ref. 99; b - Os valores registados referem-se à hipotética sublimação do monómero cristalino.

* - Valores de $\Delta H_f^{\circ}(c)$ e $\bar{D}(M-O)$ recalculados.

** - Valores de $\bar{D}(M-O)$ recalculados.

Al(III). Posteriormente, IRVING et al., usando um calorímetro de solução, mediram as entalpias de formação padrão de alguns destes acetilacetatos, Cr(III) ¹⁰⁰, Mn(III) ¹⁰¹, Fe(III) ¹⁰², Ni(II) ¹⁰⁶, Cu(II) ¹⁰⁴ e Al(III) ¹¹¹, verificando-se que, para cada complexo, as diferenças entre os valores obtidos pelas duas técnicas são maiores do que as incertezas combinadas.

Num estudo recente, por calorimetria de combustão, CAVELL e PILCHER ⁹⁷ determinaram as entalpias de formação padrão dos acetilacetatos de Al(III), Ga(III) e In(III), verificando-se que os valores obtidos para os dois primeiros complexos estão em excelente acordo com os determinados, por IRVING et al. ^{111,112} por calorimetria de solução.

Estes factos vêm, por um lado, confirmar as dúvidas já expostas quanto à exactidão dos resultados de medições de calorimetria de combustão mais antigas e, por outro lado, demonstrar ser a calorimetria de solução um método adequado para o estudo termoquímico desta classe de compostos.

Terá ainda interesse referir que KAKOLCOWICZ e GIERA mediram também, por calorimetria de solução, as entalpias de formação padrão dos acetilacetatos de Co(II) ¹⁰³, Ni(II) ¹⁰⁵ e Cu(II) ^{103,107}. Enquanto que para o complexo de Cu(II), o valor obtido por estes investigadores é concordante com o obtido por IRVING e RIBEIRO DA SILVA ¹⁰⁴, para os outros dois complexos os valores são substancialmente diferentes, não se encontrando qualquer justificação para tal.

No que respeita aos valores das entalpias médias de dissociação da ligação metal-oxigénio, calculados por diferentes autores, não faz sentido compará-las, pois que, as diferenças observadas reflectem não só as diferenças nos valores das entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos como também a utilização de diferentes valores dos parâmetros auxiliares. Deve, contudo, salientar-se que, na maior parte dos casos, a simples utilização de valores mais razoáveis para as entalpias de sublimação dos complexos (os valores utilizados por alguns dos investigadores consideram-se extremamente baixos), atenuam as discrepâncias observadas. Optou-se por se recalcularem só os valores obtidos a partir de medições mais exactas, valores estes que serão considerados numa posterior discussão global.

1.3.1.2 - Benzoilacetatos metálicos

Os benzoilacetatos metálicos que foram objecto de estudos termoquímicos são os enumerados na Tabela 1.8.

FARRAR e JONES ⁹⁵ mediram, por calorimetria de combustão, a entalpia de formação padrão do benzoilacetato de Fe(III) e, mais uma vez, se refere que o valor obtido é merecedor de pouca confiança.

A entalpia de formação do benzoilacetato de Ni(II) foi determinada por KAKOLOWICZ e GIERA ¹⁰⁵ e RIBEIRO DA SILVA e REIS ¹¹³, sendo os valores substancialmente diferentes. No estudo calorimétrico do referido complexo, KAKOLOWICZ e GIERA utilizaram um solvente, no qual uma das espécies envolvidas, a benzoilacetona, na reacção em estudo, não é solúvel. Assim, verifica-se ¹¹³ que as soluções finais, resultantes da dissolução dos reagentes e produtos, não são equivalentes, devendo este facto ser responsável pela diferença entre os valores.

1.3.1.3 - Trifluoroacetilacetatos metálicos

IRVING e RIBEIRO DA SILVA determinaram, por calorimetria de solução, as entalpias de formação dos trifluoroacetilacetatos de Be(II) ¹¹⁷ e Al(III) ¹¹⁸, encontrando-se os valores registados na Tabela 1.9.

1.3.1.4 - Dipivaloilmetanatos metálicos

IRVING e RIBEIRO DA SILVA determinaram, por calorimetria de solução, as entalpias de formação padrão dos dipivaloilmetanatos de Ni(II) ¹⁰⁶, Be(II) ¹¹⁷ e Al(III) ¹¹⁸, e RIBEIRO DA SILVA et al. ¹¹⁹ a do Cu(II), encontrando-se os valores registados na Tabela 1.10.

TABELA 1.8

Parâmetros termoquímicos para os benzoiacetatos metálicos
(Valores em kJ mol⁻¹)

Complexo	Método	$\Delta H_f^{\circ}(c)$	$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ}$	$\Delta H_f^{\circ}(g)$	$\bar{D}(M-O)$	Obs.	Ref.
[Fe(bzac) ₃]	COMBUSTÃO	-1503.7±8.4	45.6±0.4	-1458.1±8.4	292±12		95
[Ni ₃ (bzac) ₆]	SOLUÇÃO	-1976±13	42	-617	229		105
	SOLUÇÃO	-1895±17	(146±20) ^a	-486±22	203±11	*	113
[Cu(bzac)]	SOLUÇÃO	-591.4±5.8	160±2 ^b	-431.4±6.1	167±10	*	114
[Be(bzac) ₂]	SOLUÇÃO	-1013.2±5.6	142±2 ^c	871.2±6.0	273±10	*	115
[Al(bzac) ₃]	SOLUÇÃO	-1483.6±9.2	(160±10)	-1324±14	250±10	*	115

a - O valor registado refere-se à hipotética sublimação do monómero cristalino.

b - Ref. 116; c - Ref. 99

* - Valores de $\Delta H_f^{\circ}(c)$ e $\bar{D}(M-O)$ recalculados.

TABELA 1.9

Parâmetros termoquímicos para os trifluoroacetilacetatos metálicos
(Valores em kJ mol^{-1})

Complexo	Método	$\Delta H_f^{\circ}(c)$	$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ}$	$\Delta H_f^{\circ}(g)$	$\bar{D}(M-O)$	Obs.	Ref.
$[\text{Be}(\text{tfac})_2]$	SOLUÇÃO	-2498 ± 10	88 ± 4^a	-2410 ± 11	277 ± 11	*	117
$[\text{Al}(\text{tfac})_3]$	SOLUÇÃO	-3696 ± 15	108 ± 2	-3588 ± 15	246 ± 11	*	118

a - Ref. 99

* - Valores de $\Delta H_f^{\circ}(c)$ e $\bar{D}(M-O)$ recalculados.

TABELA 1.10

Parâmetros termoquímicos para os dipivaloilmetanatos metálicos
(Valores em kJ mol⁻¹)

Complexo	Método	$\Delta H_f^\circ(c)$	$\Delta H_{\text{subl}}^\circ$	$\Delta H_f^\circ(g)$	$\bar{D}(M-O)$	Obs.	Ref.
[Ni(dpm) ₂]	SOLUÇÃO	-1176±7.8	145±10 ^a	-1032±13	202±11	*	106
[Cu(dpm) ₂]	SOLUÇÃO	-1111.3±7.7	123±6 ^b	-988.3±9.8	168±10	*	119
[Be(dpm) ₂]	SOLUÇÃO	-1552.0±7.8	102±3 ^c	-1450.0±8.4	280±10	*	117
[Al(dpm) ₃]	SOLUÇÃO	-2255±12	119±3 ^c	-2135±13	247±10	*	118

a - Ref. 120; b - Ref. 116; c - Ref. 99

* - Valores de $\Delta H_f^\circ(c)$ e $\bar{D}(M-O)$ recalculados.

1.3.1.5 - Outros β -dicetonatos de cobre(II)

As entalpias de formação padrão de três β -dicetonatos de Cu(II), em que os ligandos são derivados metilados da acetilacetona, foram determinadas ¹¹⁹, encontrando-se os valores registados na Tabela 1.11.

1.3.2 - Parâmetros termoquímicos de β -dicetonas

Os valores conhecidos na literatura para as entalpias de formação padrão dos ligandos, em número muito reduzido, e para as entalpias de vaporização (ou sublimação) dos mesmos compostos, não são registados neste primeiro capítulo, por se ter optado apresentá-los, no Capítulo 4, em que se registam resultados de medições experimentais de entalpias de formação padrão para algumas outras β -dicetonas.

1.4 - O INTERVALO DE INCERTEZA

Os erros inerentes às medições termoquímicas têm sido objecto de vários estudos, destacando-se os de ROSSINI e DEMING ¹²¹, ROSSINI ¹²² e mais recentemente o de OLOFSSON ¹²³. O principal objectivo dos diferentes estudos tem sido o de estabelecer um procedimento uniforme para expressar a consistência dos resultados termoquímicos, particularmente no que diz respeito à atribuição dos intervalos de incerteza associados.

No presente trabalho adoptou-se a sugestão de ROSSINI ¹²¹, segundo a qual o intervalo de incerteza associado a uma dada medição termoquímica é o dobro do desvio padrão da média, 2σ , de,

TABELA 1.11

Parâmetros termoquímicos para outros β -dicetonatos de cobre(II)
(Valores em kJ mol^{-1})

Complexo	Método	$\Delta H_f^{\circ}(c)$	$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ}$	$\Delta H_f^{\circ}(g)$	$\bar{D}(M-O)$	Obs.	Ref.
$[\text{Cu}(\text{piprm})_2]$	SOLUÇÃO	-995.5 ± 4.6	123 ± 2^a	-872.5 ± 5.0	168 ± 10	*	119
$[\text{Cu}(\text{dibm})_2]$	SOLUÇÃO	-997.9 ± 4.2	118 ± 3^a	-879.9 ± 5.2	169 ± 10	*	119
$[\text{Cu}(\text{ibpm})_2]$	SOLUÇÃO	-1078.4 ± 4.2	126 ± 2^a	-952.4 ± 4.6	168 ± 10	*	119

a - Ref. 116

* - Valores de $\Delta H_f^{\circ}(c)$ e $\bar{D}(M-O)$ recalculados.

pelo menos, cinco determinações independentes, calculado por

$$\sigma = \left[\frac{\delta^2}{n(n-1)} \right]^{1/2}$$

em que δ^2 é a soma dos quadrados dos desvios da média e n o número total de determinações independentes.

Assim, todos os resultados das medições são apresentados sob a forma $\bar{\Delta X} \pm 2\sigma$, em que $\bar{\Delta X}$ é tomado como a média aritmética das diferentes determinações do parâmetro ΔX .

1.5 - UNIDADES

No presente trabalho adoptou-se o Sistema Internacional de Unidades ¹²⁴. Deve, no entanto, referir-se que em grande parte da bibliografia consultada, a unidade de energia usada é a "caloria termoquímica" (cal), definida em termos da unidade do S.I., Joule (J) como: cal = 4.184 J (exactamente).

Por uma questão de maior facilidade de interpretação optou-se, todavia, por registar as pressões em atmosferas (atm = 101.325 Pa) ou milímetros de mercúrio (mmHg = 133.32 Pa), assim como as concentrações molares em \underline{M} (\underline{M} = mol dm⁻³).

Todas as massas molares foram calculadas com base na "Tabela de Massas Atômicas Relativas" de 1971 ¹²⁵, fundamentada na massa do isótopo 12 do carbono.

CAPÍTULO 2 - PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS

2. PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

2.1 - PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS LIGANDOS

2.1.1 - Benzoilacetona (Hbzac)

Benzoilacetona, AnalaR, obtida comercialmente de Koch-Light Laboratories, Ltd, foi recristalizada de etanol/água e seca em exsiccador sobre gel de sílica; p.f. = 54°C (lit = 56°C ¹²⁶).

Os resultados das análises elementares de carbono e hidrogênio estão registados na Tabela 2.1.

2.1.2 - Trifluoroacetilacetona (Htfac)

Trifluoroacetilacetona, pura, obtida comercialmente de Koch-Light Laboratories, Ltd, foi purificada por sucessivas destilações fraccionadas utilizando uma coluna de Vigreux, tendo-se recolhido a fracção de ponto de ebulição 107°C a 760 mmHg (lit. = 107°C ^{127,128}), que foi guardada em atmosfera de azoto e ao abrigo da luz. A pureza da trifluoroacetilacetona foi confirmada por cromatografia em fase gasosa (ver 2.5.3). Os resultados das análises elementares estão registados na Tabela 2.1.

2.1.3 - Hexafluoroacetilacetona (Hhfac)

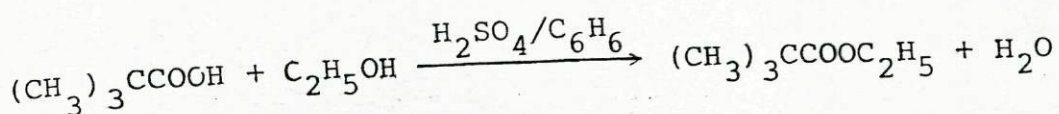
Hexafluoroacetilacetona, pura, obtida comercialmente de Koch-Light Laboratories, Ltd, foi desidratada com ácido sulfúrico concentrado, segundo o método de BELFORD *et al.*¹²⁹. Em seguida foi purificada por sucessivas destilações fracionadas usando uma coluna de Vigreux, tendo-se recolhido a fracção de ponto de ebulição 70°C a 760 mmHg (lit. = 70.2°C¹²⁹, 63/65°C¹²⁸). Com o fim de manter a hexafluoroacetilacetona desidratada a fracção foi recolhida e guardada sobre óxido de fósforo(V)¹³⁰, em atmosfera de azoto e ao abrigo da luz.

A pureza da hexafluoroacetilacetona foi confirmada por cromatografia em fase gasosa. (ver 2.5.3). Os resultados das análises elementares estão registados na Tabela 2.1.

2.1.4 - Dipivaloilmetano (Hdpm)

1.ª Fase - Preparação de pivalato de etilo

O pivalato de etilo foi preparado por esterificação do ácido piválico (ácido trimetilacético) com etanol, segundo o método indicado por BRANDSTROM¹³¹ e descrito pela equação

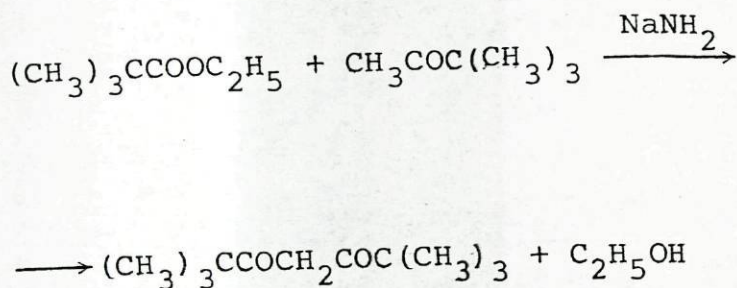


Refluxou-se uma mistura de ácido piválico (113 cm³), etanol (140 cm³), benzeno (150 cm³) e ácido sulfúrico concentrado (2 cm³) num balão, ao qual previamente se adaptou um separador de WIDEQVIST¹³². A mistura foi refluxada durante 24 horas, tendo-se retirado, periodicamente, a água formada. Em seguida a solução foi transferida para um funil de separação onde foi neutralizada

utilizando várias porções de uma solução saturada de hidrogeno-carbonato de sódio e lavada com várias porções de água. A solução foi seca, durante 24 horas, sobre carbonato de potássio anidro e o éster separado por destilação, tendo-se recolhido a fracção que destilou no intervalo de temperaturas 112/118°C a 760 mmHg (87 cm³, rendimento de 58%).

2.ª fase - Preparação de dipivaloilmetano

O dipivaloilmetano foi preparado por acilação da pinacolona (3,3-dimetil-2-butanona) com pivalato de etilo, usando o processo de síntese proposto por ADAMS e HAUSER¹³³ e traduzido por



O amideto de sódio foi preparado num balão de síntese, equipado com um agitador mecânico (com selo de mercúrio) e um condensador de gelo seco, por reacção de amoníaco líquido (600 cm³) com sódio metálico (34 g) e alguns cristais de nitrato de ferro(III) para catalisar a reacção. A mistura foi mantida em agitação durante várias horas até à conversão total do sódio metálico em amideto (formação de uma suspensão cinzenta escura). Em seguida, mantendo a agitação, o condensador de gelo foi substituído por um condensador de água e iniciou-se a evaporação do amoníaco em excesso, ao mesmo tempo que era adicionado éter dietílico anidro para manter o volume de líquido no balão. Terminada a evaporação do amoníaco (indicada pelo refluxo do éter), a suspensão foi refluxada durante 30 minutos e deixada depois arrefecer até à temperatura ambiente. À suspensão do amideto de sódio adicionou-se, lentamente e com agitação constante, uma solução de pinacolona (75 cm³) em éter die-

tílico (100 cm³), sendo a mistura então refluxada durante 2 a 3 horas.

A mistura obtida contendo o precipitado gelatinoso do sal de sódio da β -dicetona foi lançada em 600 cm³ de água, neutralizada com ácido clorídrico 1:4, sendo a β -dicetona extraída, com éter dietílico, da camada aquosa. O éter foi eliminado por destilação e o resíduo dissolvido em igual volume de metanol. A β -dicetona foi separada da solução metanólica sob a forma do complexo de cobre(II) (18,9; rendimento de 14%), por adição de uma solução saturada de acetato de cobre(II).

A β -dicetona foi regenerada por decomposição do complexo com ácido sulfúrico a 20% e extraída novamente com éter. A solução foi seca durante 24 horas sobre carbonato de potássio anidro e o éter separado por destilação.

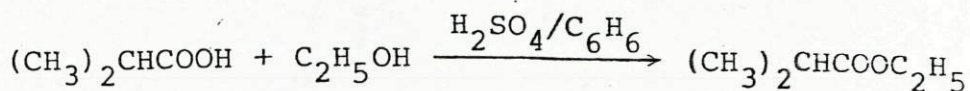
O dipivaloilmetano assim obtido foi purificado por destilação fraccionada, sob pressão reduzida, usando uma coluna de Vigreux, e guardado em atmosfera de azoto ao abrigo da luz.

A pureza da β -dicetona foi confirmada por cromatografia em fase gasosa (ver 2.5.3). Os resultados das análises elementares encontram-se registados na Tabela 2.1.

2.1.5 - Isobutirilpivaloilmetano (Hibpm)

1.^a fase - Preparação do isobutirato de etilo

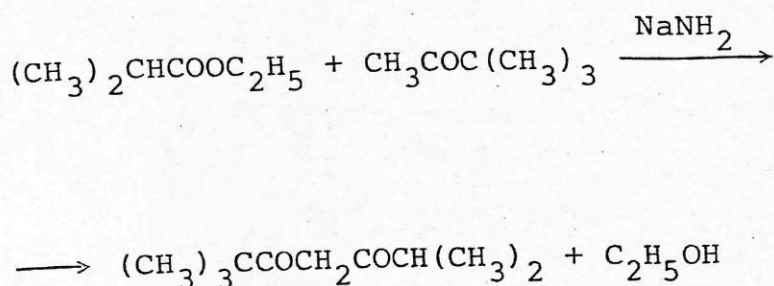
O isobutirato de etilo foi preparado por esterificação do ácido isobutírico (185 cm³) com etanol (175 cm³) segundo o método já descrito (ver 2.1.4, 1.^a fase) e traduzido por



O éster foi purificado por destilação fraccionada, tendo-se recolhido a fracção (120 cm³, rendimento de 44%) que destilou no intervalo de temperaturas 107/109°C a 760 mmHg (lit. = 111°C ¹²⁶):

2.^a fase - Preparação do isobutirilpivaloilmetano

A β-dicetona foi preparada por acilação da pinacolona (75 cm³) com isobutirato de etilo (160 cm³) segundo o método já descrito (ver 2.1.4, 2.^a fase) e traduzido por



Obtiveram-se 55 g do respectivo complexo de cobre(II) (rendimento de 45%) e a β-dicetona obtida foi purificada por destilação fraccionada a pressão reduzida, usando uma coluna de Vigreux, e guardada em atmosfera de azoto ao abrigo da luz.

A pureza foi confirmada por cromatografia em fase gasosa (ver 2.5.3). Os resultados das análises elementares estão registados na Tabela 2.1.

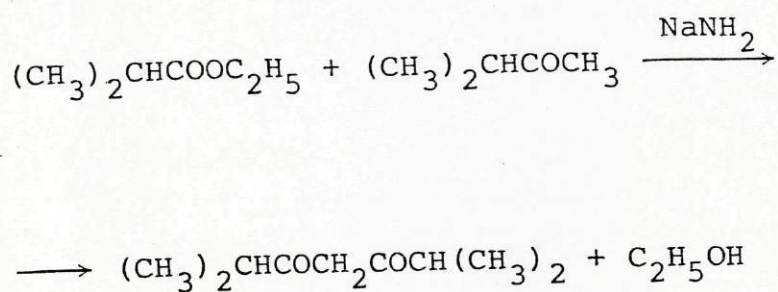
2.1.6 - Diisobutirilmetano (Hdibm)

1.^a fase - Preparação do isobutirato de etilo

Ver 2.1.5 (1.^a fase) deste trabalho.

2.^a fase - Preparação do diisobutirilmetano

A β -dicetona foi preparada por acilação da isopropilcetona (70 cm³) com isobutirato de etilo (160 cm³) segundo o método já descrito (ver 2.1.4, 2.^a fase) e traduzido por



Obtiveram-se 46 g do respectivo complexo de cobre(II) (rendimento de 40%) e a β -dicetona obtida, por decomposição do complexo, foi purificada por destilação fraccionada a pressão reduzida, usando uma coluna de Vigreux, e guardada em atmosfera de azoto ao abrigo da luz.

A pureza foi confirmada por cromatografia em fase gasosa (ver 2.5.3). Os resultados das análises elementares estão registados na Tabela 2.1.

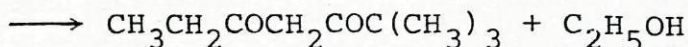
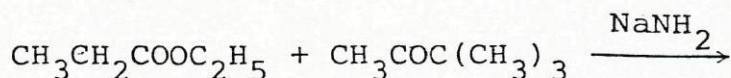
2.1.7 - Pivaloilpropionilmetano (Hpiprm)

1.^a fase - Preparação do propionato de etilo

Propionato de etilo (Laboratory BDH Reagent) foi purificado por destilação, tendo-se recolhido a fracção que destilou no intervalo de temperaturas 98/100°C (lit. = 99.1°C¹²⁶).

2.^a fase - Preparação do pivaloilpropionilmetano

A β-dicetona foi preparada por acilação da pinacolona (75 cm³) com o propionato de etilo (140 cm³) segundo o método já descrito (ver 2.1.4, 1.^a fase) e traduzido por



Obtiveram-se 62 g do respectivo complexo de cobre(II) (rendimento de 55%) e a β-dicetona obtida foi purificada por destilação fraccionada sob pressão reduzida, usando uma coluna de Vigreux, e guardada em atmosfera de azoto ao abrigo da luz.

A pureza foi confirmada por cromatografia em fase gasosa (ver 2.5.3). Os resultados das análises elementares estão registados na Tabela 2.1.

2.2 - PREPARAÇÃO, PURIFICAÇÃO DOS COMPLEXOS METÁLICOS

2.2.1 - Tris(benzoilacetato) de crômio(III)

Este complexo foi preparado por analogia com o método indicado por FERNELIUS e BLANCH¹³⁴, para a preparação do tris(acetilacetato) de crômio(III).

A uma solução de cloreto de crômio(III) hexaidratado (2.6 g)

em água (100 cm³) adicionou-se ureia (20 g). Em seguida adicionou-se uma solução de benzoilacetona (9.7 g) em etanol (50 cm³) ligeiramente aquecido, deixando-se a mistura a refluxar durante 12 horas.

O complexo, de cor verde, foi filtrado, lavado com água e seco ao ar. Foi purificado por cromatografia em coluna com alumina, usando como eluente benzeno, e recristalizado de acetona/hexano. Foi seco na estufa a 110°C; p.f. = 237°C (lit. = 235°C¹³⁵). Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico estão registados na Tabela 2.2.

2.2.2 - Tris(trifluoroacetilacetato) de crômio(III)

Tris(trifluoroacetilacetato) de crômio(III), comercial, foi obtido de ROC/RIC. O complexo, de cor verde, foi recristalizado de etanol e seco sob vácuo num exsiccador com gel de sílica e óxido de fósforo(V); p.f. = 148/149°C (lit. = 150/151°C¹³⁶, 149°C¹³⁷, 156°C¹³⁸).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico, estão registados na Tabela 2.2.

2.2.3 - Tris(hexafluoroacetilacetato) de crômio(III)

Tris(hexafluoroacetilacetato) de crômio(III), comercial, foi obtido de ROC/RIC. O complexo, de cor verde acastanhada, foi recristalizado de tetracloreto de carbono e seco num exsiccador com gel de sílica e óxido de fósforo(V); p.f. = 84°C (lit. = 84/85°C¹³⁹, 84°C^{137,138}).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico, estão registadas na Tabela 2.2.

2.2.4 - Tris(dipivaloilmetanato) de crômio(III)

Este complexo foi preparado pelo método indicado por HAMMOND¹⁴⁰.

A uma solução de cloreto de crômio(III) hexaidratado (3.0 g) em água (25 cm³) adicionou-se ureia (20 g). Em seguida juntou-se uma solução de dipivaloilmetano (5.6 cm³) em etanol (65 cm³) deixando-se a mistura a refluxar durante 24 horas. O complexo, de cor púrpura, foi filtrado, lavado com água e seco ao ar. Foi recristalizado duas vezes de éter de petróleo (p.ê. = 60/80°C), sublimado em vácuo à temperatura de 120°C e seco sob vácuo num exsiccador com gel de sílica e ácido de fósforo(V); p.f. = 227°C (lit = 229/229.5°C¹⁴⁰, 228/229°C¹⁴¹).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico, estão registados na Tabela 2.2.

2.2.5 - Bis(trifluoroacetilacetionato) de manganês(II)

Bis(trifluoroacetilacetionato) de manganês(II), comercial, foi obtido de ROC/RIC. O complexo, de cor amarela, foi recristalizado de etanol/água e desidratado em vácuo, a 90°C; p.f. = 134/135°C (não se encontrou qualquer valor publicado).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico que se encontram registados na Tabela 2.2, mostram que a desidratação não foi completa e que ao composto obtido corresponde a composição $[\text{Mn}(\text{tfac})_2\text{H}_2\text{O}]$.

Traçou-se um espectro de infravermelho do composto obtido, na região 4000-250 cm⁻¹, em nujol, que permitiu confirmar a presença de moléculas de água.

2.2.6 - Bis(hexafluoroacetilacetionato) de manganês(II)

Bis(hexafluoroacetilacetionato) de manganês(II), comercial,

foi obtido de ROC/RIC. O complexo, de cor amarela, foi recristalizado de etanol/água e desidratado em vácuo, a 70°C; p.f. = 155/156°C (lit. = 155/156°C¹³⁹, $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico, que se encontram registados na Tabela 2.2, mostram que a desidratação não foi conseguida e que ao composto obtido corresponde a composição $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Traçou-se um espectro de infravermelho do composto obtido, na região 4000-250 cm^{-1} , em nujol que permitiu confirmar a presença de moléculas de água.

2.2.7 - Tris(benzoilacetato) de manganês(III)

Este complexo foi preparado pelo método indicado por **FAY** e **PIPER**¹³⁵.

A uma solução de sulfato de manganês(II) com uma molécula de água de cristalização (1.4 g) em água (20 cm^3) adicionou-se uma solução aquosa de permanganato de potássio (0.3 g). Imediatamente a seguir adicionou-se uma solução de benzoilacetona (4.9 g) em etanol aquecido (20 cm^3) e amoníaco concentrado (2 cm^3) em etanol (15 cm^3).

O complexo, de cor castanha escura, foi filtrado, lavado com água e seco ao ar. Foi recristalizado de acetona/hexano, depois de se ter efectuado uma extracção com três porções (20 cm^3) de etanol aquecido. Foi seco na estufa a 110°C; p.f. = 177°C (lit. = 173/173.5°C¹³⁵).

Os resultados das análises de carbono, hidrogênio e catião metálico estão registados na Tabela 2.2.

2.2.8 - Tris(dipivaloilmetanato) de manganês(III)

O complexo foi preparado pelo método indicado por **HAMMOND**¹⁴⁰.

A uma solução de cloreto de manganês(II) com quatro moléculas de água de cristalização (1.6 g) em água (10 cm³) e metanol (50 cm³) adicionaram-se uma solução de permanganato de potássio (0.3 g) em água (10 cm³) e uma solução de amoníaco 2.5 M (5 cm³). Em seguida juntou-se, gota a gota, e com agitação constante dipivaloilmetano (6.3 cm³). Durante a adição do ligando foi feito um controle e ajuste de pH por adições convenientes de uma solução de amoníaco 2.5 M.

Em seguida a mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 12 horas; precipitou um sólido de cor castanha escura que foi filtrado, lavado com uma solução aquosa de metanol a 50% e seco ao ar.

O complexo foi sublimado em vácuo à temperatura de 150°C e seco sob vácuo num exsiccador com gel de sílica e óxido de fósforo(V); p.f. = 159/160°C (lit. = 164/165°C^{140,141}).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico, estão registados na Tabela 2.2.

2.2.9 - Tris(benzoilacetonato) de ferro(III)

Este complexo foi preparado pelo método indicado por FAY e PIPER¹³⁵.

A uma solução de benzoilacetona (4.9 g) em etanol (15 cm³) ligeiramente aquecido, adicionaram-se amoníaco concentrado (4 cm³) e uma solução de cloreto de ferro(III) hexaidratado (2.7 g) em água (75 cm³). O complexo, de cor vermelha, foi filtrado, lavado com água e seco ao ar; foi recristalizado de benzeno/éter de petróleo (p.e. = 60/80°C) e guardado num exsiccador sobre gel de sílica; p.f. = 225°C (lit. = 210/211°C¹³⁵, 210/212°C¹⁴², 218°C¹⁴³).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e de catião metálico estão registados na Tabela 2.2.

2.2.10 - Tris(trifluoroacetilacetato) de ferro(III)

Tris(trifluoroacetilacetato) de ferro(III), comercial, foi obtido de ROC/RIC. O complexo, de cor vermelha, foi recristalizado de éter de petróleo (p.e. = 60/80°C) e, seco a 45°C sob pressão reduzida; p.f. = 114°C (lit. = 112/114°C¹⁴², 114°C^{143,144}).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico, estão registados na Tabela 2.2.

2.2.11 - Tris(hexafluoroacetilacetato) de ferro(III)

Tris(hexafluoroacetilacetato) de ferro(III), comercial, foi obtido de ROC/RIC. O complexo, de cor vermelha, foi sublimado a 55°C à pressão de 760 mmHg e seco num exsiccador sobre gel de sílica e óxido de fósforo(V); p.f. = 75/76°C (lit. = 49°C¹³⁹, 51/52°C¹⁴⁵, 47°C¹⁴⁶).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico estão registados na Tabela 2.2.

2.2.12 - Tris(dipivaloilmetanato) de ferro(III)

Este complexo foi preparado pelo método indicado por HAMMOND¹⁴⁰.

A uma solução de cloreto de ferro(III) hexaidratado (15 g) em água (120 cm³) adicionou-se acetato de sódio (25 g). Em seguida, juntou-se, lentamente, uma solução de dipivaloilmetanato (10.5 cm³) em etanol (100 cm³). Precipitou imediatamente um pó de cor tijolo que foi filtrado, lavado com água e seco ao ar.

O complexo foi sublimado sob pressão reduzida e seco em vácuo num exsiccador com gel de sílica e óxido de fósforo(V); p.f. = 159.5/160°C (lit. = 163°C¹⁴⁰, 164/165°C¹⁴¹).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico estão registados na Tabela 2.2.

2.2.13 - Bis(benzoilacetionato) de cobalto(II)

Este complexo foi preparado pelo método indicado por COTTON e HOLM⁷⁷.

A uma solução de acetato de cobalto(II) (2.7 g) em água (50 cm³) adicionou-se, lentamente, uma solução de benzoilacetona (5 g) em etanol (80 cm³). Precipitou imediatamente um pó de cor rosa, que foi filtrado, lavado com água e seco ao ar; foi recristalizado de etanol, tendo-se obtido cristais amarelos. O complexo foi desidratado por aquecimento, em vácuo, a 80°C, tendo-se obtido o complexo anidro de cor castanha; p.f. = ?, a 114°C ficou pastoso (lit. = 181°C¹⁴⁷).

Traçou-se um espectro de infravermelho do composto obtido, na região 4000-250 cm⁻¹, em nujol, que revelou a total ausência de água.

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico, estão registados na Tabela 2.2.

2.2.14 - Bis(trifluoroacetilacetionato) de cobalto(II)

Este complexo foi preparado, sob a forma de um diidrato, pelo método indicado por HOLM e COTTON¹⁴⁸.

A uma solução de acetato de cobalto(II) (1.4 g) em água (25 cm³) adicionou-se uma solução de trifluoroacetilacetona (2.4 g) em etanol (5 cm³). Precipitou um sólido de cor laranja que foi filtrado, lavado com água e seco ao ar; foi recristalizado de etanol/água e desidratado, em vácuo, a 60°C; p.f. = 180/181°C (não se encontrou qualquer valor publicado).

Traçou-se um espectro de infravermelho do composto obtido,

na região 4000-250 cm^{-1} , em nujol, que revelou a total ausência de água.

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico, estão registados na Tabela 2.2.

2.2.15 - Bis(hexafluoroacetilacetato) de cobalto(II)

Bis(hexafluoroacetilacetato) de cobalto(II), comercial, obtido de ROC/RIC, sob a forma de um diidrato, foi recristalizado de etanol/água. O complexo, de cor laranja, foi desidratado, em vácuo, a 40°C; p.f. = 181°C (lit. = 172-174°C¹³⁹, $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$).

Segundo COTTON e HOLM⁷⁷, o complexo não é desidratável. Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico, que se encontram registados na Tabela 2.2, mostram que a desidratação não foi efectivamente conseguida e que ao composto obtido corresponde a composição $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Traçou-se um espectro de infravermelho do composto obtido, na região 4000-250 cm^{-1} , em nujol, que permitiu confirmar a presença de moléculas de água.

2.2.16 - Tris(benzoilacetato) de cobalto(III)

Este complexo foi preparado pelo método indicado por BAUER e DRINKARD¹⁴⁹.

Refluxou-se, durante uma hora, uma mistura de tris(carbonato)cobaltato(III) de sódio com três moléculas de água de cristalização (3.6 g), recém preparado¹⁴⁹, benzoilacetona (4.9 g), ácido nítrico a 65% (2.5 cm^3) e uma solução aquosa de acetona a 60% (80 cm^3). Em seguida evaporou-se o solvente até ocorrer precipitação do complexo.

O complexo, de cor verde, foi filtrado, lavado com água e

seco ao ar. Foi purificado por cromatografia em coluna com alumina, usando como eluente benzeno, e recristalizado de acetona/hexano. Foi seco na estufa a 105°C ; p.f. = $184/185^{\circ}\text{C}$ (lit. = $213^{\circ}\text{C}^{149}$, $199.5/200^{\circ}\text{C}^{135}$).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico, estão registados na Tabela 2.2.

2.2.17 - Tris(trifluoroacetilacetato) de cobalto(III)

Tris(trifluoroacetilacetato) de cobalto(III), comercial, foi obtido de ROC/RIC. O complexo, de cor verde, foi recristalizado de tetracloreto de carbono e seco sob vácuo num exsiccador com gel de sílica e óxido de fósforo(V); p.f. = 152°C (lit. = $156^{\circ}\text{C}^{150}$).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico, estão registados na Tabela 2.2.

2.2.18 - Tris(dipivaloilmetano) de cobalto(III)

Em virtude do baixo rendimento (13%) obtido por HAMMOND¹⁴⁰, na preparação deste complexo, tentou-se prepará-lo por analogia com o método indicado por BAUER e DRINKARD¹⁴⁹, para a preparação do tris(benzoilacetato) de cobalto(III).

Refluxou-se, durante uma hora, uma mistura de tris(carbonato)cobaltato de sódio com três moléculas de água de cristalização, recém preparado¹⁴⁹, dipivaloilmetano (6.3 cm^3), ácido nítrico a 65% (2.5 cm^3) e uma solução aquosa de acetona a 60%. A solução que inicialmente se apresentava verde, começou a avermelhar, até que ficou completamente vermelha, não se verificando a precipitação de qualquer sólido. Houve assim necessidade de ajustar as condições experimentais para impedir a redução de Co(III) a Co(II), o que foi, em parte, conseguido por adição de

uma solução aquosa de água oxigenada a 30% e por neutralização com uma solução de amoníaco 6 M. A solução voltou a ser refluxada durante uma hora. Em seguida foi arrefecida, evaporado o solvente, verificando-se a precipitação de uma pequena quantidade de complexo de cor verde escura. O complexo foi filtrado, lavado com água e seco ao ar (0.5 g, rendimento de 8%). Em virtude do baixo rendimento conseguido, a preparação foi repetida, com pouco sucesso também, tendo-se obtido cerca de 1g de complexo.

O complexo foi sublimado em vácuo à temperatura de 140°C e seco sob vácuo num exsiccador com gel de sílica e óxido de fósforo(V); p.f. = 244/245°C (lit. = 243/245°C¹⁴⁰, 244/245°C¹⁴¹).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico, estão registados na Tabela 2.2.

2.2.19 - Bis(hexafluoroacetilacetato) de níquel(II)

Bis(hexafluoroacetilacetato) de níquel(II), comercial, foi obtido de ROC/RIC. O complexo, de cor verde clara, foi sublimado sob pressão reduzida a 130°C e desidratado em vácuo a 60°C; p.f. = ?; a 208°C sublimou (lit. = 208°C¹³⁹).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico, que se encontram registados na Tabela 2.2, mostram que a desidratação não foi conseguida e que ao composto obtido corresponde a composição $[\text{Ni}(\text{hfac})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$.

Traçou-se um espectro de infravermelho do composto obtido, na região 4000-250 cm^{-1} , em nujol, que permitiu confirmar a presença de moléculas de água.

2.2.20 - Bis(trifluoroacetilacetato) de cobre(II)

Bis(trifluoroacetilacetato) de cobre(II), comercial, foi obtido de ROC/RIC. O complexo, de cor azul, foi recristalizado

de etanol/água e seco sob vácuo num exsiccador sobre gel de sílica e óxido de fósforo(V); p.f. = 195°C (lit. = 189°C¹²⁹, 195°C¹⁵¹).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico, estão registados na Tabela 2.2.

2.2.21 - Bis(hexafluoroacetilacetato) de cobre(II)

Bis(hexafluoroacetilacetato) de cobre(II), comercial, obtido de ROC/RIC, foi sublimado sob pressão reduzida à temperatura de 45°C, tendo-se obtido cristais verdes de $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, p.f. = 125/126°C (lit. = 126/128°C¹³⁹).

O complexo foi pulverizado e desidratado num exsiccador sobre gel de sílica e óxido de fósforo(V), tendo-se obtido o complexo anidro de cor azul.

O complexo anidro verificou-se ser altamente higroscópico pelo que todas as subsquentes manipulações foram realizadas em atmosfera de azoto seco, não se tendo determinado o respectivo ponto de fusão (lit. = 95/98°C⁷⁵).

Os resultados das análises elementares de carbono, hidrogênio e catião metálico estão registados na Tabela 2.2.

2.3 - PREPARAÇÃO DOS SOLVENTES CALORIMÉTRICOS

2.3.1 - p-Dioxano

A purificação do p-dioxano foi realizada de acordo com métodos descritos na literatura¹⁵².

p-Dioxano, AnalaR, foi seco sobre pastilhas de hidróxido

de potássio durante 24 horas, refluxado com sódio metálico durante 12 horas e destilado, tendo-se recolhido a fracção de ponto de ebulição 101°C a 760 mmHg. Em seguida, foi passado por uma coluna cromatográfica com alumina e guardado sobre pastilhas de hidróxido de potássio e em atmosfera de azoto.

2.3.2 - Tolueno

A purificação do tolueno foi realizada de acordo com métodos descritos na literatura¹⁵².

Tolueno, AnalaR, foi seco sobre cloreto de cálcio e posteriormente com sódio metálico. Em seguida, foi destilado tendo-se recolhido a fracção de ponto de ebulição 110.5°C a 760 mmHg.

2.3.3 - Etanol

Etanol, AnalaR, foi seco sobre filtros moleculares, e utilizado sem qualquer purificação.

2.4 - PREPARAÇÃO DE OUTROS REAGENTES CALORIMÉTRICOS

2.4.1 - Cloreto de crômio(III) com seis moléculas de água de cristalização

Cloreto de crômio(III), hidratado, AnalaR, foi pulverizado e seco num exsiccador sobre pastilhas de hidróxido de potássio.

A composição foi determinada por doseamento dicromatômétrico do crômio ¹⁵³, tendo-se obtido resultados que conduzem à composição $\text{CrCl}_3 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$.

O sal foi armazenado num frasco fechado em atmosfera de azoto. Análises periódicas mostraram que a sua composição se manteve inalterável.

2.4.2 - Cloreto de manganês(II) com quatro moléculas de água de cristalização

Cloreto de manganês(II), hidratado, AnalaR, foi pulverizado e seco num exsicador sobre gel de sílica. A composição foi determinada por análise de manganês com EDTA ¹⁵⁴ tendo-se obtido resultados que conduzem à composição $\text{MnCl}_2 \cdot 4.00\text{H}_2\text{O}$.

O sal foi armazenado num frasco fechado e em atmosfera de azoto. Análises periódicas mostraram que a composição se manteve inalterável.

2.4.3 - Cloreto de ferro(III)

Cloreto de ferro(III), hexaidratado, AnalaR, foi refluxado ¹⁵⁵ com cloreto de tionilo recém destilado durante duas horas. Em seguida o excesso de cloreto de tionilo foi removido por destilação sob pressão reduzida e sob corrente de azoto. O sal foi transferido para um exsicador, sobre pastilhas de hidróxido de potássio, que foi mantido em vácuo durante 12 horas, para remover vestígios de cloreto de tionilo. Foi sublimado ¹⁵⁶ sob pressão reduzida a 180°C e guardado num "schlenk" sob atmosfera de azoto. Todas as subsquentes manipulações foram realizadas em atmosfera de azoto.

A sua composição foi determinada por análise de cloreto, usando um electrodo sensível de sulfureto de prata(I), membrana

sólida (Teórico: Cl = 65.57%; Experimental: Cl = 64.99%).

2.4.4 - Cloreto de ferro(II)

Cloreto de ferro(II), obtido comercialmente de CERAC, 99.99% puro, foi utilizado sem qualquer purificação.

2.4.5 - Sulfato de cobalto(II) com seis moléculas de água de cristalização

Sulfato de cobalto(II), hidratado, AnalaR, foi pulverizado e seco num exsiccador sobre gel de sílica. A composição foi determinada por análise do cobalto com EDTA (cit. em ¹⁵⁷), tendo-se obtido resultados que conduzem à composição $\text{CoSO}_4 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$.

O sal foi armazenado num frasco fechado em atmosfera de azoto. Análises periódicas mostraram que a sua composição se manteve inalterável.

2.4.6 - Cloreto de níquel(II) com seis moléculas de água de cristalização

Cloreto de níquel(II), hidratado, AnalaR, foi pulverizado e seco num exsiccador sobre pastilhas de hidróxido de sódio. A composição foi determinada por análise de níquel com EDTA ¹⁵³, tendo-se obtido resultados que conduzem à composição $\text{NiCl}_2 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$.

O sal foi armazenado num frasco fechado e em atmosfera de azoto. Análises periódicas mostraram que a composição se manteve inalterável.

2.4.7 - Sulfato de cobre(II) com cinco moléculas de água de cristalização

Sulfato de cobre(II), hidratado, AnalaR, foi pulverizado e seco num exsiccador sobre gel de sílica. A composição foi determinada por doseamento electrogravimétrico do cobre¹⁵³, tendo-se obtido resultados que conduzem à composição $\text{CuSO}_4 \cdot 5.00\text{H}_2\text{O}$.

O sal foi armazenado num frasco fechado e em atmosfera de azoto. Análises periódicas mostraram que a sua composição se manteve inalterável.

2.4.8 - Ácido clorídrico (p.e. constante)

Por diluição de ácido clorídrico concentrado, AnalaR, prepararam-se duas soluções cujas concentrações foram determinadas por volumetria de ácido-base com bórax¹⁵³ (após conveniente diluição), tendo-se obtido os seguintes resultados:

Solução 1: $4.167 \pm 0.003 \text{ M} \langle \rangle \text{HCl} \cdot 12.21\text{H}_2\text{O}$ ¹²⁶

Solução 2: $4.590 \pm 0.001 \text{ M} \langle \rangle \text{HCl} \cdot 10.98\text{H}_2\text{O}$ ¹²⁶

2.4.9 - Ácido sulfúrico

Foi preparada uma solução de ácido sulfúrico 1.000 M , por diluição de solução volumétrica BDH, a que corresponde a composição $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O}$ ¹²⁶.

2.4.10 - Água

Toda a água utilizada nas determinações calorimétricas foi previamente desionizada e bidestilada.

2.5 - MÉTODOS DE CONTROLE DE PUREZA

2.5.1 - Análises elementares

As análises elementares de carbono e hidrogênio dos ligandos e dos complexos metálicos, foram efectuadas no "Microanalytical Service" do Departamento de Química da Universidade de Surrey (Reino Unido) e encontram-se resumidas nas Tabelas 2.1 e 2.2.

2.5.2 - Análises de catiões metálicos

Em todos os complexos estudados, assim como nos sais utilizados, efectuaram-se análises do catião metálico.

Nas análises dos complexos, dada a sua insolubilidade em água, foi necessário decompor os complexos e destruir os ligandos, o que, na generalidade, se conseguiu tratando as amostras a analisar, várias vezes, com pequenas porções de ácido nítrico concentrado seguidas de evaporação lenta à secura, em banho de areia.

Os resíduos foram dissolvidos na menor quantidade possível dos ácidos convenientes e seguidamente analisados de acordo com o método escolhido para cada caso.

TABELA 2.1Resultados analíticos para os ligandos

Ligando	Valores Teóricos		Valores Experimentais	
	%C	%H	%C	%H
Hbzac	74.06	6.22	73.89	6.25
Htfac	38.97	3.27	39.03	3.29
Hhfac	28.86	0.97	28.89	0.97
Hdpm	71.70	10.94	71.61	11.04
Hibpm	70.55	10.66	70.67	10.83
Hdibm	69.20	10.32	69.17	10.53
Hpiprm	69.20	10.32	69.28	10.22

Todos os resultados das análises de metal nos complexos estão resumidos na Tabela 2.2 (Os resultados para os sais metálicos, são referidos aquando do "condicionamento" de cada sal).

Genericamente, Cr(III) foi analisado por dicromatometria¹⁵³, Fe(III) por permanganometria¹⁵³, Ni(II) por titulação com EDTA¹⁵⁴, Cu(II) por electrogravimetria¹⁵³, Mn(III) foi convertido em Mn(II) que foi analisado com EDTA¹⁵⁴ e Co(III) depois de reduzido a Co(II) foi analisado com EDTA¹⁵⁷.

2.5.3 - Cromatografia em fase gasosa

O controle de pureza dos ligandos líquidos anteriormente citados, foi também verificado por cromatografia em fase gasosa, utilizando um cromatógrafo VARIAN AEROGRAPH 3700 com uma coluna

TABELA 2.2

Resultados analíticos para os complexos

Complexos	Valores Teóricos			Valores Experimentais		
	%C	%H	%M	%C	%H	%M
[Cr(bzac) ₃]	67.28	5.08	9.71	67.32	5.23	9.78
[Cr(tfac) ₃]	35.24	2.37	10.17	35.31	2.31	10.25
[Cr(hfac) ₃]	26.76	0.45	7.72	26.42	0.44	7.83
[Cr(dpm) ₃]	65.86	9.55	8.64	65.26	9.50	8.70
[Mn(tfac) ₂ (H ₂ O) ₂]	31.68	2.66	14.49	31.91	2.44	14.39
[Mn(hfac) ₂ (H ₂ O) ₂]	23.78	1.20	10.88	23.72	1.12	10.85
[Mn(bzac) ₃]	66.92	5.05	10.20	66.90	5.09	10.48
[Mn(dpm) ₃]	65.54	9.50	9.08	65.28	9.43	9.17
[Fe(bzac) ₃]	66.81	5.05	10.36	66.92	5.21	10.40
[Fe(tfac) ₃]	34.98	2.35	10.84	35.09	2.10	10.90
[Fe(hfac) ₃]	26.61	0.45	8.25	25.92	0.59	8.21
[Fe(dpm) ₃]	65.44	9.49	9.22	65.55	9.66	9.11
[Co(bzac) ₂]	63.00	4.76	15.45	62.25	4.66	15.38
[Co(tfac) ₂]	32.90	2.21	16.14	32.89	2.20	16.20
[Co(hfac) ₂ (H ₂ O) ₂]	23.59	1.19	11.58	23.46	1.14	11.39
[Co(bzac) ₃]	66.42	5.03	10.87	66.45	4.89	10.78
[Co(tfac) ₃]	34.77	2.33	11.37	34.72	2.19	11.30
[Co(dpm) ₃]	65.11	9.44	9.68	65.11	9.38	9.54
[Ni(hfac) ₂ (H ₂ O) ₂]	23.60	1.19	11.54	24.02	1.22	11.47
[Cu(tfac) ₂]	32.49	2.18	17.19	32.55	2.12	17.11
[Cu(hfac) ₂]	25.15	0.42	13.30	25.06	0.41	13.25

de enchimento FFAP 10%, não tendo em qualquer dos casos sido detectada qualquer impureza.

CAPÍTULO 3 - CALORÍMETRO DE COMBUSTÃO

3. CALORÍMETRO DE COMBUSTÃO

3.1 - INTRODUÇÃO

A calorimetria de combustão, vulgarmente, também chamada calorimetria de bomba, tem constituído, desde longa data, uma das técnicas mais usadas para a determinação de entalpias de formação padrão de substâncias. Com efeito, já LAVOISIER em 1784^{158, 159} efectuou alguns estudos sobre calores de combustão, e as experiências de FAVRE e SILBERMANN, em 1852¹⁶⁰, atraíram as atenções de Químicos e Físicos da época. É contudo na segunda metade do séc. XIX, em que a Termoquímica é dominada pelos trabalhos, realizados independentemente, nas escolas de Thomsen em Copenhague e de Berthelot em Paris, que um grande número de compostos orgânicos são estudados por calorimetria de combustão. Para os seus trabalhos, BERTHELOT em 1881¹⁶¹ introduz um calorímetro que pode, em linhas gerais, ser considerado o protótipo dos calorímetros de combustão de bomba estática usados nos nossos dias. Por outro lado, THOMSEN¹⁶² constrói um aparelho especialmente adaptado ao estudo da combustão de gases e de vapores. Contudo, só em 1915, DICKINSON¹⁶³ constrói o primeiro calorímetro de bomba de precisão, continuando-se, hoje em dia, a utilizar um desenho análogo. No início dos anos 30, em sequência de uma série de trabalhos do National Bureau of Standards, Washington D.C., entrou-se num novo período de desenvolvimento da calorimetria de combustão, caracterizado fundamentalmente pelo aperfeiçoamento dos métodos experimentais e pela elevada precisão dos resultados obtidos. Assim, em

1931 ROSSINI mede com elevada precisão a entalpia de formação da água líquida ^{164, 165}, que em 1939 corrige ¹⁶⁶ para o estado padrão e que ainda hoje, quando calculado com base na escala de massas atômicas de 1970 (IUPAC) constitui o valor aceite e recomendado pela CODATA ¹⁶⁷ : $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.830 \pm 0.042 \text{ kJ mol}^{-1}$; em 1934, JESSUP e GREEN ¹⁶⁸, medem com grande precisão a energia de combustão de um padrão primário (o ácido benzóico); finalmente, DEWEY e HARPER ¹⁶⁹, JESSUP ¹⁷⁰ e PROSEN e ROSSINI ^{171, 172} determinam com grande precisão a entalpia de formação padrão do dióxido de carbono, que também, depois de recalculada em termos de parâmetros mais precisos constitui o valor aceite e recomendado pela CODATA ¹⁶⁷ : $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \pm 0.13 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Desde então, diferentes tipos de bombas têm vindo a ser utilizadas. Na realidade, a bomba estática tem sido fundamentalmente usada na determinação da energia de combustão de compostos orgânicos contendo unicamente os elementos carbono, hidrogênio, oxigênio e azoto. Contudo, este mesmo método tem sido aplicado com êxito a outros tipos de compostos, exigindo, em cada caso particular, a adopção de técnicas específicas para resolver problemas concretos ao caso do composto em estudo. Assim, esta bomba tem sido utilizada com sucesso no estudo de compostos inorgânicos (por exemplo a combustão de neodímio metálico ¹⁷³, de carbonetos metálicos ¹⁷⁴, e os trabalhos de HUBBARD et al. no Argonne National Laboratory em que usando uma atmosfera de flúor ¹⁷⁵, "bomba de flúor", em vez de uma atmosfera de oxigênio, determinaram a entalpia de formação de fluoretos metálicos ^{176, 177} e do óxido de silício ¹⁷⁶) e de alguns tipos limitados de compostos organometálicos (compostos organomercúricos ¹⁷⁸, compostos organometálicos de boro ¹⁷⁹, compostos organometálicos de estanho ¹⁸⁰ e alguns carbonilos metálicos ^{181, 182, 183}). No caso dos compostos organometálicos, a dificuldade fundamental no uso da bomba estática, está no conseguir-se uma combustão completa, quer da parte orgânica do ligando, quer do metal e na formação de produtos de combustão que possam ser termodinamicamente bem definidos. Os dois exemplos seguidamente apresentados são elucidativos da inadequação da calorimetria de bomba estática ao estudo de compostos organometálicos.

A Tabela 3.1 resume os valores das entalpias de formação de

dois alquilos de chumbo ¹⁸⁴ determinados por calorimetria de bomba estática e de bomba rotativa, os quais além de apresentarem grandes diferenças, variam em sentido oposto.

TABELA 3.1

Entalpias de formação de alguns alquilos de chumbo

Composto	$\Delta H_f^0/\text{kJ mol}^{-1}$		
	Bomba estática	Bomba rotativa	Δ
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4 (\text{g})$	+13.4	+136.4	-123.0
$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 (\text{l})$	+219.7	+ 53.1	+166.0

Duas determinações, independentes, por calorimetria de bomba estática conduziram aos valores, respectivamente, de $+ 213.0 \pm 12.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ¹⁸⁵ e $+ 89.1 \pm 32.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ¹⁸⁶ para a entalpia de formação do $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$. Estes dois valores diferem de cerca de 124 kJ mol^{-1} sendo qualquer um deles muito afastado do valor aceite, determinado posteriormente a partir da entalpia de decomposição térmica ¹⁸⁷ ($\Delta H_f^0 [\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2, \text{c}] = 142.3 \pm 8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$).

O calorímetro de bomba rotativa, desenvolvido no U.S. Bureau of Mines (Bartlesville) e na Universidade de Lund (Suécia) e substancialmente aperfeiçoado pelo trabalho de SUNNER ¹⁸⁸, em 1964, para resolver problemas inerentes à combustão de compostos organossulfurosos, tem vindo a ser utilizado com êxito para diferentes tipos de compostos orgânicos (derivados fluorados, clorados e bromados), de compostos inorgânicos e de compostos organometálicos. É contudo de notar que só se conhece um composto organometálico, de metal de transição, o $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, sobre o qual se

realizou um estudo de combustão em bomba rotativa¹⁸⁹. Neste tipo de bomba, cerca de 30 cm³ de uma solução apropriada são colocados no interior da bomba, antes do início da combustão. Após esta, a bomba é rodada em torno de eixos apropriados, de tal maneira que todo o interior da bomba é "lavado" pela solução inicialmente colocada, o que, em geral, assegura a completa dissolução dos produtos de combustão, obtendo-se assim uma solução de composição uniforme e bem definida.

As entalpias de combustão de gases ou de vapores de líquidos muito voláteis, são mais facilmente determináveis por calorimetria de chama, a qual em muitos aspectos é semelhante à calorimetria de bomba com a diferença de que a bomba de combustão é substituída por um vaso de reacção de chama. Esta técnica foi inicialmente introduzida por THOMSEN¹⁶² em finais do séc. XIX, mas só mais tarde, em 1931, com ROSSINI¹⁶⁴ surgiram os primeiros estudos, com precisão, efectuados por esta técnica. Em calorimetria de chama, os reagentes (gases ou vapores de líquidos muito voláteis) são transportados por uma corrente de gás inerte, introduzidos na câmara de combustão, onde são queimados à pressão de uma atmosfera (em oposição à calorimetria de bomba em que a combustão se dá a pressões elevadas) durante um intervalo de tempo apreciável (geralmente 12 a 20 minutos em contraste com os poucos segundos que dura a combustão numa bomba), sendo os produtos de combustão removidos para fora da câmara de combustão, durante a experiência, para serem analisados durante a própria experiência (na calorimetria de bomba, os produtos da combustão são mantidos, dentro da própria bomba, durante todo o processo de combustão). Este tipo de bomba foi usado com êxito na determinação de entalpias de combustão de vários tipos de compostos voláteis como alcanos¹⁹⁰, alcenos¹⁹¹, dienos¹⁹², álcoois¹⁹³, éteres¹⁹⁴, éteres cíclicos¹⁹⁵ e aldeídos¹⁹⁶.

Os diferentes aspectos das várias técnicas de calorimetria de combustão encontram-se descritos, com os detalhes inerentes à sua execução, as modificações e evolução do equipamento utilizado e os resultados mais significativos obtidos pela sua utiliza-

ção em diferentes capítulos de "Experimental Thermochemistry", vol. 1 ¹⁹⁷ e vol. 2 ¹⁹⁸ e, mais recentemente no livro "Combustion Calorimetry" ¹⁹⁹.

3.2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

As energias de combustão são medidas por comparação das variações de temperatura ocorridas na combustão de amostras padrão de ácido benzóico e, seguidamente, de amostras da substância a estudar, sendo as duas séries de experiências realizadas em condições o mais idênticas possível, para minimizar quaisquer erros sistemáticos.

Em qualquer experiência de combustão podem considerar-se duas partes, uma calorimétrica e outra química. A parte calorimétrica envolve a determinação da quantidade de energia libertada no processo enquanto que a parte química consiste na determinação precisa da quantidade de substância convertida do estado inicial para o estado final do processo e na especificação precisa de tais estados.

Para a precisão e a exactidão global dos resultados experimentais contribuem ambas as partes, calorimétrica e química, da determinação. Contudo, reconhece-se, hoje em dia, que o factor limitante da exactidão conseguida é a química do processo e não a medição calorimétrica de energia posta em jogo no processo, uma vez que a técnica actual está suficientemente desenvolvida para este tipo de medições.

3.3 - DESCRIÇÃO DO CALORÍMETRO

3.3.1 - Bomba de combustão estática

A bomba de combustão utilizada no presente trabalho, está representada esquematicamente na Figura 3.1. Tem um volume interno de 367 cm^3 e foi construída em Corrosit C por "BASKERVILLE and LINDSAY", Manchester, sendo análoga à descrita por PROSEN e ROSSINI²⁰⁰. As paredes da bomba têm uma espessura de 8 mm, suficiente para uma pressão de 250 atmosferas.

A cabeça da bomba está equipada com duas válvulas, uma de entrada A e outra de saída B. À válvula de entrada A está adaptado um tubo de admissão de platina C, de tal modo que o oxigênio é admitido na bomba pela parte inferior desta, minimizando quaisquer efeitos perturbadores durante o enchimento. A cabeça da bomba está também equipada com dois eléctrodos de platina, um dos quais, D, está ligado a um terminal exterior E, estando o conjunto isolado do resto da cabeça da bomba. O outro eléctrodo, que no diagrama está por trás de C, está fixado à cabeça da bomba. Em cada combustão os dois eléctrodos são ligados por um fio fino de platina (diâmetro de 0.05 mm), através do qual se faz passar uma corrente eléctrica, sendo utilizado um fio de algodão (fórmula $\text{CH}_{1.686}\text{O}_{0.843}$, de massa específica 1.5 g cm^{-3}), como rastilho, para provocar a ignição das amostras. Em todas as experiências admitiu-se que a quantidade de energia envolvida na ignição era constante. PILCHER e SUTTON²⁰¹ mostraram que esta hipótese não é correcta, mas o erro cometido é muito pequeno e é frequentemente ignorado e englobado nos erros experimentais inerentes ao processo de combustão. Assim, a energia de ignição foi identificada com a energia de combustão do fio de algodão.

As amostras são colocadas num cadinho de platina F, que assenta num aro de platina ligado ao tubo de admissão C.

A bomba é fechada colocando a cabeça sobre o corpo e atarrachando o colar G até aperto manual após o que se apertam, em

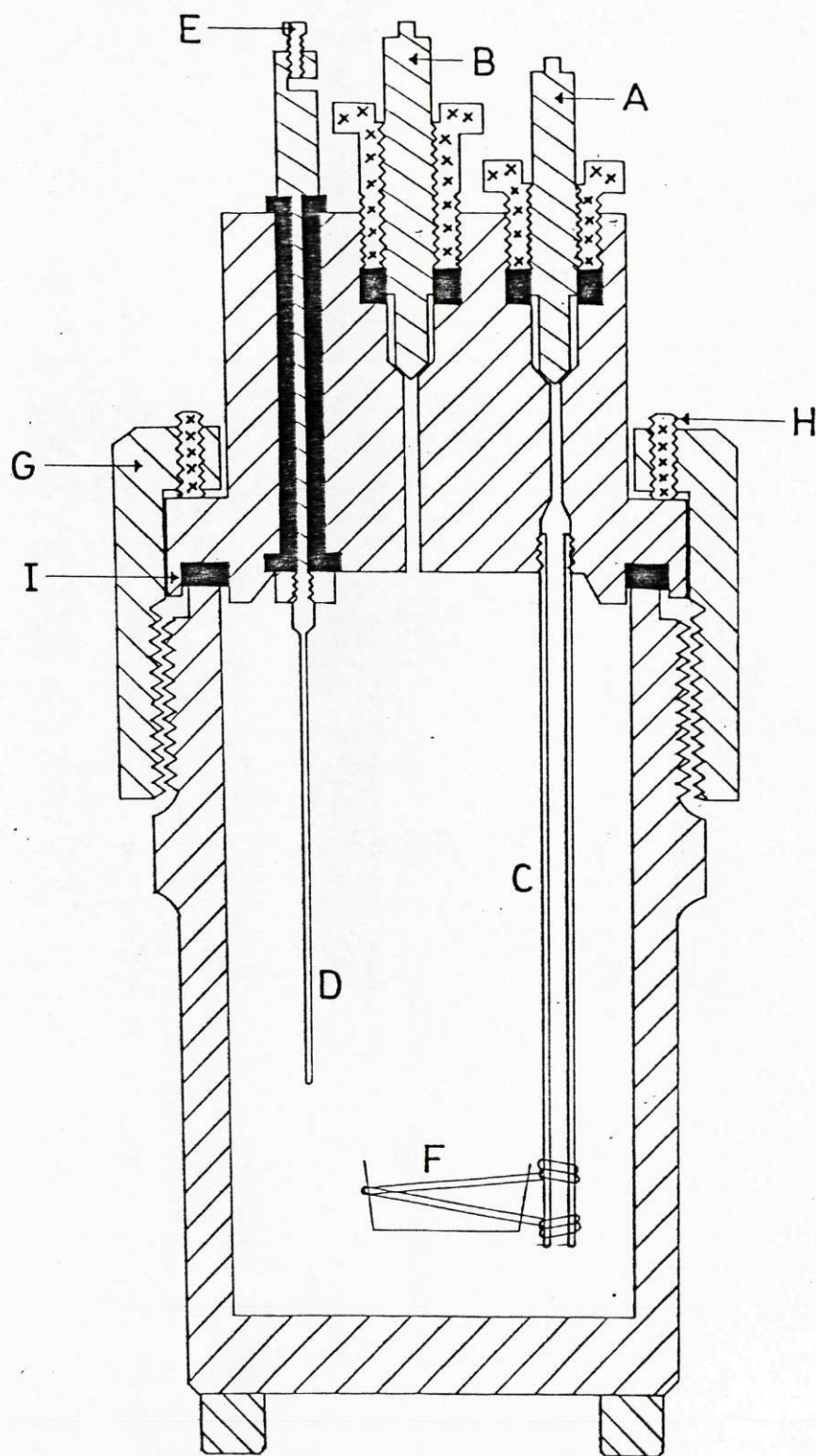


Figura 3.1 - Bomba de combustão estática

cruz, uma série de doze parafusos H. A vedação para altas pressões é garantida através de uma junta de chumbo, I, colocada no cimo do corpo da bomba e apertada contra a cabeça da mesma. A bomba assenta em três pés que permitem a livre circulação da água, pela sua parte inferior, quando colocada no calorímetro.

3.3.2 - Sistema calorimétrico

O sistema calorimétrico utilizado, está esquematicamente representado na Figura 3.2. O vaso calorimétrico A, construído em cobre e cromado, tem uma forma cilíndrica (desenho análogo ao descrito por DICKINSON ¹⁶³), possuindo um compartimento lateral em comunicação com o próprio vaso, onde é introduzido o agitador B, constituído por pás muito afiadas, que é acoplado a um motor de 360 r.p.m., C. Possui ainda uma tampa superior e um encaixe no fundo onde assenta a bomba, permitindo assim que esta seja sempre colocada na mesma posição.

O vaso é cheio com uma massa pré-determinada de água (3 kg), medida com uma precisão de $\pm 10^{-2}$ g.

O sistema de aquecimento do calorímetro é constituído por uma resistência de 19 Ω montada num anel de cobre D que envolve o corpo da bomba.

A temperatura da água do calorímetro é medida usando um termómetro de quartzo Hewlett-Packard (HP-2801A), e registada num impressor digital, também Hewlett-Packard (HP-562A) a intervalos de 20 segundos. O sensor usado, E, permitia leituras de temperatura no intervalo -8 a $+250^{\circ}\text{C}$, sendo a linearidade do quartzo especificada a menos de 0.05°C na gama $0-100^{\circ}\text{C}$. A temperatura é dada em $^{\circ}\text{C}$, com uma resolução de 10^{-4}°C .

3.3.3. - Banho termostático

O banho termostático esquematicamente representado na

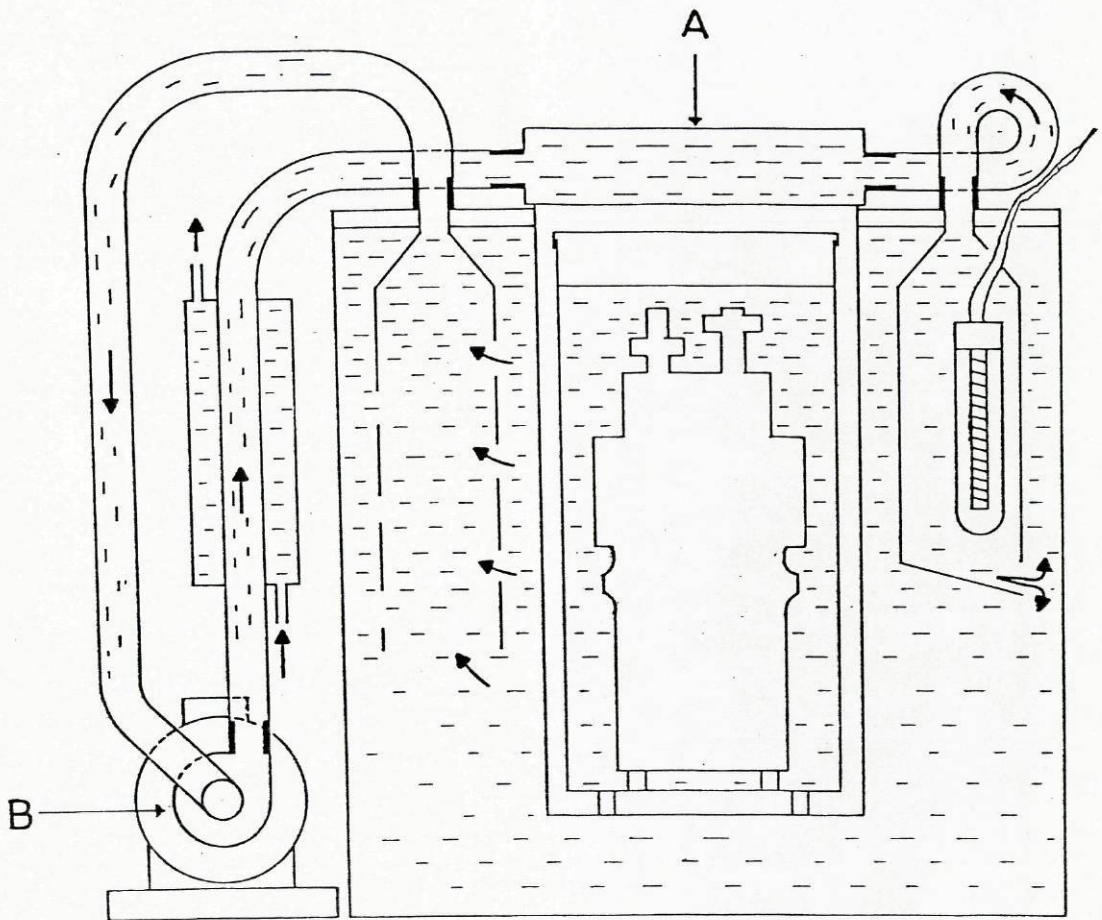


Figura 3,2 - Sistema calorimétrico

Figura 3.3, é constituído por um vaso cilíndrico de latão cromado, que possui uma cavidade exactamente com a mesma forma do vaso calorimétrico, de dimensões superiores em 2 cm. Possui ainda uma tampa, A, dentro da qual também circula água, sendo a circulação desta feita por uma bomba centrífuga Stuart-Turner, B.

O banho encontra-se ligado a um controlador de temperatura, "Thermodyne" A.C. Resistance Bridge" (Hallikainen Instruments), que permite que no equilíbrio, a temperatura seja controlada a ± 0.002 K.

3.3.4 - Purificação do oxigénio

Todo o oxigénio utilizado, obtido de um cilindro comercial, foi previamente purificado no momento da sua utilização com o fim de eliminar qualquer impureza combustível.

A purificação foi realizada fazendo passar o oxigénio através de uma espiral de platina aquecida ao rubro. Em seguida o oxigénio foi feito passar através de um tubo de absorção contendo "Carbosorb" B.D.H. Ltd (63% de Na_2O em asbestos) e perclorato de magnésio com o fim de eliminar o dióxido de carbono e a água formados por combustão de qualquer impureza.

3.4 - CALIBRAÇÃO DO CALORÍMETRO

O equivalente energético total do calorímetro, E_t , é definido como a quantidade de energia necessária para elevar de uma unidade, a temperatura do sistema calorimétrico global (incluindo a bomba estática e o seu conteúdo depois de combustão). Para fins práticos, E_t pode considerar-se como o resultado da contribuição de duas parcelas ($E_{\text{cal}} + E_f$), em que E_{cal} é o equivalente energé-

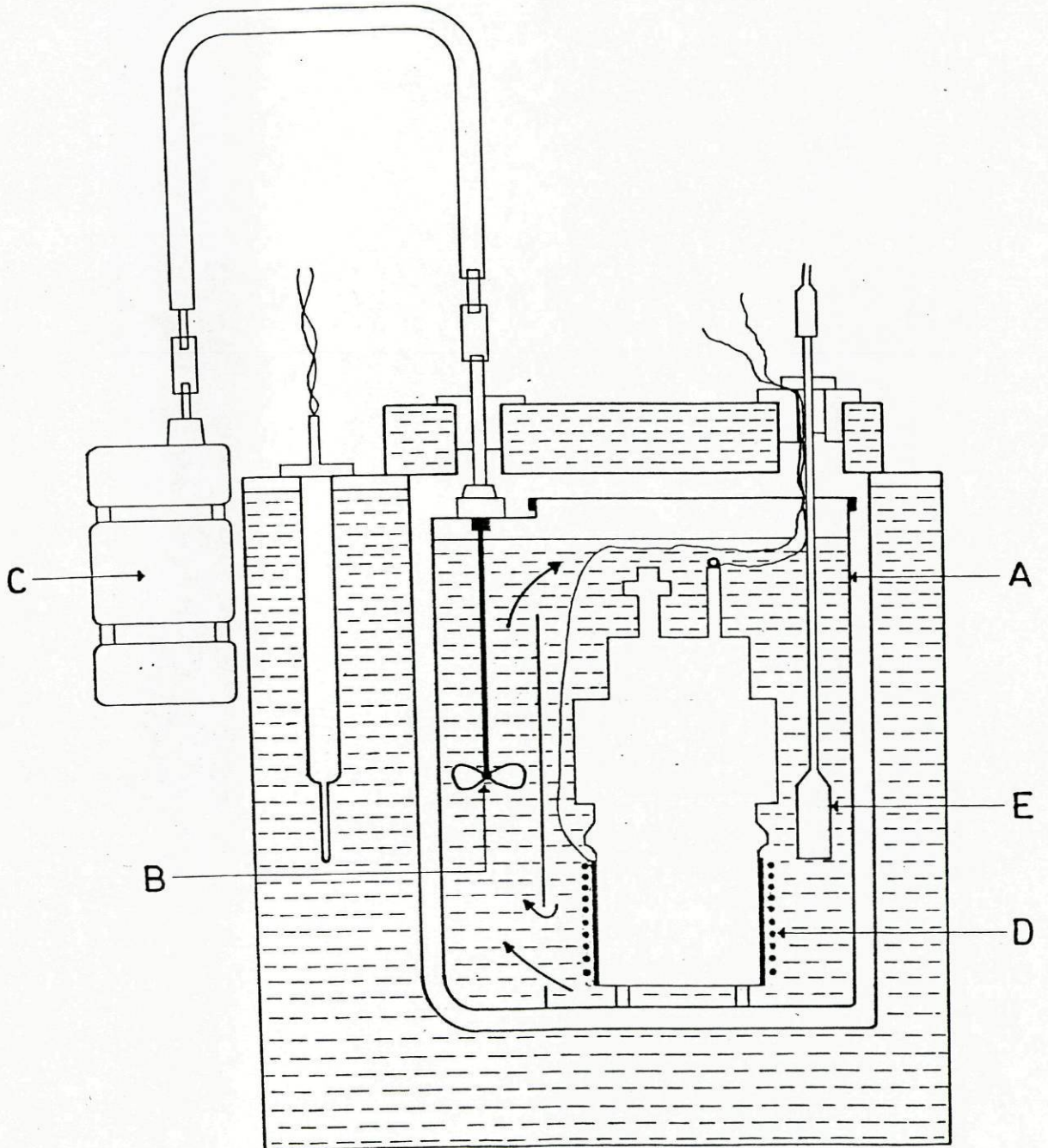


Figura 3,3 - Banho termostático

tico do calorímetro com a bomba vazia e E_f do conteúdo da bomba depois da combustão.

O valor de E_{cal} tem de ser medido experimentalmente mas é uma constante desde que se mantenha o mesmo sistema calorimétrico e E_f é calculado para cada experiência como o somatório das capacidades caloríficas de todos os componentes de bomba após a combustão.

Os calorímetros de bomba são usualmente calibrados por combustão de uma substância padrão, geralmente ácido benzóico; a calibração eléctrica só é usada nos Laboratórios de Certificação Nacionais.

Assim o equivalente energético, E_{cal} , usado neste trabalho, foi determinado a partir da combustão de ácido benzóico (B.D.H. Thermochemical Standard), cuja energia de combustão é de $\Delta U_B^C = -26435.1 \pm 2.9 \text{ J g}^{-1}$, desde que a combustão seja realizada nas condições padrão referidas pelo laboratório de certificação (National Physical Laboratory, Teddington, U.K.):

- (a) - Combustão realizada em oxigênio, numa bomba de volume constante, à pressão inicial de 30.0 atm e a 25°C;
- (b) - A massa (expressa em gramas) de ácido benzóico queimado na experiência, deve ser igual à massa de água colocada no interior da bomba antes da combustão e ambas devem ser numericamente iguais ao triplo do volume interno da bomba, expresso em decímetros cúbicos.

No caso de não serem satisfeitas exactamente estas condições é possível calcular o valor da energia de combustão (ΔU_B) por aplicação de um factor f ²⁰², $\Delta U_B = \Delta U_B^C \times f$, definido por

$$f = 1 + 10^{-6} [20(p-30) + 42(m_p/V-3) + 30(m_a/V-3) - 45(t-25)] \quad (3.1)$$

em que:

p é a pressão inicial do oxigênio à temperatura t a que a combustão é realizada;

m_b e m_a são, respectivamente, as massas (expressas em grammas) de ácido benzóico e água utilizadas;

V é o volume interno (expresso em dm^3) da bomba.

Sendo a equação (3.1) linear nas variáveis p , m_a/V , etc, somente se poderá aplicar se os desvios das condições padrão não forem demasiados. Assim, segundo COOPS *et al.*²⁰³, verifica-se que se $20 < p < 40$ atm, $2 < m_b/V < 4$ g dm^{-3} , $2 < m_a/V < 4$ g dm^{-3} , $20 < t < 30^\circ\text{C}$, a incerteza máxima associada ao valor do factor f a partir da equação (3.1) é da ordem de $\pm 15 \times 10^{-6}$.

Não se apresentam neste trabalho, quaisquer resultados experimentais obtidos para as calibrações, uma vez que se tomou para o equivalente energético o valor $E_{\text{cal}} = 15401.8 \pm 0.8$ J K^{-1} , média de 12 calibrações independentes que foram executadas, imediatamente antes deste trabalho, por outros investigadores do Laboratório de Termoquímica da Universidade de Manchester²⁰⁴; o intervalo de incerteza (0.005%) é o desvio padrão da média.

3.5 - DETALHES EXPERIMENTAIS

3.5.1 - Preparação das amostras. Utilização de Melinex

Tratando-se de substâncias sólidas de baixa pressão de vapor, as amostras podem ser colocadas directamente no cadinho de platina, sendo usual a sua utilização sob a forma de pastilha.

No caso de sólidos voláteis ou líquidos, estes têm de ser encerrados em qualquer tipo de recipiente; diferentes tipos têm sido usados:

- (a) - Ampolas de vidro. Têm vindo a ser utilizadas desde longa data, mas a sua utilização nem sempre se tem mostra-

do satisfatória, dada a dificuldade de obtenção de ampolas de espessura conveniente: suficientemente espessas para que resistam à expansão térmica da amostra e às pressões elevadas do oxigénio que enche a bomba, mas não tão espessas que não partam durante a ignição. Além disso, em muitos casos, verifica-se que a combustão não é completa devido ao facto de alguma substância, não queimada, ficar ocluída no vidro fundido;

- (b) - Sacos de poliéster. Estes são feitos de uma película fina de poliéster obtida nos Estados Unidos sob o nome comercial de "Mylar" e no Reino Unido de "Melinex" (I.C.I. Ltd). A película é higroscópica, sendo necessário manuseá-la numa atmosfera de humidade constante, mas na maior parte dos casos, a sua utilização é preferível às ampolas de vidro;
- (c) - Sacos de politeno. Embora o politeno seja menos higroscópico que o poliéster, apresenta como desvantagem uma elevada energia de combustão, sendo pois necessária uma elevada correcção.

No presente trabalho utilizaram-se sacos de Melinex para encerrar as amostras líquidas, usando uma técnica análoga à descrita por GOOD et al. ²⁰⁵, sendo os sacos cheios, com a substância a estudar, por meio de uma seringa hipodérmica; a massa da amostra foi determinada pela diferença da massa do saco antes e depois de cheio (as pesagens foram efectuadas com uma precisão de $\pm 10^{-5}$ g).

Melinex (I.C.I. Ltd) é apresentado sob a forma de uma película fina (0.025 mm de espessura) de fácil manipulação, de massa específica 1.38 g cm^{-3} .

A natureza higroscópica do poliéster, exigiu que este fosse manipulado numa atmosfera de humidade constante ($\sim 50\%$) e que a massa utilizada fosse corrigida para a massa de água retida. A correcção de massa, foi efectuada com base num factor usado por HACKING e PILCHER ²⁰⁶, que determinaram a percentagem de água

absorvida pela película (0.032%) a partir do aumento de massa da película e da variação da respectiva energia de combustão.

Vários autores determinaram a energia de combustão do Melinex seco; de entre os diferentes valores publicados registam-se os de SKINNER e SNELSON²⁰⁷ (1960), $\Delta U_C^0 = -22902 \pm 5 \text{ J g}^{-1}$ e de HACKING e PILCHER²⁰⁶ (1979), $\Delta U_C^0 = -22905 \pm 8 \text{ J g}^{-1}$, que estão em excelente concordância entre si.

SKINNER e SNELSON²⁰⁷ verificaram ainda que a massa de dióxido de carbono produzida, em média, em cada combustão (2.28620 g de CO_2 por grama de Melinex seco queimado) correspondia a 99.824% da massa que seria de esperar. O déficit foi atribuído não só à retenção de água pela película, como a desvios da sua composição idealizada, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$. Assim, em todos os cálculos, a massa de dióxido de carbono produzido pela combustão do Melinex foi calculada com base no valor anteriormente obtido por SKINNER e SNELSON²⁰⁷.

É ainda de notar que dada a natureza higroscópica do Melinex não será possível conhecer rigorosamente a massa de substância utilizada em cada experiência. Contudo, este facto, não introduzirá qualquer erro na determinação da energia de combustão, uma vez que esta é calculada com base na massa de dióxido de carbono produzido.

3.5.2 - Análises dos produtos de combustão

3.5.2.1 - Verificação de resíduos de carbono, monóxido de carbono e material não queimado

Qualquer determinação calorimétrica de combustão de uma substância pura, só terá significado se a estequiometria da reacção for precisamente definida, o que será facilmente estabelecido se a combustão for completa.

A ocorrência de uma combustão incompleta é muitas vezes revelada pela presença de um resíduo de carbono, o que ocasionará a introdução de uma correcção para a energia de combustão do carbono.

no. Contudo, tal correção só terá significado se o resíduo for pequeno (menor que 1 mg), caso contrário a experiência deve ser rejeitada. Outra indicação de combustão incompleta é a formação de monóxido de carbono, o qual pode ser detectado nos produtos gasosos de combustão, pelo método de WINKLER²⁰⁸, em concentrações inferiores a 6 ppm (em volume)²⁰⁹. No entanto, a experiência tem mostrado²¹⁰ que no caso de combustões limpas não se verifica a formação de monóxido de carbono.

Em alguns casos, combustões aparentemente limpas, podem não ser completas, o que se manifesta somente pela existência de odor nos produtos. Assim, embora a obtenção de resultados reprodutíveis em determinações de energias de combustão possa ser considerado um bom indício de que as reações foram completas, é vantajoso complementar esta informação com a determinação da massa de dióxido de carbono formado, determinação que fornecerá também uma confirmação da pureza da amostra.

3.5.2.2 - Análise do dióxido de carbono

A massa de substância utilizada em cada experiência de combustão foi, durante muito tempo, o método clássico de determinar a extensão da reação.

Contudo, substâncias inertes, tais como água e ar, presentes nas amostras, afectarão, grandemente, os resultados obtidos, pelo que, a quantidade de substância queimada passou a ser determinada com base na massa de dióxido de carbono formado.

Este método foi pela primeira vez utilizado por JESSUP²¹¹ e é, hoje em dia, largamente utilizado em calorimetria de bomba de precisão.

A massa de dióxido de carbono pode ser determinada por qualquer método gravimétrico clássico, utilizando hidróxido de sódio sob a forma de asbestos ("Ascarite", "Carbosorb", etc) como absorvente.

Após cada combustão, a análise foi realizada, evacuando os produtos gasosos de combustão através, primeiro, de um tubo de

secagem (contendo perclorato de magnésio) e em seguida de um sistema de três tubos de absorção ligados em série. Depois da bomba evacuada, faz-se passar uma corrente de oxigênio puro através do sistema durante cerca de 30 minutos para assegurar que todo o dióxido de carbono residual foi arrastado, não se verificando perdas de ácido nítrico ²¹¹, por arrastamento, durante este último processo.

O caudal de gás (quer durante o processo de evacuação, quer durante a passagem do oxigênio) foi mantido aproximadamente constante ($\approx 5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) e medido com um manômetro de tipo capilar, usando como líquido manométrico, ftalato de butilo.

Os tubos de absorção, de vidro, utilizados, foram do tipo representado na Figura 3.4, em que as ligações de alumínio A são

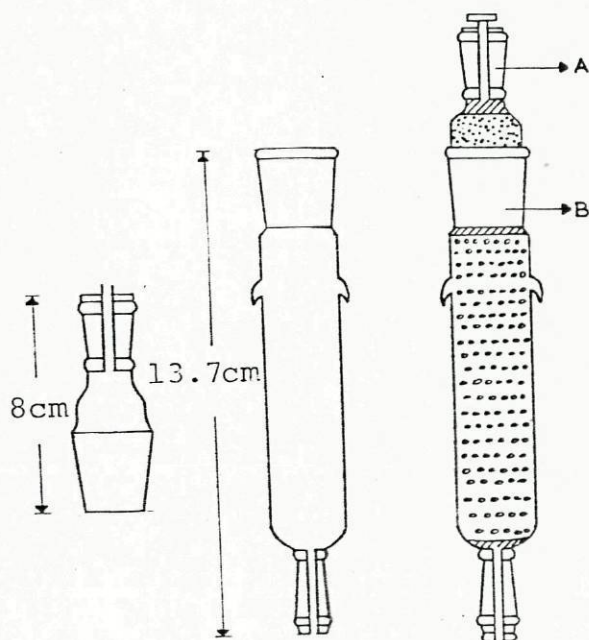


Figura 3.4 - Tubo de absorção

coladas ao vidro com resina epóxida e o cone esmerilhado B, depois dos tubos cheios, é selado com "black Wax".

Os dois primeiros tubos são cheios com Carbosorb e uma pequena camada de perclorato de magnésio, para absorver a água libertada durante o processo de absorção, sendo previamente introduzido um cordão de lã de vidro ao longo do tubo, para impedir que este fique bloqueado, devido ao aumento de volume do absorvente. O terceiro tubo que é usado, unicamente como control, é cheio com duas camadas aproximadamente iguais de Carbosorb e perclorato de magnésio.

Devido ao aumento de volume do absorvente e ao conseqüente deslocamento de gás no interior dos tubos, o aumento de massa observado, $m(\text{CO}_2)$, tem de ser corrigido para se obter a verdadeira massa de dióxido de carbono. A correcção pode ser facilmente calculada, atendendo a que o aumento de volume do Carbosorb é de 0.45 cm^3 ¹⁶⁴ por grama de dióxido de carbono absorvido; o volume de gás deslocado será de:

$$[0.45 \times m(\text{CO}_2)/\text{g}]/\text{cm}^3$$

e a correspondente diminuição em massa dos tubos é de:

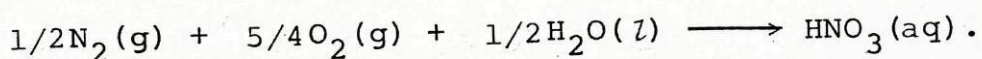
$$\{0.45 \times [m(\text{CO}_2)/\text{g}] \times [d(\text{gás})/\text{gcm}^{-3}]\}/\text{g}$$

Uma vez que o dióxido de carbono foi absorvido de uma atmosfera rica em oxigênio, tendo ainda no final da absorção sido passada uma corrente de oxigênio, os tubos de absorção foram inicialmente pesados cheios de oxigênio, e, a pressão do gás igualada à pressão exterior no momento de cada pesagem, para minimizar os erros devidos às variações de densidade.

3.5.2.3 - Determinação de ácido nítrico

A não ser que se tomem precauções especiais quanto à pureza do oxigênio utilizado para encher a bomba, o oxigênio vulgarmente usado, encontra-se contaminado com uma pequena quantidade de azoto.

Algum azoto é oxidado e os óxidos formados reagem com a água, dando origem à formação de uma solução de ácido nítrico:



A quantidade de ácido nítrico formado é determinada, na solução final, por volumetria, usando uma solução de hidróxido de potássio, como titulante.

JESSUP¹⁷⁰ mostrou que a quantidade de ácido nítrico que se perde por esvaziamento lento do gás contido na bomba, ou durante a passagem de uma corrente de oxigênio puro através da bomba, no final da combustão, é insignificante e desprezável, desde que a bomba contenha cerca de 1 cm³ de água.

Existe ainda a possibilidade de formação de ácido nitroso, mas os trabalhos de vários investigadores^{210, 212} tem mostrado que a quantidade formada é muito pequena e não significativa.

3.5.3 - Procedimento

Antes do início de cada experiência, o saco de Melinex com a substância a estudar foi novamente pesado, com o fim de se verificar se não tinha havido perda de massa; na maior parte dos casos a massa manteve-se constante, dentro dos erros experimentais, e nos casos em que se observou perda de massa, veio a verificar-se que o saco não estava bem selado.

O saco foi colocado dentro do cadinho de platina, previamente aquecido ao rubro, para completa eliminação de matéria or-

gânica, e o conjunto foi colocado no respectivo suporte na cabeça da bomba.

O fio de platina (6-7 cm), previamente aquecido ao rubro, foi colocado entre os eléctrodos e a este ligado o fio de algodão (~10 cm), previamente pesado com uma precisão de $\pm 10^{-5}$ g; a outra extremidade do fio de algodão foi enrolado em volta do saco. Para o interior da bomba foi pipetado 1.00 cm^3 de água destilada.

Em seguida a bomba foi fechada e ligada à linha de carga de oxigénio. Uma corrente de oxigénio puro foi então feita passar durante 5 minutos pelo interior da bomba e em seguida a bomba foi cheia com oxigénio a 10 atm de pressão e evacuada de seguida. Esta operação foi repetida e finalmente a bomba foi cheia de oxigénio a 30 atm de pressão.

As válvulas da bomba foram testadas para fugas de gás e em seguida o sistema de aquecimento do calorímetro foi adaptado à bomba.

O vaso calorimétrico foi então cheio com a massa de água apropriada (~3 kg), pesada com uma precisão de $\pm 10^{-2}$ g, massa esta que foi mantida constante em todas as experiências. O vaso calorimétrico foi colocado no interior do banho e por sua vez a bomba foi mergulhada no vaso calorimétrico. Depois de se verificar novamente que não havia perdas de gás pelas válvulas, o calorímetro foi tapado, assim como o banho.

O termómetro de quartzo foi introduzido no calorímetro, ligado o agitador e estabelecidos todos os contactos eléctricos.

O sistema de aquecimento foi então ligado até a temperatura do calorímetro atingir cerca de 24.5°C ; atingida esta temperatura o aquecimento foi desligado e a temperatura do calorímetro começou a ser registada em intervalos constantes de cerca de 20 s. Após a primeira temperatura registada acima de 25°C foi provocada a ignição da amostra, fechando um circuito externo.

Tendo-se verificado que a ignição foi conseguida, pela observação de elevação de temperatura, o sistema foi deixado em operação até se obterem 140 leituras de temperatura após o início da combustão (o que corresponde a 80 leituras para o período principal e 60 para o período final).

No final de cada experiência, foram desligados todos os contactos eléctricos e a bomba foi removida do calorímetro. Em seguida foi-lhe adaptado o tubo de secagem e o sistema dos três tubos de absorção sendo então a bomba evacuada através destes; depois da bomba evacuada, foi feita passar uma corrente de oxigénio puro através do sistema durante cerca de 30 minutos. Os tubos de absorção foram retirados, tapados e deixados para o dia seguinte, para serem pesados.

A bomba foi aberta e observou-se se no seu interior existiam alguns resíduos de carbono. Nos casos em que se verificou a existência de um resíduo apreciável, as experiências foram rejeitadas. Nos casos em que se verificou a existência de um pequeno resíduo de carbono no cadinho, este foi seco numa estufa e pesado; em seguida foi aquecido ao rubro e novamente pesado, sendo a massa do resíduo determinada por diferença.

Finalmente o interior da bomba foi lavado com várias porções de água destilada e na solução recolhida foi determinada a quantidade de ácido nítrico formado, por volumetria de ácido-base.

3.6 - MÉTODO DE CÁLCULO

3.6.1 - Cálculo da elevação de temperatura corrigida, ΔT_{ad}

Na Figura 3.5 mostra-se, esquematicamente, a variação de temperatura do calorímetro com o tempo, no decurso de uma experiência típica de combustão. De um modo geral, podem considerar-se três períodos: período inicial (parte ai da curva) e final (parte fb da curva), nos quais a variação de temperatura do calorímetro é exclusivamente devida à transferência de calor e ao

calor de agitação; e um período principal (parte *if* da curva) no qual a variação de temperatura é fundamentalmente devida ao processo de combustão que tem lugar na bomba.

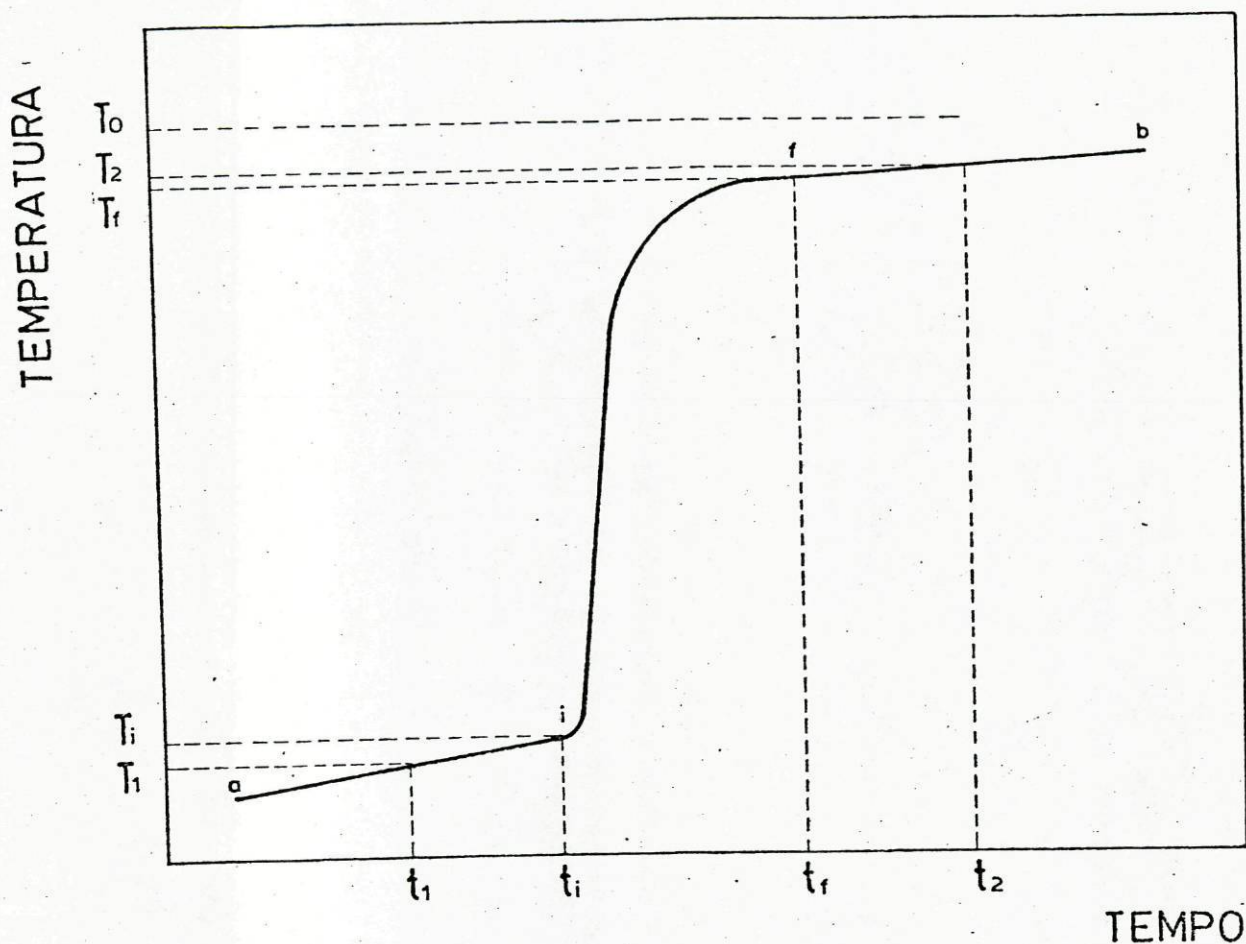


Figura 3.5 - Variação da temperatura do calorímetro no decorrer de uma experiência típica de combustão

Assim, a elevação de temperatura corrigida para todos os efeitos térmicos, referidos anteriormente, será:

$$\Delta T_{\text{ad}} = (T_f - T_i) + \Delta T_{\text{corr.}} \quad (3.2)$$

onde T_f e T_i são respectivamente as temperaturas do calorímetro no início e final da combustão e ΔT_{corr} a correção para a transferência de calor entre o calorímetro e o banho termostático e para o calor de agitação.

Existem vários métodos²¹³ para o cálculo da correção. O método usado no presente trabalho foi essencialmente o descrito por COOPS et al.²¹⁴ e foi utilizado com base nas seguintes hipóteses:

- (a) A temperatura do calorímetro é uniforme;
- (b) O calor de agitação é constante no decorrer de uma experiência;
- (c) A variação de temperatura devida exclusivamente à transferência de calor é proporcional à diferença entre as temperaturas do calorímetro e do banho, ou seja, obedece à lei de arrefecimento de Newton.

Assim, a variação de temperatura do calorímetro, devida exclusivamente à transferência de calor e ao calor de agitação, será dada por:

$$\frac{dT}{dt} = u + G(T_o - T) \quad (3.3)$$

em que:

T é a temperatura do calorímetro;

T_o é a temperatura do banho termostático;

G é uma constante do calorímetro;

u é a variação de temperatura do calorímetro devida exclusivamente ao calor de agitação.

Atendendo a que $\frac{dT}{dt} = 0$ para $T = T_\infty$ a expressão (3.3) pode escrever-se

$$g = \frac{dT}{dt} = G(T_\infty - T) \quad (3.4)$$

em que T_{∞} é a temperatura atingida pelo calorímetro para um tempo infinito desde que u e T_0 se mantenham constantes.

Definindo g_1 e g_2 como os declives das curvas, para as temperaturas médias T_1 e T_2 , dos períodos inicial e final, das expressões (3.3) e (3.4), resulta

$$G = \frac{g_1 - g_2}{T_2 - T_1} \quad (3.5)$$

e

$$T_{\infty} = \frac{g_1}{G} + T_1 = \frac{g_2}{G} + T_2 \quad (3.6)$$

Assim, a correcção ΔT_{corr} pode ser obtida por integração da equação (3.4)

$$\Delta T_{\text{corr}} = G \int_{t_i}^{t_f} (T_{\infty} - T) dt = G (T_{\infty} - T_m) (t_f - t_i) \quad (3.7)$$

em que t_i e t_f são respectivamente os tempos correspondentes ao início e final da combustão e T_m a temperatura média do período principal

$$T_m = \frac{1}{t_f - t_i} \int_{t_i}^{t_f} T dt \quad (3.8)$$

Não existindo nenhuma expressão simples para a variação da temperatura com o tempo durante o período principal, o valor de T_m tem de ser obtido por interpolação gráfica ou numérica.

No presente trabalho utilizou-se o método de REGNAULT-PFAUNDLER²⁰³, o qual pode ser aplicado desde que, durante o pe-

ríodo principal, se registem ($T'_1 \dots T'_n$) temperaturas em intervalos de tempo constantes. Nestas condições a temperatura média pode ser calculada através da expressão:

$$T_m = [T_i + 2(T'_1 + \dots + T'_n) + T_f] / (2n + 2) \quad (3.9)$$

Os valores de T_i e T_f foram obtidos por extrapolação numérica linear, depois de se terem calculado os valores de g_1 e g_2 pelo método dos mínimos quadrados.

Embora as curvas correspondentes aos períodos inicial e final não sejam exactamente lineares, mas exponenciais, o erro introduzido não é importante, visto que o seu efeito é eliminado usando o mesmo método de cálculo e a mesma gama de temperaturas quer para as calibrações quer para as combustões propriamente ditas.

O cálculo de ΔT_{ad} foi efectuado utilizando o programa DELTA-T-AD ²¹⁵.

3.6.2 - Cálculo das correcções para o estado padrão. Correcções de Washburn

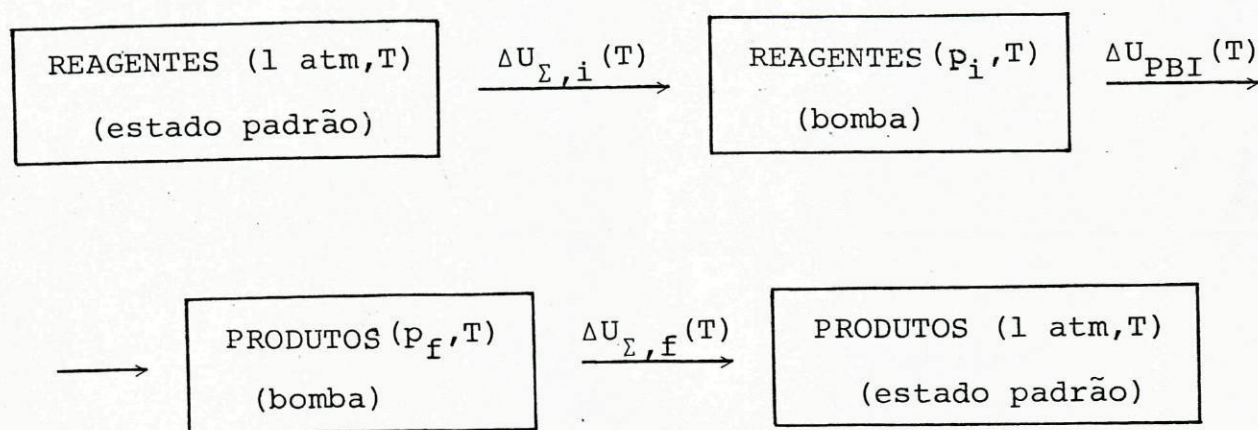
A energia libertada quando se queima uma substância num calorímetro de bomba, ΔU_{PBI} , difere da energia de combustão padrão, ΔU_C^0 .

Este facto foi realçado, em 1933, por WASHBURN ²¹⁶ que apresentou, em detalhe, as correcções que devem ser aplicadas aos resultados da combustão de compostos contendo somente carbono, hidrogénio e oxigénio, uma vez que, em 1933, só para esta classe de compostos, existia um volume de dados calorimétricos de precisão, que justificavam tais correcções.

Posteriormente, vários investigadores, ampliaram as correcções de WASHBURN a outras classes de compostos. De entre os diferentes trabalhos publicados registam-se os de SUNNER (1949) ²¹⁷ e PROSEN (1951) ²¹⁸ relativos a compostos de tipo $C_a H_b O_c S_d$ e $C_a H_b O_c N_d$, respectivamente.

O trabalho publicado, em 1954, por HUBBARD et al.²¹⁰ para compostos do tipo $C_a H_b O_c S_d$ tem-se verificado particularmente útil, dada a maneira sistemática como os diferentes passos das correcções são apresentadas, o que permite uma fácil adaptação ao cálculo computacional.

As duas quantidades de energia, ΔU_{PBI} e ΔU_c^0 , podem facilmente relacionar-se através do esquema:



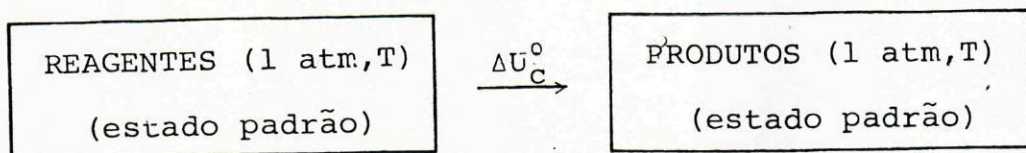
onde a soma de todas as variações de energia associadas ao primeiro e último processo, constitui as designadas correcções de Washburn (ΔU_{Σ}), ou seja:

$$\Delta U_{\Sigma} = \Delta U_{\Sigma,i} + \Delta U_{\Sigma,f} \quad (3.10)$$

e ΔU_{PBI} é a variação de energia associada ao processo de bomba isotérmica, isto é, ao processo que efectivamente ocorre na bomba.

É importante notar que o designado processo de bomba isotérmica engloba não só a reacção principal como também as possíveis reacções laterais e reacções de substâncias auxiliares.

A energia de combustão padrão, associada ao processo idealizado e descrito por



será então dada por

$$\Delta U_C^0(T) = \Delta U_{PBI} + \Delta U_{\Sigma} \quad (3.11)$$

ΔU_{PBI} é medida experimentalmente e as correções, $\Delta U_{\Sigma,i} + \Delta U_{\Sigma,f}$, têm de ser calculadas.

As variações de energia mais significativas, que constituem as correções, correspondem aos seguintes processos:

- (1) Evaporação da água até à saturação da fase gasosa existente na bomba antes da combustão;
- (2) Compressão da fase gasosa, da água, da amostra e do respectivo recipiente, da pressão de 1 atm a 30 atm;
- (3) Dissolução do oxigênio na água e sua remoção da fase líquida final;
- (4) Descompressão das fases líquida, gasosa e sólida, presentes na bomba no final da combustão;
- (5) Remoção do dióxido de carbono da fase líquida final;
- (6) Condensação do vapor de água existente após a combustão;
- (7) Diluição da fase líquida final até se obter uma solução 0.1 mol dm⁻³ em ácido nítrico.

A energia de compressão da amostra é difícil de determinar pois o valor de $(\partial U/\partial p)_T$ é normalmente desconhecido. Um valor satisfatório pode ser obtido a partir da relação aproximada²¹⁶:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3.12)$$

uma vez que o valor de $(\partial V/\partial T)_p$ é calculável a partir de valores de massa específica do composto a diferentes temperaturas.

Valores usados nos cálculos das outras variações de energia acima citados podem ser encontrados na ref.^a 199.

Contudo, como algumas daquelas correcções entram com sinais opostos na correcção global, esta não é elevada, sendo da ordem de cerca de 0.2%²¹³ da energia total posta em jogo no processo de combustão.

3.6.3 - Cálculo da energia de combustão padrão

Os valores das energias de combustão padrão apresentadas neste trabalho, foram calculadas pelo método descrito por HUBBARD *et al.*²¹⁰.

As correcções efectuadas, calorimétricas e termoquímicas, podem resumir-se através da relação:

$$-\Delta U_c^0 = [(E_{cal} + E_f)\Delta T_{ad} - \Delta U_i - \Delta U_M - \Delta U_N - \Delta U_\Sigma + \Delta U_{carb}]/m \quad (3.13)$$

em que:

E_{cal} - equivalente energético do sistema calorimétrico com a bomba vazia ($E_{cal} = 15401.8 \pm 0.8 \text{ J K}^{-1}$, ver ponto 3.4 deste trabalho);

E_f - equivalente energético do conteúdo da bomba após a combustão (calculado pela expressão 3.14 deste trabalho);

ΔT_{ad} - elevação de temperatura corrigida (calculada pela expressão 3.2 deste trabalho);

ΔU_i - energia de ignição, ou seja, a energia de combustão do fio de algodão ($\Delta U_i = -16250 \text{ J g}^{-1}$ ²¹⁰);

- ΔU_M - energia de combustão do Melinex ($\Delta U_M = -22902 \pm \pm 5 \text{ J g}^{-1}$ ²⁰⁷);
- ΔU_N - energia de formação da solução de ácido nítrico ($\Delta U_N = -59.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ²¹⁹);
- ΔU_Σ - correcções para o estado padrão (correcções de Washburn);
- ΔU_{carb} - energia de combustão do carbono ($\Delta U_{\text{carb}} = -33 \text{ KJ g}^{-1}$ ¹⁶⁷);
- m - massa de substância utilizada, calculada com base na massa de dióxido de carbono produzida.

O equivalente energético do conteúdo da bomba após a combustão foi calculado a partir da expressão ¹⁹⁷:

$$E_f = 4.184 \times 10^{-3} D [5.056r_2 + 7.251q_2 + 0.994(m_{\text{sol}} + 18n_2) + 550n_2 + 0.0325m_{\text{Pt}}] \quad (3.14)$$

em que:

- D - número de graus Celcius equivalente a uma unidade de temperatura usada;
- m_{Pt} - massa (em gramas) do cadinho de platina;
- r_2 - número de moles de oxigênio existentes na bomba, depois da combustão;
- q_2 - número de moles de dióxido de carbono formado;
- m_{sol} - massa da fase líquida, depois da combustão;
- n_2 - número de moles de vapor de água depois da combustão.

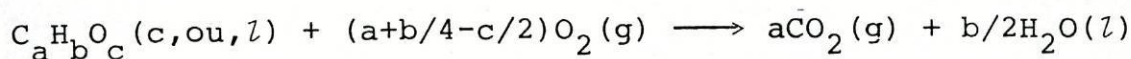
As correcções de WASHBURN ($\Delta U_{\Sigma}^{\circ}$) foram calculadas com subrotina do programa WASH CHON²²⁰, programa que foi usado para o cálculo computacional de $\Delta U_{\text{C}}^{\circ}$.

3.6.4 - Cálculo da entalpia de formação padrão

A entalpia de combustão padrão foi calculada a partir da equação:

$$\Delta H_{\text{C}}^{\circ} = \Delta U_{\text{C}}^{\circ} + \Delta nRT \quad (3.15)$$

sendo Δn a variação do número de moles de gás para a reacção de combustão, que genericamente pode ser representada pela equação



Pela lei de Hess, calcula-se a entalpia de formação padrão:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{f}}^{\circ}[\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c, \text{c, ou, l}] &= a\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) + \\ &+ b/2\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta H_{\text{C}}^{\circ} \end{aligned} \quad (3.16)$$

usando os seguintes valores auxiliares:

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \pm 0.13 \text{ kJ mol}^{-1}{}^{167}$$

$$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.830 \pm 0.042 \text{ kJ mol}^{-1}{}^{167}$$

3.7 - O INTERVALO DE INCERTEZA

O desvio padrão total da média da energia de combustão foi calculada a partir da relação:

$$\sigma = \sqrt{(\sigma E_{\text{cal}})^2 + (\sigma \Delta U_{\text{B}})^2 + (\sigma \Delta U_{\text{C}}^0)^2} \quad (3.17)$$

em que:

- σE_{cal} - desvio padrão da média, do equivalente energético do calorímetro;
- $\sigma \Delta U_{\text{B}}$ - desvio padrão da média, da energia de combustão padrão do ácido benzóico;
- $\sigma \Delta U_{\text{C}}^0$ - desvio padrão da média, da energia de combustão padrão.

Os intervalos de confiança associados aos valores das entalpias de combustão e formação padrão, são, de acordo com a sugestão de ROSSINI ¹²¹, duas vezes o desvio padrão da média, e incluem as incertezas associadas às calibrações e parâmetros termodinâmicos auxiliares.

CAPÍTULO 4 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENERGIAS DE COMBUSTÃO
PADRÃO DE ALGUMAS β -DICETONAS

4. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENERGIAS DE COMBUSTÃO PADRÃO DE ALGUMAS β -DICETONAS

4.1 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Muito embora as entalpias de formação padrão das β -dicetonas sejam parâmetros termodinâmicos essenciais para o estudo termoquímico de complexos metálicos de β -dicetonas, só foram determinados experimentalmente valores para a acetilacetona^{206,221}, a benzoilacetona⁹⁵ e o dibenzoilmetano²²².

Neste trabalho procedeu-se à determinação das energias de combustão de mais quatro β -dicetonas líquidas, pivaloilpropionilmetano (Hpiprm), diisobutirilmetano (Hdibm), isobutirilpivaloilmetano (Hibpm) e dipivaloilmetano (Hdpm), tendo subseqüentemente sido calculadas as respectivas entalpias de formação padrão.

Todos os compostos foram redestilados, sob pressão reduzida, no momento da sua utilização e, para cada um, foram executadas, pelo menos, cinco determinações independentes.

No final de algumas das combustões observou-se a existência de um ligeiro resíduo de carbono (inferior a 0.5 mg), o que ocasionou a introdução da correcção respectiva (ver ponto 3.6.3 deste trabalho).

Os valores médios das percentagens de dióxido de carbono recolhido em cada combustão foram, para os diferentes compostos, os seguintes:

Hpiprm - 100.00 \pm 0.01%

Hibpm - 100.00 \pm 0.01%

Hdibm - 99.97 \pm 0.03%

Hdpm - 99.99 \pm 0.01%

TABELA 4.1

Energia de combustão do pivaloilpropionilmetano

$m(\text{composto})/\text{g}$	0.99929	0.96728	1.09381	1.02627	0.90826
$m'(\text{Melinex})/\text{g}$	0.14123	0.11385	0.12355	0.11365	0.11474
$m''(\text{algodão})/\text{g}$	0.00361	0.00344	0.00356	0.00385	0.00381
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	2.41048	2.30020	2.59153	2.42977	2.17291
$E_f/\text{J K}^{-1}$	19.2	19.0	19.6	19.3	18.8
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	37172.0	35470.9	39965.0	37469.7	33507.6
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	5.1	11.9	12.2	8.1	11.6
$\Delta U(\text{carbono})/\text{J}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	17.7	16.5	19.0	17.5	15.5
$-m'\Delta U_C^{\circ}(\text{Melinex})/\text{J}$	3234.8	2607.9	2830.0	2603.1	2628.2
$-m''\Delta U_C^{\circ}(\text{algodão})/\text{J}$	58.6	55.9	57.8	62.5	61.9
$-\Delta U_C^{\circ}(\text{composto})/\text{J g}^{-1}$	33879.9	33887.5	33868.8	33888.3	33900.4

Valor médio: $\Delta U_C^{\circ} = -33885.0 \pm 5.2 \text{ J g}^{-1}$

TABELA 4.2

Energia de combustão do diisobutirilmetano

m (composto) /g	1.08503	1.05811	0.92244	0.82241	0.65093
m' (Melinex) /g	0.13323	0.12367	0.13998	0.14558	0.08486
m'' (algodão) /g	0.00427	0.00522	0.00391	0.00507	0.00468
$\Delta T_{ad} / K$	2.58829	2.53010	2.23793	2.04250	1.56196
$E_f / J K^{-1}$	19.5	19.4	18.9	18.6	17.7
$-\Delta U(PBI) / J$	39914.8	39017.0	34511.1	31496.2	24084.6
$\Delta U(HNO_3) / J$	3.5	2.3	2.6	6.4	3.1
$\Delta U(carbono) / J$	0.0	5.3	33.0	6.6	0.0
$\Delta U_{\Sigma} / J$	19.1	18.6	16.3	14.8	10.5
$-m' \Delta U_C^0 (Melinex) / J$	3051.7	3038.9	3206.3	3334.6	1943.7
$-m'' \Delta U_C^0 (algodão) / J$	69.3	84.8	63.5	82.3	76.0
$-\Delta U_C^0 (composto) / J g^{-1}$	33889.6	33907.5	33883.4	33877.8	33876.6

Valor médio: $\Delta U_C^0 = -33887.0 \pm 5.6 J g^{-1}$

TABELA 4.3

Energia de combustão do isobutirilpivaloilmetano

$m(\text{composto})/\text{g}$	0.88698	0.96085	0.93128	0.82903	0.65986
$m'(\text{Melinex})/\text{g}$	0.12079	0.13080	0.11448	0.13361	0.12346
$m''(\text{algodão})/\text{g}$	0.00343	0.00363	0.00334	0.00407	0.00362
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	2.18786	2.37046	2.27897	2.07610	1.67889
$E_{\text{f}}/\text{J K}^{-1}$	18.8	19.2	19.0	18.6	17.9
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	33738.1	36554.9	35143.5	32014.3	25888.0
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	8.9	14.5	2.7	4.9	4.2
$\Delta U(\text{carbono})/\text{J}$	8.3	0.0	0.0	0.0	0.0
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	15.2	16.7	15.8	14.5	11.4
$-m'\Delta U_{\text{C}}^{\circ}(\text{Melinex})/\text{J}$	2766.8	2996.0	2622.3	3060.4	2828.0
$-m''\Delta U_{\text{C}}^{\circ}(\text{algodão})/\text{J}$	55.7	59.0	54.2	66.1	58.8
$-\Delta U_{\text{C}}^{\circ}(\text{composto})/\text{J g}^{-1}$	34837.1	34832.4	34842.9	34821.9	34843.6

Valor médio: $\Delta U_{\text{C}}^{\circ} = -34835.6 \pm 4.0 \text{ J g}^{-1}$

TABELA 4.4

Energia de combustão do dipivaloilmetano

m (composto) /g	0.71993	0.95246	1.04637	0.98518	0.99750
m' (Melinex) /g	0.11345	0.13092	0.14141	0.14584	0.14030
m'' (algodão) /g	0.00505	0.00609	0.00476	0.00463	0.00471
$\Delta T_{ad}/K$	1.84358	2.41022	2.64052	2.50800	2.52834
$E_f/J K^{-1}$	18.2	19.2	19.6	19.3	19.4
$-\Delta U(PBI)/J$	28428.0	37168.0	40720.5	38676.1	38990.0
$\Delta U(HNO_3)/J$	3.5	2.7	4.1	1.7	2.5
$\Delta U(carbono)/J$	14.8	0.0	3.3	6.3	16.5
$\Delta U_{\Sigma}/J$	12.2	16.6	18.6	17.6	17.7
$-m' \Delta U_C^0 (Melinex)/J$	2598.5	2998.8	3238.9	3340.5	3213.6
$-m'' \Delta U_C^0 (algodão)/J$	82.0	98.9	77.3	75.2	76.5
$-\Delta U_C^0 (composto)/J g^{-1}$	35762.6	35750.5	35728.2	35777.6	35785.7

Valor médio: $\Delta U_C^0 = -35757.5 \pm 9.0 J g^{-1}$

Os resultados experimentais obtidos encontram-se registrados nas Tabelas 4.1 a 4.4 (os símbolos usados para as diferentes grandezas, são os definidos no capítulo 3, deste trabalho), assim como os valores médios das energias de combustão padrão e os respectivos desvios padrão da média.

Com base nestes valores, calcularam-se valores molares para as energias e entalpias de combustão, assim como as respectivas entalpias de formação padrão, que se registam na Tabela 4.5; as incertezas associadas são o dobro do desvio padrão da média e incluem as incertezas associadas às calibrações e parâmetros termodinâmicos auxiliares.

TABELA 4,5

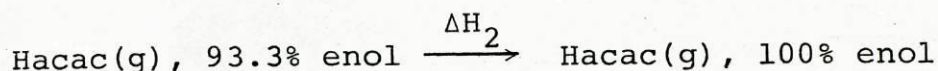
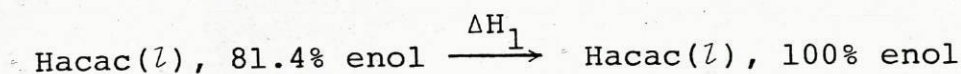
Valores calculados a 298.15 K

	Hpiprm	Hdibm	Hibpm	Hdpm
$-\Delta U_c^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	5293.7±1.8	5294.0±1.6	5930.8±1.5	6589.3±3.5
$-\Delta H_c^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	5301.1±1.8	5301.4±1.6	5939.5±1.5	6599.2±3.5
$\Delta H_f^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	-527.1±2.2	-526.8±2.0	-568.1±2.0	-587.7±3.8

4.2 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As β -dicetonas estudadas existem predominantemente na forma enôlica, sendo conhecidas, só para a fase líquida, as respectivas composições (ver ponto 1.2.1 deste trabalho).

Contudo, é impossível calcular os valores exactos das entalpias de formação padrão das formas enólicas (líquidas ou gasosas), uma vez que as entalpias de enolização do líquido e vapor são desconhecidas para os compostos estudados. Para a acetilacetona, foram medidos valores da entalpia de enolização, quer do composto líquido quer do seu vapor, usando diferentes técnicas experimentais. Neste trabalho, usam-se os valores seleccionados por IRVING e WADSO²²³ respectivamente: $\Delta H_{\text{enol}}^{\circ}(\text{l}) = -11.3 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ²³ e $\Delta H_{\text{enol}}^{\circ}(\text{g}) = -10.0 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ³⁸. Tendo em conta as respectivas composições, 81.4% enol²³ e 93.3% enol³⁹, respectivamente, para o líquido e vapor, podem calcular-se as variações de entalpia correspondentes aos processos:



Obtem-se $\Delta H_1 = -2.10 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta H_2 = -0.67 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Para as β -dicetonas, agora estudadas, uma vez que todas elas apresentam uma percentagem enólica (no líquido), superior a 93% e admitindo a hipótese de IRVING e RIBEIRO DA SILVA²²⁴ de que, as entalpias de enolização dos seus líquidos e vapores são idênticas às da acetilacetona, as correcções necessárias, ΔH_1 e ΔH_2 , serão ainda menores que as previamente calculadas e, portanto, da ordem de grandeza dos erros experimentais.

Assim, com base na hipótese anteriormente formulada e, a partir das composições dos líquidos puros, calcularam-se os parâmetros termodinâmicos relativos à enolização, que se registam na Tabela 4.6.

Uma análise da Tabela 4.6, permite verificar que ΔS° se torna menos negativo à medida que os grupos alquilo substituídos se tornam mais complexos. Esta diminuição pode ser atribuída ao aumento de rigidez das estruturas cetónicas com maiores substituintes (menor número de configurações acessíveis), enquanto que a

TABELA 4.6

Parâmetros termodinâmicos de enolização das β -dicetonas

β -dicetona	log K	$\Delta G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Hacac	0.641	-3.66	-25.6
Hpiprm	1.151	-6.57	-15.9
Hdibm	1.358	-7.75	-11.9
Hibpm	1.380	-7.88	-11.5
Hdpm	1.690	-9.65	-5.5

forma enólica é, por natureza, mais rígida que a cetônica devido à ligação de hidrogênio intramolecular. Parece, pois, que a hipótese de $\Delta H_{\text{enol}}^\circ$ constante, conduz a uma tendência aceitável para a variação de ΔS° .

Assim, a partir dos valores observados para $\Delta H_f^\circ(l)$ (ver Tabela 4.5) e admitindo $\Delta H_{\text{enol}}^\circ(l) = -11.3 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, calcularam-se as entalpias de formação padrão dos líquidos enólicos puros (Tabela 4.7) e a partir dos valores das respectivas entalpias molares de vaporização²²⁴, calcularam-se os valores de $\Delta H_f^\circ(\text{enol}, g)$.

Os diferentes valores obtidos registam-se na Tabela 4.7, assim como os valores estimados por aplicação do "esquema dos grupos" de energia de ligação (ver Apêndice 2).

Atendendo às aproximações introduzidas e, tendo ainda em conta que os valores estimados não tiveram qualquer tipo de correcção às interacções estereoquímicas, a concordância entre os valores observados e estimados parece ser razoável, o que permite uma certa confiança nos valores estimados deste parâmetro, por idênticos processos de cálculo, para outras β -dicetonas substituídas.

TABELA 4.7

Entalpias de formação padrão das formas enólicas das β -dicetonas
(valores em kJ mol^{-1})

	Hpiprm	Hdibm	Hibpm	Hdpm
$\Delta H_f^\circ(\text{enol}, \ell)$	-527.8 ± 2.3	-527.3 ± 2.1	-568.4 ± 2.1	-587.9 ± 3.9
$\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{enol}, \ell)^{224}$	56.9 ± 0.1	56.1 ± 0.2	57.7 ± 0.2	59.5 ± 0.1
$\Delta H_f^\circ(\text{enol}, \text{g})$ obs.	-470.9 ± 2.3	-471.2 ± 2.1	-510.7 ± 2.1	-528.4 ± 3.9
$\Delta H_f^\circ(\text{enol}, \text{g})$ calc.	-478.5	-475.3	-502.6	-529.8

CAPÍTULO 5 - CALORÍMETRO DE SOLUÇÃO-REACÇÃO

5. CALORÍMETRO DE SOLUÇÃO-REACÇÃO

5.1 - INTRODUÇÃO

A calorimetria de solução-reacção tem vindo a ser uma das técnicas mais largamente utilizadas no estudo termoquímico de compostos organometálicos, devido às dificuldades encontradas no estudo deste tipo de compostos, por calorimetria de combustão (ver ponto 3.1 deste trabalho). Assim, esta técnica tem constituído uma alternativa favorável à calorimetria de combustão e, desde os anos sessenta tem havido um notável incremento em determinações calorimétricas de entalpias de formação padrão de compostos organometálicos de metais de transição, existindo, hoje em dia, um conjunto apreciável de parâmetros termoquímicos para alguns desses tipos de compostos.

Vários trabalhos de revisão destes resultados experimentais têm sido publicados, citando-se os trabalhos de SKINNER ²²⁵, COX e PILCHER ³, PILCHER ²²⁶, JONES e SKINNER ⁸ e SKINNER ²²⁷.

Em contraste com a calorimetria de combustão, para a qual o modelo básico da bomba está mais ou menos estabelecido, o desenho de um calorímetro de solução-reacção varia de acordo com o tipo de reacção a ser estudado, natureza e estado físico dos reagentes e produtos, velocidade, temperatura e grandeza da quantidade de calor posta em jogo no processo. Com efeito, nos últimos 30 anos uma grande variedade de calorímetros têm sido descritos reflectindo a grande diversidade de reacções químicas que tem vindo a ser estudadas.

A maior parte dos calorímetros que têm sido descritos são do tipo não isotérmico, nos quais a quantidade de calor libertada (ou absorvida) durante a reacção, provoca, no calorímetro, uma variação de temperatura proporcional, a qual é medida. Conhecem-se, ainda, calorímetros de ambiente isotérmico e calorímetros adiabáticos.

Contudo, um dos mais simples e mais frequentemente utilizado, o calorímetro tipo Dewar foi descrito por SOUTHARD²²⁸ e ligeiramente modificado pelos seus sucessores^{229,230}.

A preferência dos investigadores por este tipo de calorímetro tem resultado, fundamentalmente, da relativa facilidade da sua construção e da não existência de problemas de corrosão pelos reagentes químicos mais vulgares, dada a sua construção em vidro.

Muito embora, alguma das limitações deste tipo de calorímetro tenham sido apontadas por SUNNER e WADSO²³¹, como a precisão e exatidão das determinações são, quase sempre, limitadas pela química da reacção a estudar, os erros inerentes a calorímetros deste tipo não são, muitas vezes, importantes. Estes mesmos autores²³¹, para evitar as trocas de calor por condução entre o vaso tipo Dewar e o banho termostático, construíram calorímetros em que o vaso calorimétrico é introduzido num vaso metálico estanque que por sua vez é mergulhado no banho termostático, com possibilidades de evacuar o espaço contido entre o vaso calorimétrico e as paredes interiores do vaso metálico.

Nos últimos anos a concepção de novos calorímetros tem diminuído, verificando-se contudo o aparecimento de algumas versões comerciais. Assim, de uma maneira geral, as modificações mais recentes introduzidas vieram permitir uma maior facilidade de operação, em vez de aumentar a precisão de tais aparelhos: melhoramentos de carácter electrónico, e, a utilização de minicomputadores e microprocessadores permitem reduzir o trabalho das calibrações eléctricas, do registo da variação de temperatura com o tempo e, em particular, uma mais rápida obtenção dos resultados calorimétricos.

Ainda que os calorímetros de solução-reacção não sejam, na maioria dos casos, utilizados para a determinação directa de entalpias de formação, podem conduzir a entalpias de reacção, cons-

tituindo, na maior parte dos casos, o melhor e o mais simples método de obtenção de entalpias de formação de compostos inorgânicos.

Na calorimetria de solução os problemas de análise dos produtos finais de reacção são largamente eliminados (em oposição à calorimetria de combustão em que a análise dos produtos finais é absolutamente necessária). Assim, se todas as espécies químicas que tomam parte numa determinada reacção, forem completa e sucessivamente solúveis numa determinada solução, a homogeneidade dos produtos finais é assegurada, desde que a agitação seja eficiente. Então, a análise das soluções finais torna-se desnecessária (excepto nos casos em que há formação de precipitados), o que exige, no entanto, uma análise de pureza dos reagentes, um controle apertado da estequiometria e um teste de dissolução das diferentes espécies químicas.

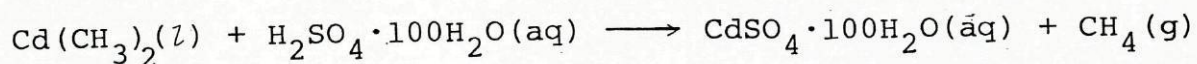
Além disso, para um dado composto, as entalpias de reacções, vulgarmente sujeitas a estudos calorimétricos são, na maior parte dos casos, consideravelmente menores que as respectivas entalpias de combustão. Assim, a entalpia de uma reacção determinada com uma precisão moderada, pode conduzir a valores para a entalpia de formação do composto em estudo, com exactidão comparável ao valor derivado de determinações calorimétricas de combustão de elevada precisão.

5.2 - ALGUMAS APLICAÇÕES EM QUÍMICA DA CALORIMETRIA DE SOLUÇÃO-REACÇÃO

A calorimetria de solução-reacção tem sido utilizada, ao longo do tempo, para determinação de parâmetros energéticos inerentes a vários fenómenos químicos. Seguidamente citam-se alguns dos tipos de medições clássicas que foram efectuadas com vista a esclarecer a energética de compostos organometálicos.

5.2.1 - Entalpias de hidrólise

No caso de compostos que hidrolisam facilmente, vários estudos têm sido realizados. Assim, como exemplo, CARSON et al²³² determinaram a entalpia de reacção de hidrólise do cádmiodimetilo:

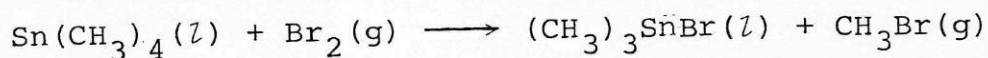


Para compostos que reagem violentamente com a água FOWELL e MORTIMER²³³, propuseram a moderação da reacção através do borbulhamento de azoto saturado de vapor de água.

Vários estudos de medições indirectas de entalpias de hidrólise têm, também, sido realizadas, referindo-se, em particular, entalpias de hidrólise oxidativa^{234,235}.

5.2.2 - Entalpias de halogenação

Entalpias de halogenação, obviamente, importantes para a determinação de entalpias de formação de derivados halogenados, foram medidas por PEDLEY et al²³⁶ para reacções de halogenação directa do tipo



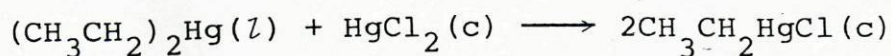
fazendo borbulhar vapores de bromo (transportados em azoto) no vaso de reacção do calorímetro (contendo o estanhotetrametilo).

5.2.3 - Entalpias de redistribuição

As reacções de redistribuição de centro único, assim designadas por SKINNER²³⁷, e definidas como reacções nas quais as ligações químicas mudam de posição relativa, mas não em nũ-

mero nem no seu carácter formal, têm sido particularmente úteis no estudo de compostos organometálicos de mercúrio e de estanho.

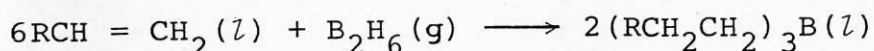
Por exemplo, HARTLEY et al ²³⁸ mediram a entalpia da reacção descrita por:



donde derivaram a entalpia de formação de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HgCl}$.

5.2.4 - Entalpias de adição de boranos

BENNET e SKINNER ²³⁹, mediram as entalpias de reacções de adição de boranos a vários alcenos, de acordo com



Os resultados obtidos estão em excelente acordo com os valores obtidos por GAL'CHENKO et al ¹⁷⁹, por calorimetria de bomba estática.

Finalmente é de referir a contribuição importante que a calorimetria de solução-reacção tem dado a estudos termoquímicos recentes de compostos organometálicos contendo ligações metal-metal ^{234,240,108,109}.

5.3 - CALORÍMETRO DE SOLUÇÃO-REACÇÃO. CARACTERÍSTICAS

Todas as determinações de entalpias de solução apresentadas neste trabalho foram realizadas com o Sistema Calorimétrico

de Precisão, LKB 8700. Trata-se de um calorímetro de temperatura ambiente constante (isoperibol), versão comercial ²⁴¹ do calorímetro desenvolvido por SUNNER e WADSO ^{231, 242}. Tratando-se de uma versão comercial não se inclui uma descrição detalhada (que se pode encontrar nas referências 241 e 243), pelo que sō se referirão as suas características principais.

O calorímetro é constituído por um vaso calorimétrico de pyrex (Figura 5.1), de cerca de 100 cm³ de capacidade, que engloba um termistor, T, uma resistênciã de aquecimento *, R, e ao qual é adaptado um agitador de ouro, A, que também suporta as ampolas. O termistor constitui um dos braços de uma ponte de Wheatstone associada a um galvanômetro detector de zero, sendo o sistema calorimétrico sensível a variações de temperatura de 5×10^{-5} K, que correspondem à variaçãõ mínima de resistênciã detectada no termistor ($10^{-3} \Omega$).

O vaso calorimétrico está encerrado num vaso de aço inoxidável que é submerso num banho de água termostaticado. A temperatura do banho termostático é regulada por um controlador de temperatura, que permite que a temperatura se mantenha constante, 298.150 ± 0.002 K, durante 48 horas, desde que a temperatura ambiente não varie mais de 0.5°C e a tensãõ de alimentaçãõ mais de 2%.

A temperatura do banho é medida diariamente, com um termômetro calibrado graduado, no intervalo 24-27°C, em 10⁻²°C.

* A 1.^a parte do trabalho foi realizada com um vaso que possuia um termistor de cerca de 2000 Ω de resistênciã e uma resistênciã de aquecimento de 50.0728 Ω (a 298.15 K); posteriormente, por se ter inutilizado, o vaso veio a ser substituído por um outro com um termistor de igual resistênciã e uma resistênciã de aquecimento de 49.7854 Ω (a 298.15 K).

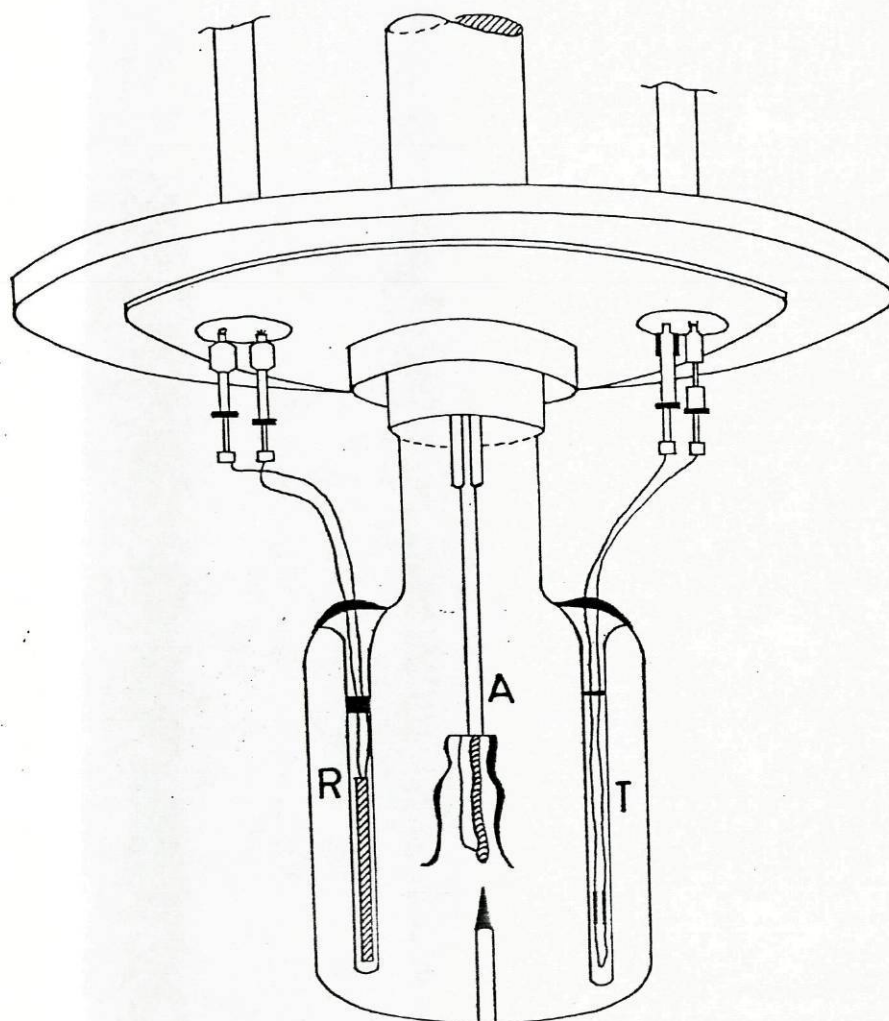


Figura 5.1 - Vaso calorimétrico

5.4 - CALIBRAÇÃO

Em calorimetria de solução, os calorímetros são usualmente calibrados elêctricamente, fazendo passar uma corrente (de intensidade pré-seleccionada), através de uma resistênciã interna de aquecimento, durante um tempo conhecido. É determinada a respectiva variação de temperatura, admitindo-se que toda a energia libertada por efeito de Joule é absorvida pelo calorímetro e seu conteúdo.

Assim as calibrações elêctricas conduzem a valores para a constante de calibração ou de energia do sistema calorimétrico, ϵ , dada por:

$$\epsilon = \frac{R_h I^2 t}{\Delta T} \quad (5.1)$$

onde R_h é a resistênciã interna de aquecimento, I a intensidade da corrente, t o tempo de aquecimento e ΔT a variação de temperatura.

5.5 - MEDIDA DA TEMPERATURA

A variação de temperatura do calorímetro é medida, indirectamente, através da variação de resistênciã do termistor. Contudo, como a variação de resistênciã do termistor não é linear com a temperatura, procuram estabelecer-se relações lineares entre uma dada variação de resistênciã, ΔR , e a correspondente variação de temperatura, ΔT , com base na relação devida a BOSSON 244

$$\ln R = A + B/T \quad (5.2)$$

onde R é a resistência do termistor, T a temperatura absoluta e A e B são constantes.

A diferenciação da relação (5.2) conduz a:

$$\frac{dR}{dt} = -RB/T^2 \quad (5.3)$$

ou, considerando os valores médios de resistência e temperatura, R_m e T_m :

$$\Delta R/\Delta T = -R_m B/T_m^2 \quad (5.4)$$

ou seja

$$\Delta T \propto \Delta R \cdot T_m^2/R_m \quad (5.5)$$

Contudo, numa série de experiências calorimétricas, T_m^2 é praticamente constante, e a relação (5.5) pode ainda escrever-se:

$$\Delta T \propto \frac{\Delta R}{R_m} \quad (5.6)$$

Nos casos em que R_m possa considerar-se constante para as diferentes experiências, pode mesmo escrever-se:

$$\Delta T \propto \Delta R \quad (5.7)$$

WADSO ²⁴⁵ verificou experimentalmente, utilizando um calorímetro LKB 8700, os desvios à linearidade observados por aplicação das diferentes relações estabelecidas, efectuando calibrações com água e, determinando a variação do valor de ϵ por ôhm de variação de R_m . Os resultados obtidos que se registam na Tabela 5.1, mostram que a relação (5.5) conduz a desvios pequenos, a relação (5.6) conduz, ainda, a uma precisão satisfatória, enquanto que a relação (5.7) deve ser aplicada com cuidados críticos

TABELA 5.1

Desvios à linearidade das funções $\Delta T = f(\Delta R)$

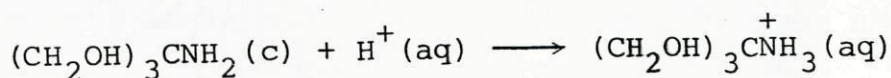
	$\Delta T \propto \frac{\Delta R \cdot T_m^2}{R_m}$	$\Delta T \propto \Delta R/R_m$	$\Delta T \propto \Delta R$
Desvio à linearidade,	0.001	0.01	0.07
$\frac{\Delta \epsilon}{R_m} / \%$			

No presente trabalho todos os cálculos foram efectuados por aplicação da relação (5.6).

5.6 - REACÇÃO QUÍMICA PADRÃO

Como se referiu anteriormente o calorímetro é calibrado electricamente. Contudo, devido à impossibilidade da transferência quantitativa da energia eléctrica e ao facto de a energia fornecida não afectar o sistema calorimétrico do mesmo modo que igual quantidade de energia libertada durante a reacção em estudo, a detecção de erros sistemáticos resultantes destes factores, só poderá ser feita medindo a entalpia de uma reacção padrão.

Embora várias reacções ^{246-249, 250} tenham vindo a ser propostas, como padrões em calorimetria de solução, a reacção do tris(hidroximetil)aminometano (TRIS ou THAM) com HCl 0.1 M descrita por



e sugerida em 1964 por IRVING e WADSO²⁵¹ é hoje o mais utilizado teste de funcionamento e calibração de calorímetros de solução.

Vários laboratórios mundiais, incluindo o "National Bureau of Standards" dos Estados Unidos, aceitaram o "THAM" como padrão, tendo sido emitidas recomendações e normas para o seu uso pela "Conferência de Calorimetria" dos Estados Unidos²⁵². Contudo, posteriormente, vários investigadores^{247, 253, 254} têm descrito dificuldades encontradas na purificação do "THAM", as quais, no entanto, não foram ainda consideradas suficientemente fundamentadas, para que a reacção do "THAM" com HCl seja abandonada como reacção química padrão de calorimetria de solução-reacção.

Na Tabela 5.2 encontram-se registados os resultados de uma série de 6 determinações realizadas, em que o "THAM" utilizado, foi o "ARISTAR" BDH Chemicals Ltd (pureza superior a 99.9%), sem qualquer purificação adicional, tendo sido unicamente seco, em vácuo, sobre óxido de fósforo(V).

TABELA 5.2

Entalpia de reacção de THAM com HCl 0.1 M

m/g	$10^3 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.31074	2.5651	6.9029	11043	-29.7176
0.30617	2.5274	6.8354	11010	-29.7756
0.29801	2.4600	6.6463	11030	-29.8008
0.30141	2.4881	6.7176	11014	-29.7355
0.30056	2.4811	6.6959	11027	-29.7581
0.30102	2.4849	6.7158	11007	-29.7493
Valor médio: $\Delta H = -29.756 \pm 0.024 \text{ kJ mol}^{-1}$				

Os resultados obtidos encontram-se em boa concordância com os valores publicados na literatura, de entre os quais se registam alguns na Tabela 5.3.

TABELA 5.3

Alguns valores publicados para a entalpia de reacção de THAM com HCl 0.1 M

$-\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$	Ano	Referência
29.723±0.021	1964	251
29.736±0.004	1965	246
29.752±0.004	1966	242
29.757±0.008	1967	255
29.748±0.017	1969	256
29.735±0.003	1970	257
29.765±0.004	1973	258
29.743±0.048	1977	259

5.7 - EQUIVALENTE ENERGÉTICO DO CALORÍMETRO

Utilizando como líquido calorimétrico, por exemplo, água pura, o valor medido para o equivalente energético do calorímetro (capacidade calorífica do calorímetro, englobando o seu conteúdo) é directamente proporcional ao equivalente de energia total do sistema calorimétrico.

A importância da determinação desta constante assenta no facto de ela poder ser considerada uma medida directa da precisão global das determinações calorimétricas, sendo a sua determinação periódica uma indicação da reprodutibilidade do funcionamento do calorímetro.

O equivalente energético do calorímetro, com 100.0 cm³ de água, foi medido no início do trabalho em duas condições experimentais diferentes (diferentes intensidades de corrente e tempos de passagem desta); os respectivos valores obtidos registam-se nas Tabelas 5.4 e 5.5. Foi sistematicamente feita

TABELA 5.4

Equivalente energético do calorímetro (*)
(Setembro/77)

$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J
3.2616	11053.5
3.2565	11071.0
3.2574	11068.1
3.2576	11067.2
3.2611	11055.3
3.2546	11077.4
Valor médio: $\epsilon = 11065 \pm 8$ J	

(*) Condições experimentais: 200 mW, 180 s.

TABELA 5.5

Equivalente energético do calorímetro (*)
(Outubro/77)

$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J
5.4467	11032.0
5.4510	11023.0
5.4392	11047.2
5.4476	11030.1
5.4413	11043.0
Valor médio: $\epsilon = 11035 \pm 9$ J	

(*) Condições experimentais: 500 mW, 120 s.

a sua determinação periódica, registrando-se somente na Tabela 5.6, o novo valor obtido aquando da substituição do vaso calorimétrico.

TABELA 5.6

Equivalente energético do calorímetro (*)
(Agosto/80)

$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J
5.9731	10002.0
5.9708	10005.8
5.9642	10016.9
5.9606	10022.6
5.9673	10011.6
Valor médio: $\epsilon = 10012 \pm 7$ J	

(*) Condições experimentais: 500 mW, 120 s

5.8 - TRATAMENTO DOS RESULTADOS CALORIMÉTRICOS

5.8.1 - Cálculo de ΔT_{ad}

Na Figura 5.2 representa-se, esquematicamente, uma curva típica de uma reacção exotérmica. A variação de temperatura ($T_f - T_i$) ocorrida durante uma experiência calorimétrica é devida não só à reacção em causa, mas também influenciada por outros factores, tal como, anteriormente discutido (ver ponto 3.6.1, este trabalho).

A variação de temperatura que seria observada se o processo em estudo ocorresse adiabaticamente, ΔT_{ad} , é calculável pela expressão:

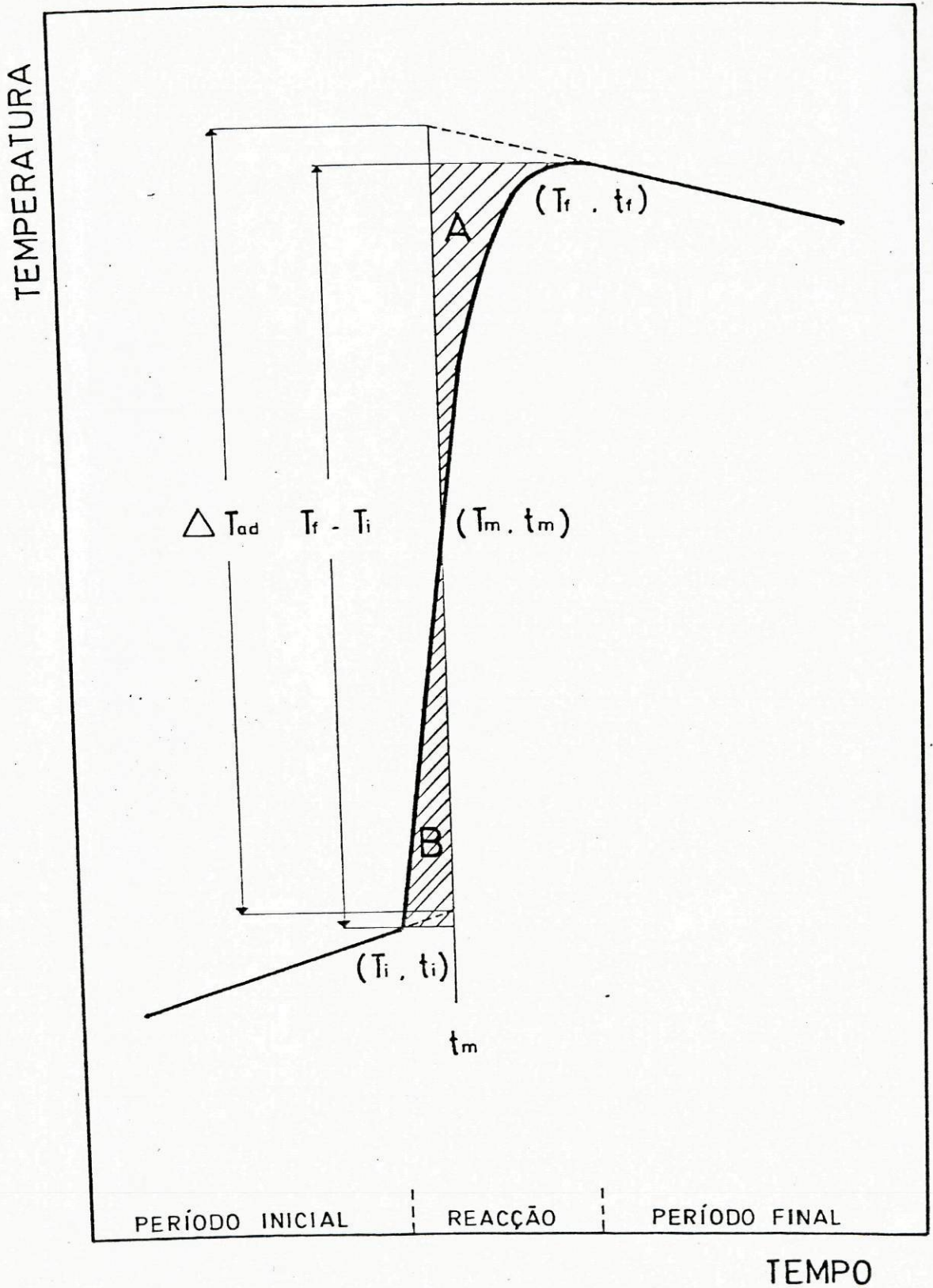


Figura 5.2 - Curva típica para uma reacção exotérmica

$$\Delta T_{ad} = (T_f - T_i) + \Delta T_{corr} \quad (5.8)$$

(idêntica à expressão 3.2 deste trabalho), em que ΔT_{corr} traduz a soma das contribuições devidas à troca de calor do calorímetro com o banho termostático e ao calor de agitação.

Vários métodos têm sido propostos e discutidos por diferentes autores ²⁰³, ²⁴⁵, ²⁵⁹, ²⁶⁰ para o cálculo de ΔT_{corr} . Contudo, para o tipo de calorímetro utilizado, são dois os métodos mais utilizados: método de REGNAULT-PFAUNDLER ²⁴⁵ e o método gráfico de DICKINSON ¹⁶³.

A escolha entre os dois métodos é principalmente determinada pela extensão do tempo de reacção. Segundo WADSO ²⁴⁵, para reacções rápidas e calibrações, para as quais o tempo de reacção não exceda cinco minutos e, utilizando o calorímetro LKB 8700, os dois métodos dão resultados idênticos. Assim, sendo o método de REGNAULT-PFAUNDLER mais trabalhoso, o método gráfico é, geralmente, preferido, devido à sua facilidade de aplicação. No entanto, para reacções lentas, o método gráfico deve ser evitado.

No presente trabalho, dado que todas as reacções estudadas são "rápidas", o método gráfico de DICKINSON foi o utilizado.

A aplicação do método de DICKINSON consiste, simplesmente, em procurar, por tentativas, um tempo t_m para o qual as áreas A e B (ver Figura 5.2) são iguais e, extrapolar as rectas correspondentes ao período inicial e final para $t = t_m$.

DICKINSON ¹⁶³ mostrou que, ΔT_{ad} assim obtido, corresponde à variação de temperatura corrigida, se o tempo t_m for seleccionado de tal modo que:

$$\int_{t_i}^{t_m} (T - T_i) dt = \int_{t_m}^{t_f} (T_f - T) dt \quad (5.9)$$

tendo provado que a verificação da relação (5.9) corresponde à igualização das áreas A e B.

Para reacções extremamente rápidas, para as quais a curva

obtida é exponencial, T_m ocorrerá no instante a que corresponde de 63% ($0.63 = 1 - 1/e$) do calor total libertado ou absorvido; por esta razão, na prática, a extrapolação é efectuada para o instante correspondente a 0.60 ($T_f - T_i$).

Nas calibrações eléctricas, para as quais, em geral, a variação de temperatura com o tempo é linear, a extrapolação é efectuada para o tempo médio de calibração, considerando a inércia térmica da resposta.

Para algumas das reacções estudadas obtiveram-se, contudo, curvas diferentes da apresentada na Figura 5.2, mas cuja análise é idêntica à já descrita. A relação (5.9) tem de ser satisfeita, em qualquer caso, pelo que se procura, por tentativas, a igualização das áreas A e B, como se mostra em dois exemplos na Figura 5.3.

Refira-se ainda que vários trabalhos têm sido publicados 261 - 263 com vista a uma análise computacional dos dados calorimétricos experimentais.

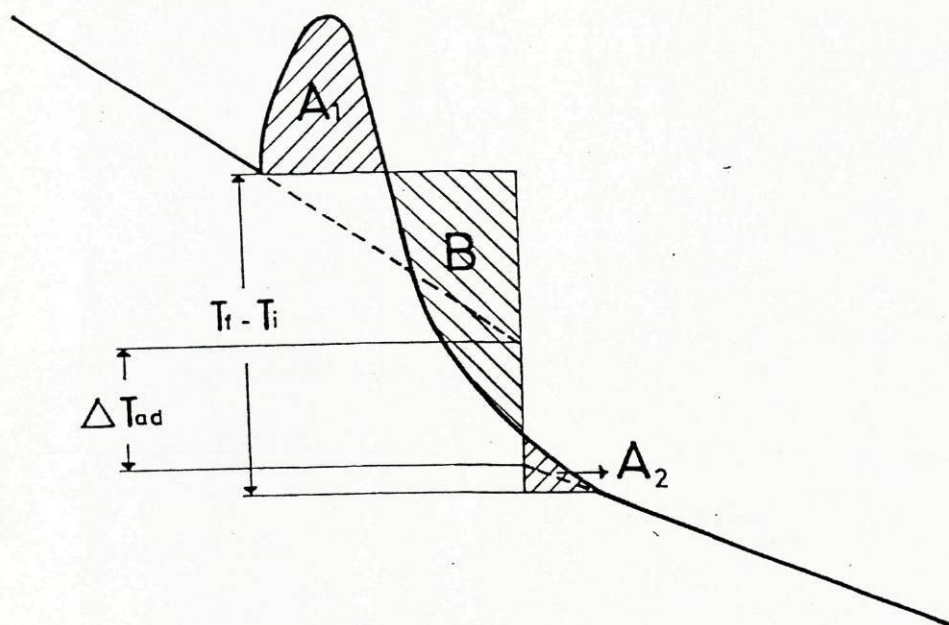
5.8.2 - Cálculo de entalpias de reacção

Em princípio tenta-se, com uma calibração eléctrica, reproduzir a variação de temperatura produzida no calorímetro por uma dada reacção. Contudo, a calibração eléctrica nunca segue exactamente a mesma curva, pelo que a quantidade de calor Q posta em jogo numa dada reacção (que produz uma variação de temperatura, ΔT , no calorímetro) é calculada através da constante de calibração ϵ , pela equação:

$$Q = \epsilon \Delta T \quad (5.10);$$

A constante de calibração, ϵ , é obtida pelo conhecimento da variação de temperatura, ΔT_{cal} , produzida no calorímetro quando, numa experiência de calibração eléctrica, se fornece ao calorímetro uma quantidade de calor Q_{cal} , rigorosamente medida:

$$Q_{cal} = \epsilon \Delta T_{cal} \quad (5.11)$$



$$A = B$$

$$A = A_1 + A_2$$

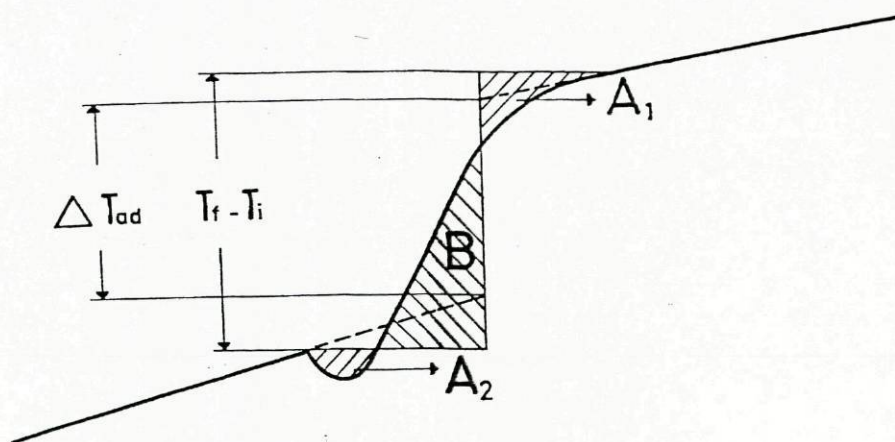


Figura 5,3 - Diferentes formas das curvas calorimétricas

Para todas as reacções estudadas, as calibrações foram realizadas sobre o estado final do sistema, ou seja, após cada reacção. As condições experimentais (selecção de intensidade e tempo de passagem de corrente) foram ajustadas de modo a procurar-se uma igualização do tempo de acção energética e da gama e variações de temperatura. No entanto, verificou-se, para os sistemas em estudo, que os valores de ϵ obtidos, dentro da precisão das determinações, eram consideravelmente independentes das referidas condições.

Como já se referiu (ponto 5.5, este trabalho), com o calorímetro utilizado, o que se determina experimentalmente é a variação da resistência com o tempo e, como se estabeleceu que $\Delta T = \Delta R/R_m$, para uma dada reacção ou calibração, a expressão (5.1) é equivalente a:

$$\epsilon' = R_h I^2 t / \frac{\Delta R_{cal}}{R_{m_{cal}}} \quad (5.12)$$

A entalpia molar de reacção pode, então, ser calculada através da relação

$$\Delta H = \epsilon' \frac{(\Delta R/R_m)}{n} \quad (5.13)$$

sendo n o número de moles de reagentes contidos na ampola.

5.9 - CORRECÇÕES PARA DIVERSOS EFEITOS TÉRMICOS

Em experiências calorimétricas, do tipo que se tem vindo a descrever neste capítulo, podem verificar-se diferentes efeitos térmicos que exigem, em princípio, correcções adequadas.

Os principais efeitos térmicos ocorrem àquando da fractura

CAPÍTULO 6 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO
PADRÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS DE β -DICETONAS

6. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS DE β -DICETONAS

6.1 - MÉTODO GERAL DE ESTUDO

A reacção de hidrólise, em meio ácido, dos β -dicetonatos metálicos, tem vindo a verificar-se ^{100-102,117,118} ser a reacção mais conveniente para o estudo termoquímico, por calorimetria de solução-reacção, deste tipo de compostos.

Acrescente-se ainda que os valores das entalpias de formação padrão de alguns acetilacetonatos metálicos do tipo $[M(acac)_3]$ ($M = Al(III), Ga(III)$), derivados de medições das energias de combustão dos citados compostos ⁹⁷ estão em muito boa concordância com os valores dos mesmos parâmetros, anteriormente obtidos por calorimetria de solução-reacção ^{111,112}, o que vem confirmar ser esta técnica extremamente adequada para o estudo termoquímico de β -dicetonatos metálicos.

A variação de entalpia, a 298.15 K, da reacção de hidrólise dos β -dicetonatos metálicos é medida indirectamente, utilizando um solvente não volátil em que todas as espécies, envolvidas na reacção, sejam solúveis e, medindo as entalpias das dissoluções sucessivas de quantidades estequiométricas dos reagentes e dos produtos, em iguais volumes do solvente.

Em cada série de determinações é mantido um controle rigoroso da estequiometria, de tal modo que as soluções finais, resultantes quer da dissolução dos reagentes quer dos produtos, encontrando-se à mesma temperatura e desde que se tenha atingido o equilíbrio químico, são termodinamicamente equivalentes.

Como teste de equivalência termodinâmica das soluções finais, partiram-se ampolas de uma das soluções na outra, não se tendo detectado qualquer troca de calor.

A partir dos valores das entalpias molares de solução, e pela aplicação da Lei de Hess, são calculadas as entalpias de reacção.

Da combinação dos valores das entalpias de reacção com parâmetros termodinâmicos relevantes e existentes na literatura, calculam-se as entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos.

Acrescente-se ainda que todas as medições experimentais foram realizadas a 298.15 ± 0.002 K.

6.2 - ESCOLHA DO SOLVENTE CALORIMÉTRICO

Testes preliminares de solubilidade mostraram que, de um modo geral, os β -dicetonatos metálicos apresentam elevada solubilidade em solventes orgânicos, tais como acetona, etanol, benzeno, tolueno e p-dioxano.

Do ponto de vista termoquímico, a utilização de solventes voláteis deve ser evitada sempre que possível, pelo que dos solventes referidos anteriormente o tolueno e o p-dioxano seriam os mais aconselháveis.

p-Dioxano foi, sempre que possível, o solvente escolhido pelas suas propriedades físicas (miscibilidade com água e p.e. = 101.5°C ¹²⁶) e dado que a sua utilização em calorimetria encontra-se bem documentada na literatura ²⁶⁷. Assim, quando possível, utilizou-se uma mistura (V/V) de 75% p-dioxano/25% HCl 4.2 M; a mistura com HCl foi imposta pela impossibilidade de dissolver, em p-dioxano puro, as espécies inorgânicas envolvidas nas diferentes reacções estudadas.

Em casos em que não foi possível usar p-dioxano, por ques-

tões de solubilidade, escolheu-se, caso a caso, o solvente ideal, o que será referido adiante aquando do estudo do complexo respectivo.

6.3 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS AUXILIARES

Na Tabela 6.1 encontram-se registados os valores dos parâmetros termodinâmicos utilizados no cálculo das entalpias de formação padrão, a 298.15 K, dos diferentes β -dicetonatos metálicos estudados.

TABELA 6.1

Entalpias de formação padrão a 298.15 K

Composto	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
$\text{H}_2\text{O}(l)$	-285.830 ± 0.042	167, 219
H_2SO_4 em $53.54\text{H}_2\text{O}(aq)$	-886.87 ± 0.01 (a)	219
HCl em $10.98\text{H}_2\text{O}(aq)$	-161.77 ± 0.01 (a)	219
HCl em $12.21\text{H}_2\text{O}(aq)$	-162.26 ± 0.01 (a)	219
$\text{CrCl}_3 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}(c)$	-2455.8 ± 8.4 (b)	268, 269
$\text{MnCl}_2 \cdot 4.00\text{H}_2\text{O}(c)$	-1687.4 ± 2.1	268
$\text{FeCl}_3(c)$	-399.46 ± 0.29 (c)	270
$\text{FeCl}_2(c)$	-341.83 ± 0.21 (c)	270
$\text{CoSO}_4 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}(c)$	-2683.6 ± 2.1	268
$\text{NiCl}_2 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}(c)$	-2103.17 ± 0.21	268

.../...

TABELA 6.1 (Cont.)

.../... Composto	$\Delta H_f^0/\text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
$\text{CuSO}_4 \cdot 5.00\text{H}_2\text{O}(c)$	-2279.65 ± 0.21	268
Hbzac(c)	-335.1 ± 2.8	204
Hdpm(l)	-587.7 ± 3.8	Este trabalho
Hhfac(l)	-1673.9 ± 5.0 (d)	
Htfac(l)	-1051.0 ± 5.0 (d)	

(a) - Valores obtidos por interpolação gráfica.

(b) - O cloreto de crômio (III) com seis moléculas de água de cristalização utilizado no presente trabalho corresponde ao isômero de estrutura $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; a sua identificação foi realizada por medida da condutibilidade molar de uma solução aquosa 10^{-3} M do sal, com um condutímetro E 518 - METROM.

O valor obtido, por comparação com valores tabelados para soluções aquosas 10^{-3} M de diferentes electrólitos, levou a concluir que o sal em questão correspondia a um electrólito 1:2, ou seja ao isômero considerado. Como a literatura não apresenta valor para a entalpia de formação padrão deste, atendendo a que

$$\Delta H_f^0\{[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3, c\} = -2452.7 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 268, 269$$

$$\Delta H_f^0\{[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}, c\} = -2458.9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 268$$

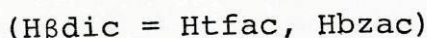
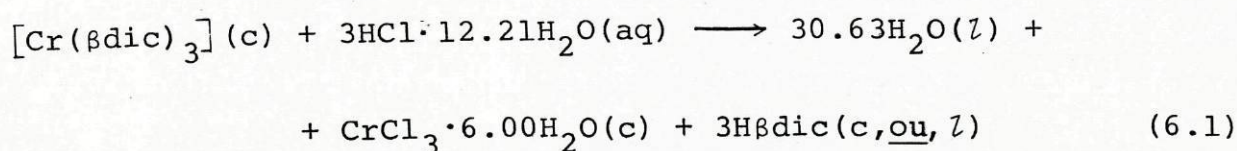
e por razões estruturais, estimou-se o valor apresentado.

(c) - Valores recalculados com base nos dados experimentais obtidos por KOEHLER e COUGHLIN²⁷⁰.

(d) - Valores estimados por aplicação do "esquema de grupos" de energia de ligação (ver Apêndice 2).

6.4 - TERMOQUÍMICA DE SOLUÇÃO DOS β -DICETONATOS DE CRÓMIO(III)

As entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos $[\text{Cr}(\text{tfac})_3]$ e $[\text{Cr}(\text{bzac})_3]$ foram determinadas com base na reacção representada por:



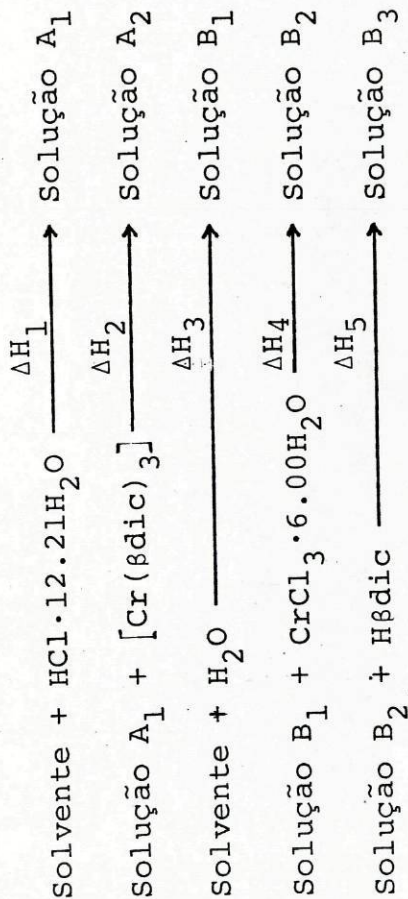
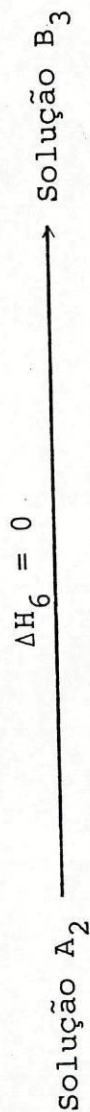
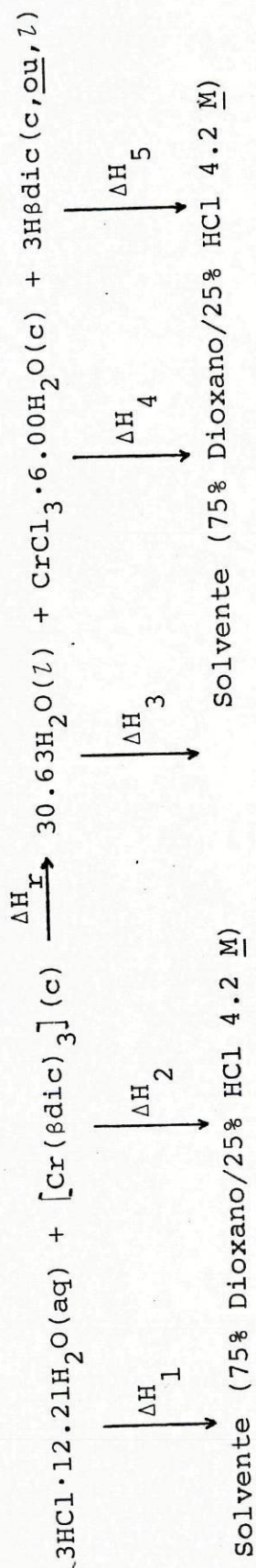
O diagrama termoquímico usado está representado no Esquema 6.1. Utilizou-se como solvente uma mistura (V/V) de 75% p-dioxano/25% HCl 4.2 M, tomando-se como base de estequiometria 2.5×10^{-4} mol de complexo.

As entalpias das reacções em estudo, foram calculadas através da expressão:

$$\Delta H_r = 3\Delta H_1 + \Delta H_2 - 30.63\Delta H_3 - \Delta H_4 - 3\Delta H_5 \quad (6.1')$$

onde ΔH_1 , ΔH_3 e ΔH_4 tomam, respectivamente, os valores das Tabelas 6.2, 6.4 e 6.5; ΔH_2 e ΔH_5 tomam respectivamente, os valores das Tabelas 6.3 e 6.6 para $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Htfac}$ e os valores das Tabelas 6.7 e 6.8 para $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Hbzac}$. Os valores de cada um destes parâmetros que são o resultado de, pelo menos, 5 determinações independentes conduzem a:

ESQUEMA 6.1



(Hbdic) = Htfac, Hbzac)

$$\Delta\text{H}_r = 3\Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 - 30.63\Delta\text{H}_2 - \Delta\text{H}_4 - 3\Delta\text{H}_5 + \Delta\text{H}_6$$

$$\Delta H_r, [\text{Cr}(\text{tfac})_3] = + 79.2 \pm 0.92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r, [\text{Cr}(\text{bzac})_3] = -74.65 \pm 0.54 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Atendendo à equação (6.1) as entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos, a 298.15 K, foram calculados através da expressão:

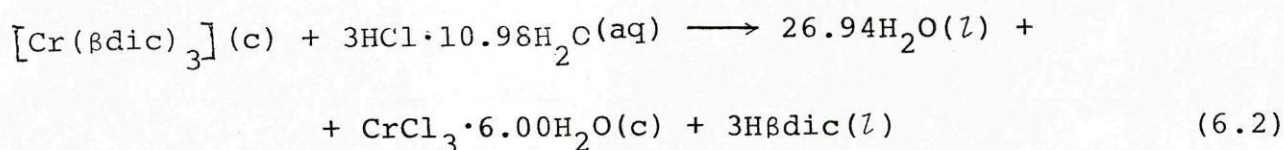
$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ \{ [\text{Cr}(\beta\text{dic})_3], \text{c} \} = & -\Delta H_r - 3\Delta H_f^\circ(\text{HCl em } 12.21\text{H}_2\text{O, aq}) + \\ & + \Delta H_f^\circ(\text{CrCl}_3 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O, c}) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}\beta\text{dic, c, ou, l}) - \\ & - 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) \end{aligned} \quad (6.2')$$

onde ΔH_r toma os valores anteriormente registados e os valores dos restantes parâmetros encontram-se tabelados no parágrafo 6.3, tendo-se obtido

$$\Delta H_f^\circ \{ [\text{Cr}(\text{tfac})_3], \text{c} \} = -3486 \pm 17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ \{ [\text{Cr}(\text{bzac})_3], \text{c} \} = -1185 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Determinaram-se ainda as entalpias de formação padrão de $[\text{Cr}(\text{hfac})_3]$ e $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$ com base na reacção representada por:



($\text{H}\beta\text{dic} = \text{Hhfac}, \text{Hdpm}$)

TABELA 6.2

Entalpia de dissolução de $\text{HCl} \cdot 12.2\text{H}_2\text{O}$ no solvente
(Dioxano/HCl)

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.19211	7.4918	2.4753	6407.0	-21.169
0.19280	7.5187	2.4782	6436.4	-21.215
0.19169	7.4754	2.4626	6430.7	-21.184
0.19306	7.5288	2.4955	6441.0	-21.350
0.19213	7.4925	2.4682	6429.3	-21.180

Valor médio: $\Delta H_1 = -21.22 \pm 0.07 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.3

Entalpia de dissolução de $[\text{Cr}(\text{tfac})_3]$ na solução A_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.12767	2.4973	9.9359	6450.4	+25.665
0.12769	2.4977	9.9302	6486.8	+25.790
0.12790	2.5018	9.8877	6465.8	+25.555
0.12775	2.4988	9.9125	6436.8	+25.534
0.12764	2.4967	10.111	6404.9	+25.938

Valor médio: $\Delta H_2 = +25.70 \pm 0.15 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.4

Entalpia de dissolução de H_2O no solvente (Dioxano/HCl)

m/g	$10^3 n/mol$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/kJ mol^{-1}$
0.17885	9.9277	1.5611	6410.1	-1.0080
0.17224	9.5607	1.5459	6422.7	-1.0385
0.20421	11.335	1.8194	6386.1	-1.0250
0.18205	10.105	1.6275	6390.5	-1.0292
0.18257	10.134	1.6158	6421.6	-1.0239

Valor médio: $\Delta H_3 = -1.025 \pm 0.010 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.5

Entalpia de dissolução de $CrCl_3 \cdot 6.00H_2O$ na solução B_1

m/g	$10^4 n/mol$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/kJ mol^{-1}$
0.08844	3.3192	8.5423	6498.2	-16.723
0.06700	2.5146	6.2720	6498.2	-16.208
0.08328	3.1256	7.9305	6495.3	-16.481
0.09851	3.6972	9.4251	6509.4	-16.594
0.09179	3.4450	8.3333	6489.3	-16.639

Valor médio: $\Delta H_4 = -16.53 \pm 0.18 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.6

Entalpia de dissolução de Htfac na solução B₂

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.14948	9.7009	3.5605	6415.0	-23.545
0.15311	9.9364	3.5358	6431.8	-22.887
0.11600	7.5281	2.6961	6403.3	-22.932
0.14498	9.4088	3.3641	6421.3	-22.959
0.17030	11.052	3.9632	6435.3	-23.076

Valor médio: ΔH₅ = -23.08±0.27 kJ mol⁻¹

TABELA 6.7

Entalpia de dissolução de [Cr(bzac)₃] na solução A₁

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ⁴ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.06693	1.2498	3.7770	6500.8	+19.647
0.06686	1.2485	3.6214	6488.9	+18.882
0.06667	1.2449	3.6468	6560.2	+19.217
0.06665	1.2445	3.6368	6533.0	+19.091
0.06679	1.2471	3.5859	6520.7	+18.749

Valor médio: ΔH₂ = + 19.11±0.32 kJ mol⁻¹

TABELA 6.8

Entalpia de dissolução de Hbzac na solução B₂.

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.16754	10.330	4.1635	6446.7	+25.984
0.15504	9.5592	3.8605	6445.8	+26.032
0.15431	9.5142	3.8297	6449.2	+25.960
0.17281	10.655	4.3131	6447.3	+26.098
0.20142	12.419	5.0123	6439.2	+25.989

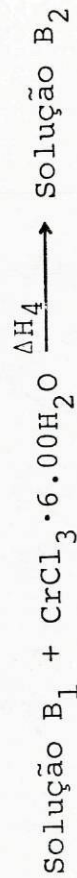
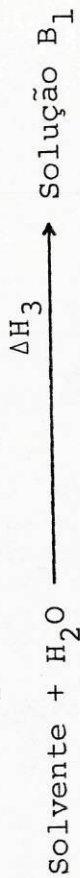
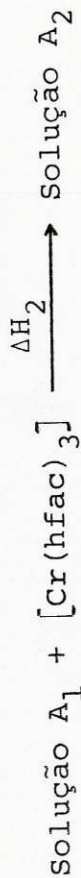
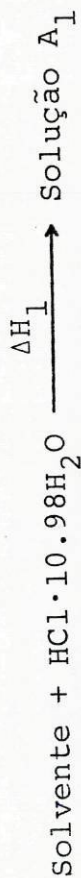
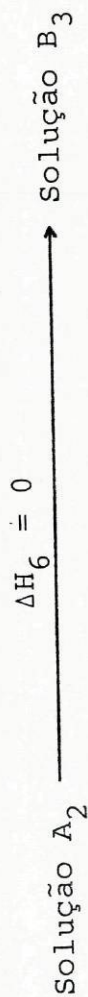
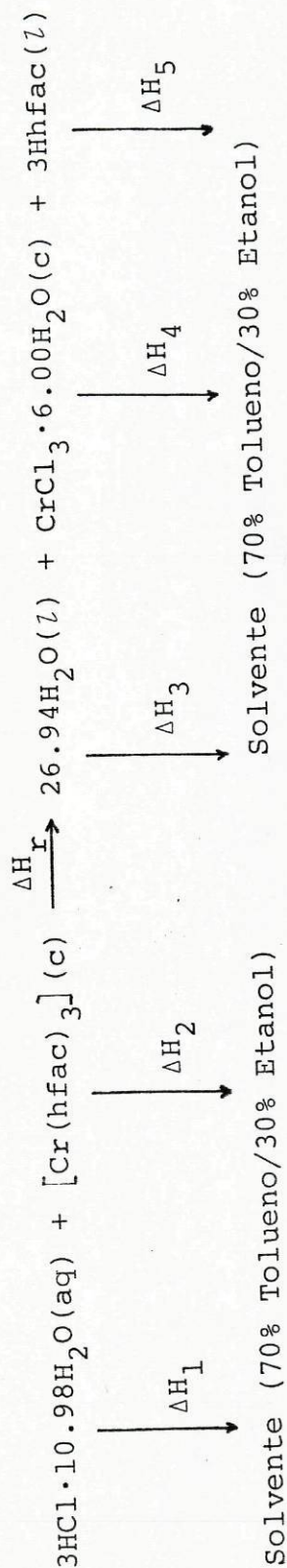
Valor médio: ΔH₅ = + 26.05±0.05 kJ mol⁻¹

Testes preliminares de solubilidade mostraram não ser possível utilizar a mistura de p-dioxano/HCl, como solvente calorimétrico, no estudo destes dois complexos, devido às suas fracas solubilidades em p-dioxano. Assim, posteriormente veio a escolher-se e a utilizar-se uma mistura (V/V) de 70% tolueno/30% etanol, dado que os referidos complexos apresentam elevada solubilidade em tolueno. A mistura com etanol foi imposta pela impossibilidade de dissolver as diferentes substâncias inorgânicas, envolvidas na reacção, no solvente puro, tendo-se procurado a percentagem máxima de tolueno para a qual se obtinha a dissolução completa de todas as substâncias.

Os diagramas termoquímicos usados estão representados nos Esquemas 6.2 e 6.3, respectivamente para o [Cr(hfac)₃] e [Cr(dpm)₃]; tendo-se utilizado como base de estequiometria 2.5×10⁻⁴ mol de complexo.

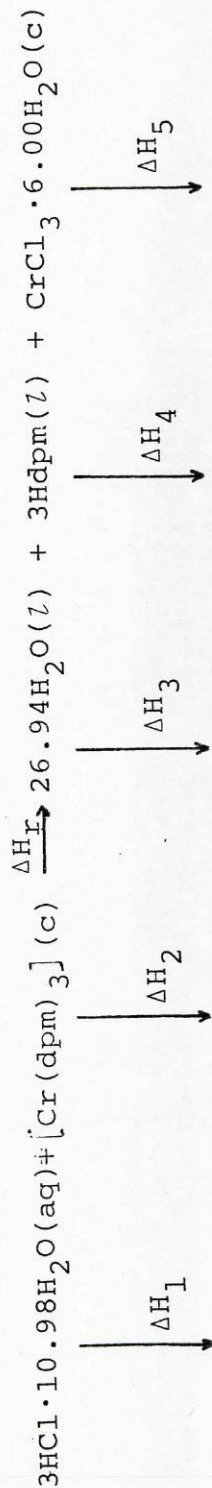
Convém notar que, embora os dois complexos tenham sido estudados no mesmo solvente, não o foram na mesma altura. Assim, tendo-se utilizado porções de solvente preparadas em diferentes ocasiões, houve necessidade de proceder à determinação experimen-

ESQUEMA 6.2

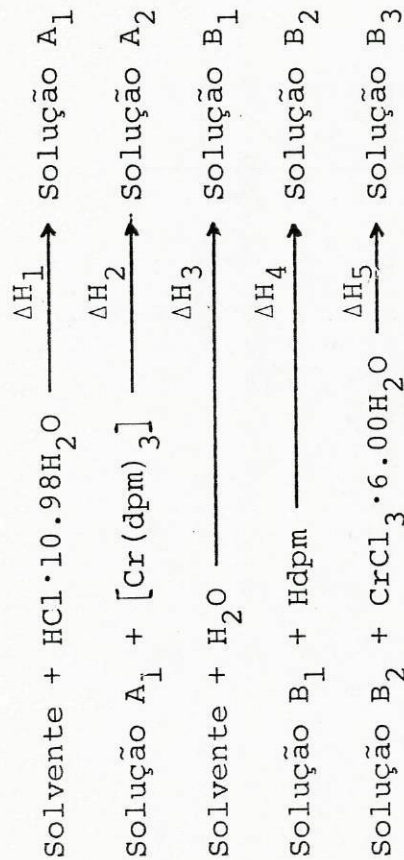
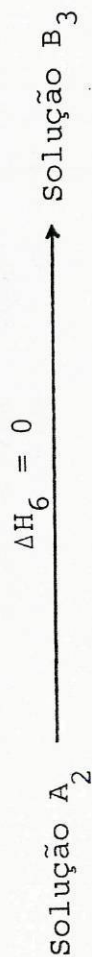


$$\Delta\text{H}_r = 3\Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 - 26.94\Delta\text{H}_3 - \Delta\text{H}_4 - 3\Delta\text{H}_5 + \Delta\text{H}_6$$

ESQUEMA 6.3



Solvente (70% Tolueno/30% Etanol) + $3\text{Hdpm}(\text{l}) + \text{CrCl}_3 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}(\text{c})$



$$\Delta\text{H}_r = 3\Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 - 26.94\Delta\text{H}_3 - 3\Delta\text{H}_4 - \Delta\text{H}_5 + \Delta\text{H}_6$$

tal de todas as entalpias de dissolução para os dois complexos.

Saliente-se ainda que, como se pode ver comparando os Esquemas 6.2 e 6.3, a ordem de adição dos produtos da reacção para o estudo do $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$ foi, em parte, alterada por razões de ordem prática; este complexo foi estudado na mesma altura que o $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$, tendo a referida alteração evitado a repetição de algumas determinações.

As entalpias das reacções em estudo foram calculadas através das expressões:

$$\Delta H_r = 3\Delta H_1 + \Delta H_2 - 26.94\Delta H_3 - \Delta H_4 - 3\Delta H_5 \quad (6.3')$$

$$\Delta H_r = 3\Delta H_1 + \Delta H_2 - 26.94\Delta H_3 - 3\Delta H_4 - \Delta H_5 \quad (6.4')$$

respectivamente para o $[\text{Cr}(\text{hfac})_3]$ e $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$.

Os valores de cada um destes parâmetros, que são o resultado de, pelo menos, 5 determinações independentes encontram-se resumidos nas Tabelas 6.9 a 6.13 para o $[\text{Cr}(\text{hfac})_3]$ e nas Tabelas 6.14 a 6.18 para o $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$, e, conduzem aos valores de:

$$\Delta H_r, [\text{Cr}(\text{hfac})_3] = +193.9 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r, [\text{Cr}(\text{dpm})_3] = -42.13 \pm 0.38 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Atendendo à reacção descrita por (6.2), as entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos, a 298.15 K, foram calculadas através da expressão:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ \{ [\text{Cr}(\beta\text{dic})_3], c \} = & -\Delta H_r - 3\Delta H_f^\circ(\text{HCl em } 12.21\text{H}_2\text{O}, \text{aq}) + \\ & + \Delta H_f^\circ(\text{CrCl}_3 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}, c) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}\beta\text{dic}, l) - \\ & - 6\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) \end{aligned} \quad (6.5')$$

onde ΔH_r toma os valores anteriormente mencionados e os valores dos restantes parâmetros encontram-se tabelados no parágrafo 6.3, tendo-se obtido:

$$\Delta H_f^0\{[\text{Cr}(\text{hfac})_3], \text{c}\} = -5471 \pm 17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0\{[\text{Cr}(\text{dpm})_3], \text{c}\} = -1977 \pm 14 \text{ kJ mol}^{-1}$$

TABELA 6.9

Entalpia de dissolução de $\text{HCl} \cdot 10.98\text{H}_2\text{O}$ no solvente
(Tolueno/Etanol)

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.17583	7.5055	2.6399	4793.0	-16.859
0.17550	7.4914	2.6192	4914.4	-17.182
0.17553	7.4927	2.6290	4778.1	-16.765-
0.14060	6.0016	2.1543	4751.0	-17.054
0.14078	6.0093	2.1202	4747.6	-16.750

Valor médio: $\Delta H_1 = -16.92 \pm 0.17 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.10

Entalpia de dissolução de $[\text{Cr}(\text{hfac})_3]$ na solução A_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.16836	2.5011	2.4139	4797.5	+46.303
0.13461	1.9997	1.9418	4711.9	+45.754
0.13463	2.0000	1.8490	4825.6	+44.613
0.13451	1.9982	1.8785	4808.3	+45.203
0.13433	1.9955	1.9326	4782.9	+46.312

Valor médio: $\Delta H_2 = +45.64 \pm 0.66 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.11

Entalpia de dissolução de H_2O no solvente (Tolueno/Etanol)

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.17686	9.8173	1.7173	4782.4	+0.8366
0.18024	10.005	1.7506	4791.9	+0.8385
0.17813	9.8877	1.7247	4767.9	+0.8316
0.15396	8.5461	1.5303	4778.5	+0.8557
0.17430	9.6751	1.6834	4776.0	+0.8310

Valor médio: $\Delta H_3 = +0.839 \pm 0.009 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.12

Entalpia de dissolução de $\text{CrCl}_3 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$ na solução B_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09717	3.6469	1.5408	4814.3	-20.340
0.09797	3.6769	1.5488	4922.3	-20.734
0.08441	3.1680	1.3438	4746.6	-20.134
0.11260	4.2260	1.8727	4781.5	-21.189
0.10827	4.0635	1.6516	4902.7	-19.927

Valor médio: $\Delta H_4 = -20.47 \pm 0.45 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.13

Entalpia de dissolução de Hhfac na solução B_2

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^2 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.22857	10.953	1.5333	4799.2	-67.184
0.23171	11.104	1.5566	4787.7	-67.118
0.23023	11.033	1.5536	4782.8	-67.351
0.19836	9.5055	1.3373	4781.0	-67.262
0.22584	10.822	1.5021	4780.5	-66.351

Valor médio: $\Delta H_5 = -67.05 \pm 0.36 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.14

Entalpia de dissolução de $\text{HCl} \cdot 10.98\text{H}_2\text{O}$ no solvente
(Tolueno/Etanol)

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.17545	7.4892	2.6672	4782.9	-17.034
0.17567	7.4986	2.6764	4793.1	-17.108
0.17630	7.5255	2.6774	4785.7	-17.027
0.17506	7.4726	2.6851	4789.8	-17.211
0.17660	7.5383	2.7053	4781.7	-17.160

Valor médio: $\Delta H_1 = -17.11 \pm 0.07 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.15

Entalpia de dissolução de $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$ na solução A_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.15036	2.4985	1.1097	4775.8	+21.211
0.15032	2.4978	1.1039	4768.8	+21.075
0.15081	2.5059	1.1164	4780.7	+21.299
0.15081	2.5059	1.1066	4830.9	+21.333
0.14995	2.4916	1.1042	4797.2	+21.259

Valor médio: $\Delta H_2 = +21.24 \pm 0.09 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.16

Entalpia de dissolução de H₂O no solvente
(Tolueno/Etanol)

m/g	10 ³ n/mol	10 ³ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.11935	6.6249	1.1703	4844.6	+0.8558
0.12005	6.6638	1.1729	4782.2	+0.8417
0.12609	6.9990	1.2259	4769.1	+0.8353
0.11242	6.2402	1.1068	4740.8	+0.8408
0.11119	6.1720	1.0321	4950.3	+0.8278
Valor médio: ΔH ₃ = +0.840±0.009 kJ mol ⁻¹				

TABELA 6.17

Entalpia de dissolução de Hdpm na solução B₁

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ⁴ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.13636	7.3996	4.7013	4781.3	+3.038
0.13684	7.4256	4.7968	4772.2	+3.083
0.13941	7.5651	4.8092	4829.2	+3.070
0.12714	6.8993	4.4509	4705.0	+3.035
0.13667	7.4164	4.7521	4768.4	+3.055
0.12702	6.8928	4.4277	4747.5	+3.050
Valor médio: ΔH ₄ = +3.06±0.02 kJ mol ⁻¹				

TABELA 6.18

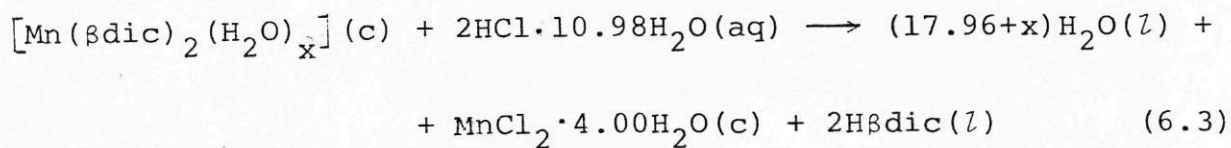
Entalpia de dissolução de $\text{CrCl}_3 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$ na solução B_2

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.06570	2.4658	10.184	4790.7	-19.787
0.06719	2.5217	10.502	4793.2	-19.962
0.06896	2.5881	10.613	4776.1	-19.585
0.06045	2.2687	9.2764	4781.9	-19.552
0.06146	2.3066	9.6210	4784.2	-19.955

Valor médio: $\Delta H_5 = -19.77 \pm 0.17 \text{ kJ mol}^{-1}$

6.5 - TERMOQUÍMICA DE SOLUÇÃO DOS β -DICETONATOS DE MANGANÊS(II)

As entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos $[\text{Mn}(\text{tfac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram determinadas com base na reacção representada por:



sendo $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Htfac}$ para $x = 1$ e $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Hhfac}$ para $x = 2$.

O diagrama termoquímico utilizado está representado no

Esquema 6.4. Utilizou-se como solvente uma mistura (V/V) de 75% p-dioxano/25% HCl 4.2 M, tomando-se como base de estequiometria 2.5×10^{-4} mol de complexo.

A expresssão:

$$\Delta H_r = 2\Delta H_1 + \Delta H_{2,x} - \Delta H_3 - (17.96+x) \Delta H_{4,x} - 2\Delta H_{5,x} \quad (6.6')$$

$$(x = 1,2)$$

foi utilizada para calcular as entalpias das reacções em estudo, onde os valores de cada um destes parâmetros encontram-se registados nas Tabelas 6.19 a 6.26 e, são o resultado de, pelo menos, 5 determinações independentes.

As determinações experimentais efectuadas conduzem a:

$$\Delta H_r, [\text{Mn}(\text{tfac})_2(\text{H}_2\text{O})] = +0.80 \pm 0.61 \text{ kJ mol}^{-1}$$

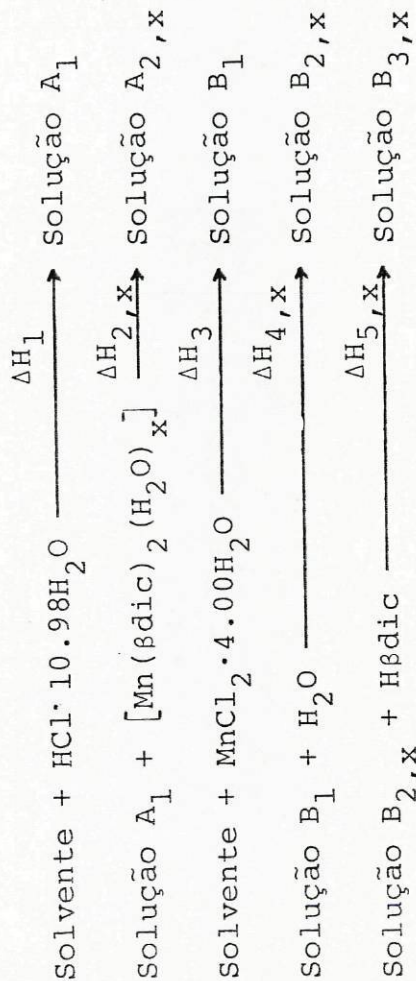
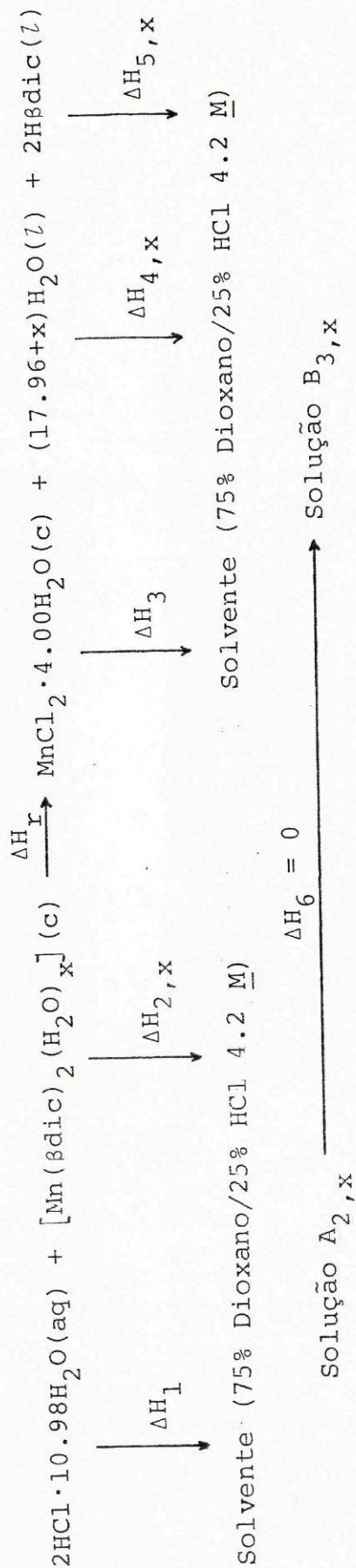
$$\Delta H_r, [\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] = +2.3 \pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Note-se que o valor médio obtido na reacção de $\Delta H_{4,1}$ (ver Tabela 6.25), como resultado de somente 2 determinações, está em boa concordância com idêntico valor, anteriormente determinado para a mesma reacção, $\Delta H_{4,2}$ (ver Tabela 6.22), pelo que se adoptou este último valor.

Atendendo à equação (6.3) as entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos, a 298.15 K, foram calculadas através da expressão:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^0 \{ [\text{Mn}(\beta\text{dic})_2(\text{H}_2\text{O})_x], c \} &= -\Delta H_r - 2\Delta H_f^0 (\text{HCl em } 10.98 \text{ H}_2\text{O}, \text{aq}) + \\ &+ \Delta H_f^0 (\text{MnCl}_2 \cdot 4.00\text{H}_2\text{O}, c) + 2\Delta H_f^0 (\text{H}\beta\text{dic}, l) - \\ &- (4 + x) \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}, l) \end{aligned} \quad (6.7')$$

ESQUEMA 6.4



$$\Delta\text{H}_r = 2\Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2, x - \Delta\text{H}_3 - (17.96 + x)\Delta\text{H}_4, x - 2\Delta\text{H}_5, x$$

sendo H β dic = Htfac para x=1 e H δ dic = Hhfac para x=2

onde ΔH_r toma os valores anteriormente mencionados e os valores dos restantes parâmetros encontram-se registados no parágrafo 6.3, tendo-se obtido:

$$\Delta H_f^0 \{ [\text{Mn}(\text{tfac})_2(\text{H}_2\text{O})], \text{c} \} = -2609 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 \{ [\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2], \text{c} \} = -4163 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

TABELA 6.19

Entalpia de dissolução de $\text{HCl} \cdot 10.98\text{H}_2\text{O}$ no solvente
(Dioxano/HCl)

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.11864	5.0643	1.6534	6435.2	-21.009
0.11779	5.0280	1.6807	6452.2	-21.568
0.11877	5.0698	1.6806	6376.6	-21.138
0.11702	4.9951	1.7721	5923.4	-21.014*
0.11715	5.0007	1.7893	5922.2	-21.190*

Valor médio: $\Delta H_1 = -21.18 \pm 0.20 \text{ kJ mol}^{-1}$

* - ensaios efectuados com o novo vaso calorimétrico.

TABELA 6.20

Entalpia de dissolução de $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ na solução A_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.12758	2.5061	3.3358	6468.0	-86.092
0.12708	2.4963	3.5862	6476.2	-87.069
0.12746	2.5038	3.3244	6478.0	-86.011
0.12700	2.4948	3.2838	6486.7	-85.384
0.12717	2.4981	3.3209	6479.2	-86.133

Valor médio: $\Delta H_{2,2} = -86.14 \pm 0.54 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.21

Entalpia de dissolução de $\text{MnCl}_2 \cdot 4.00\text{H}_2\text{O}$ no solvente
(Dioxano/HCl)

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.04984	2.5184	2.3713	6488.8	-6.110
0.05038	2.5457	2.5456	6445.9	-6.446
0.04992	2.5224	2.3969	6489.0	-6.166
0.04957	2.5047	2.6974	5990.6	-6.451*
0.04941	2.4966	2.6388	5847.1	-6.180*
0.05069	2.5613	2.7131	5921.8	-6.273*

Valor médio: $\Delta H_3 = -6.27 \pm 0.12 \text{ kJ mol}^{-1}$

* - ensaios efectuados com o novo vaso calorimétrico.

TABELA 6.22

Entalpia de dissolução de H₂O na solução B₁

m/g	10 ³ n/mol	10 ⁴ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.09162	5.0857	7.1663	6529.5	-0.9220
0.09025	5.0096	7.9607	5879.9	-0.9344*
0.09010	5.0013	7.9605	5945.0	-0.9463*
0.09211	5.1129	8.0346	5897.3	-0.9267*
0.08941	4.9630	7.9402	5909.2	-0.9454*

Valor médio: ΔH_{4,2} = -0.935±0.009 kJ mol⁻¹

* - ensaios efectuados com o novo vaso calorimétrico

TABELA 6.23

Entalpia de dissolução de Hhfac na solução B_{2,2}

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.10519	5.0557	5.8566	6499.3	-75.288
0.10483	5.0384	5.7115	6492.3	-73.597
0.10617	5.1028	5.8077	6492.3	-73.891
0.10495	5.0442	5.7505	6505.4	-74.163
0.10498	5.0456	5.7535	6472.3	-73.803

Valor médio: ΔH_{5,2} = -74.15±0.60 kJ mol⁻¹

TABELA 6.24

Entalpia de dissolução de $[\text{Mn}(\text{tfac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ na solução A_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09498	2.5053	1.1424	5911.2	-26.954
0.09493	2.5040	1.1463	5934.5	-27.167
0.09471	2.4982	1.1440	5950.5	-27.250
0.09501	2.5061	1.1444	5925.4	-27.059
0.09517	2.5103	1.1533	5909.2	-27.149

Valor médio: $\Delta H_{2,1} = -27.12 \pm 0.10 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.25

Entalpia de dissolução de H_2O na solução B_1

m/g	$10^3 n/\text{mol}$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.08660	4.8070	7.6060	5907.3	-0.9347
0.08598	4.7726	7.5372	5923.7	-0.9355

Valor médio: $\Delta H_{4,1} = 0.935 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.26

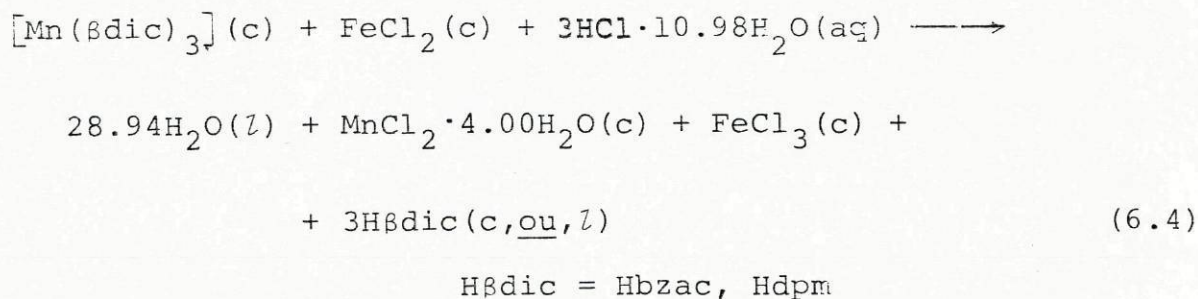
Entalpia de dissolução de Htfac na solução B_{2,1}

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.07801	5.0626	1.9746	5941.7	-23.175
0.07721	5.0107	1.9239	5931.0	-22.772
0.07909	5.1327	2.0122	5954.4	-23.344
0.07225	5.0133	1.9504	5933.4	-23.083
0.07681	4.9848	1.9501	5957.7	-23.308

Valor médio: ΔH_{5,1} = -23.14±0.20 kJ mol⁻¹

6.6 - TERMOQUÍMICA DE SOLUÇÃO DOS β-DICETONATOS DE MANGANÊS(III)

As entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos [Mn(bzac)₃] e [Mn(dpm)₃] foram determinadas com base na reacção representada por:



Os β -dicetonatos de manganês(III) sofrem hidrólise ácida e simultaneamente o Mn(III) é reduzido a Mn(II) na presença de FeCl_2 ¹⁰¹. Para assegurar a redução quantitativa, adicionou-se ao solvente, mistura (V/V) de 75% p-dioxano/25% HCl 4.2 M, um excesso de FeCl_2 . Assim, em cada série de determinações usou-se como solvente, uma mistura de 95 cm³ da referida solução de dioxano/HCl e 5 cm³ de uma solução de FeCl_2 0.1 M. O solvente foi desarejado e saturado de azoto, tendo-se ainda procedido ao desarejamento das diferentes soluções calorimétricas, antes da adição de cada uma das espécies envolvidas na reacção em estudo.

O ciclo termoquímico utilizado está representado no Esquema 6.5, tendo-se usado como base de estequiometria 2.5×10^{-4} mol de complexo.

Para o cálculo das entalpias das reacções foi utilizada a expressão:

$$\Delta H_r = 3\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - 28.94\Delta H_4 - \Delta H_5 - \Delta H_6 - 3\Delta H_7 \quad (6.8')$$

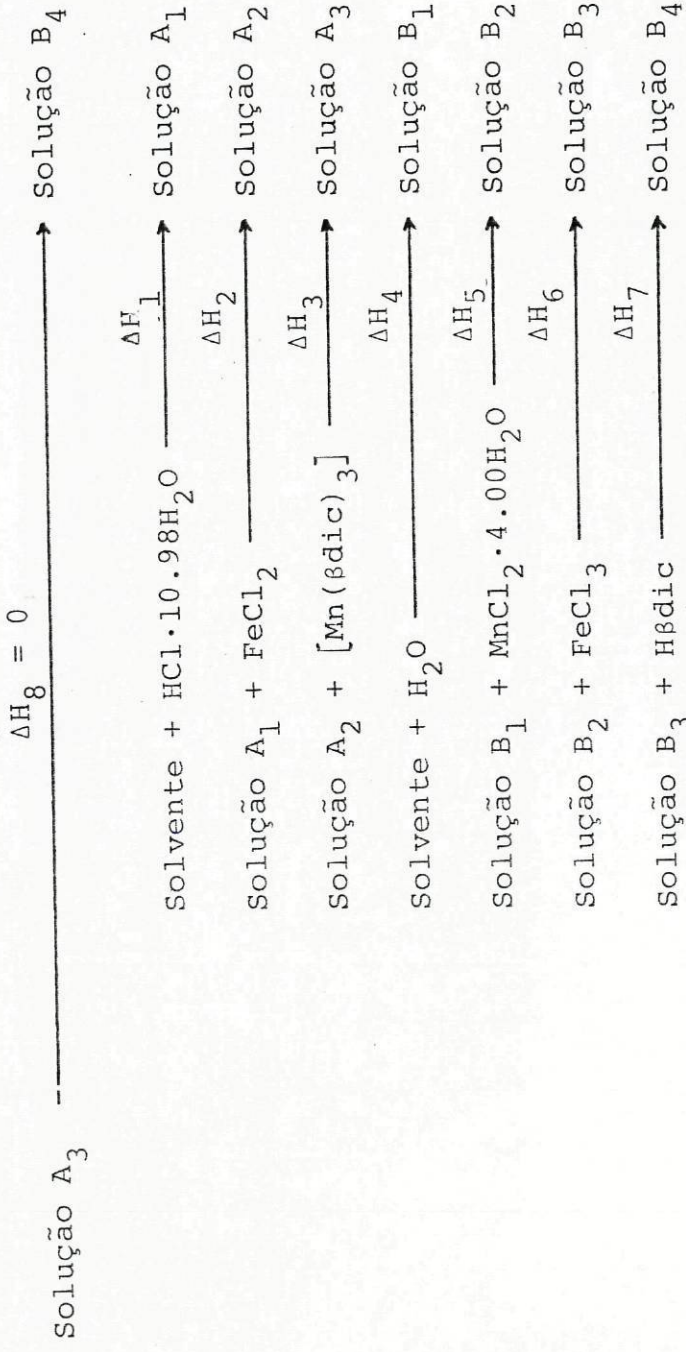
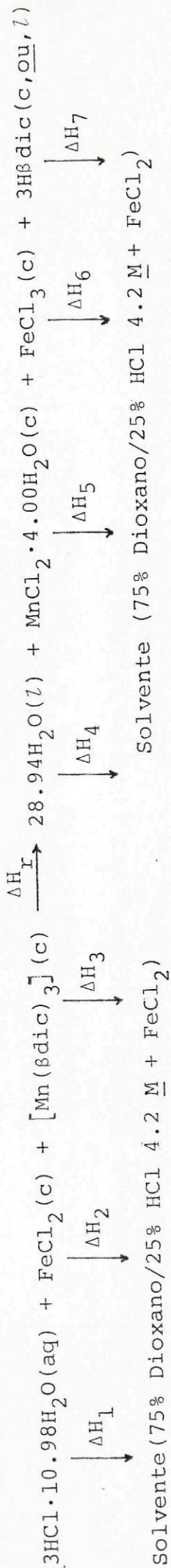
onde ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_4 , ΔH_5 e ΔH_6 tomam, respectivamente, os valores das Tabelas 6.27, 6.28, 6.30, 6.31 e 6.32. Para $\text{H}\beta\text{dic}=\text{Hbzac}$, ΔH_3 e ΔH_6 tomam, respectivamente, os valores das Tabelas 6.29 e 6.33, para $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Hdpm}$, os valores das Tabelas 6.34 e 6.35.

Os valores de cada um destes parâmetros, que são o resultado de, pelo menos, 5 determinações independentes conduzem a:

$$\Delta H_r, [\text{Mn}(\text{bzac})_3] = -76.9 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r, [\text{Mn}(\text{dpm})_3] = -17.0 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Atendendo à equação (6.4), as entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos, a 298.15 K, foram calculadas através da expressão:



(Hbdic = Hbzac, Hdpm)

$$\Delta\text{H}_r = 3\Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 + \Delta\text{H}_3 - 28.94\Delta\text{H}_4 - \Delta\text{H}_5 - \Delta\text{H}_6 - 3\Delta\text{H}_7 + \Delta\text{H}_8$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_f^\circ \{ [\text{Mn}(\beta\text{dic})_3], \text{c} \} = & - \Delta H_r - 3\Delta H_f^\circ (\text{HCl em } 10.98\text{H}_2\text{O, aq}) - \\
 & - \Delta H_f^\circ (\text{FeCl}_2, \text{c}) + \Delta H_f^\circ (\text{FeCl}_3, \text{c}) + \\
 & + \Delta H_f^\circ (\text{MnCl}_2 \cdot 4.00\text{H}_2\text{O, c}) + 3\Delta H_f^\circ (\text{H}\beta\text{dic, c, ou, l}) - \\
 & - 4\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O, l}) \quad (6.9')
 \end{aligned}$$

usando para ΔH_r os valores anteriormente mencionados e para os restantes parâmetros os valores tabelados no parágrafo 6.3, tendo-se obtido:

$$\Delta H_f^\circ \{ [\text{Mn}(\text{bzac})_3], \text{c} \} = -1044.8 \pm 8.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ \{ [\text{Mn}(\text{dpm})_3], \text{c} \} = -1862 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

TABELA 6.27

Entalpia de dissolução de $\text{HCl} \cdot 10.98\text{H}_2\text{O}$ no solvente
(Dioxano/HCl + FeCl_2)

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.20622	8.8027	3.0076	6169.5	-21.080
0.19544	8.3425	2.8448	6184.1	-21.087
0.16364	6.9851	2.3715	6174.4	-20.963
0.17283	7.3744	2.5120	6100.9	-20.774
0.20828	8.8906	3.0321	6179.5	-21.075

Valor médio: $\Delta H_1 = -21.00 \pm 0.12 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.28

Entalpia de dissolução de FeCl_2 na solução A_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.03733	2.9451	2.9358	6174.8	-61.553
0.02139	1.6875	1.7091	6181.9	-62.610
0.03762	2.9680	3.0758	6170.1	-63.944
0.02910	2.2958	2.3764	6174.8	-63.915
0.03799	2.9972	3.0425	6178.8	-62.723

Valor médio: $\Delta H_2 = -62.95 \pm 0.90 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.29

Entalpia de dissolução de $[\text{Mn}(\text{bzac})_3]$ na solução A_2

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.25815	4.7940	6.5651	6125.0	+8.388
0.14968	2.7797	3.6301	6219.4	+8.122
0.12481	2.3178	3.3276	6124.9	+8.793
0.15955	2.9629	4.0705	5999.8	+8.242
0.12337	2.2911	3.1322	6067.6	+8.295

Valor médio: $\Delta H_3 = +8.37 \pm 0.23 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.30

Entalpia de dissolução de H_2O no solvente,
(Dioxano/ $\text{HCl} + \text{FeCl}_2$)

m/g	$10^3 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.15596	8.6571	1.2726	6222.7	-0.9147
0.13902	7.7168	1.1477	6125.7	-0.9111
0.12259	6.8048	1.0016	6173.4	-0.9087
0.12586	6.9863	1.0328	6163.2	-0.9111
0.15883	8.8164	1.3063	6192.9	-0.9176

Valor médio: $\Delta H_4 = -0.913 \pm 0.003 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.31

Entalpia de dissolução de $\text{MnCl}_2 \cdot 4.00\text{H}_2\text{O}$ na solução B_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.05305	2.6806	6.1097	6184.7	-14.096
0.04621	2.3350	5.2158	6226.2	-13.908
0.04822	2.4365	5.3278	6197.4	-13.551
0.04610	2.3294	5.3896	6188.5	-14.319
0.04775	2.4128	5.6262	6188.8	-14.431

Valor médio: $\Delta H_5 = -14.06 \pm 0.31 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.32

Entalpia de dissolução de FeCl_3 na solução B_2

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.04851	2.9906	3.9703	6198.2	-82.285
0.04340	2.6756	3.5119	6192.4	-81.279
0.03794	2.3390	3.0961	6250.8	-82.741
0.03921	2.4173	3.2133	6159.6	-81.878
0.04941	3.0461	4.0462	6190.8	-82.233

Valor médio: $\Delta H_6 = -82.08 \pm 0.49 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.33

Entalpia de dissolução de Hbzac na solução B_3

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.14601	9.0024	3.9645	6184.4	+27.235
0.13020	8.0276	3.5659	6162.9	+27.375
0.11347	6.9961	3.1054	6157.9	+27.334
0.11757	7.2489	3.2053	6156.6	+27.223
0.14796	9.1227	4.0211	6182.8	+27.253

Valor médio: $\Delta H_7 = +27.28 \pm 0.06 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.34

Entalpia de dissolução de $[\text{Mn}(\text{dpm})_3]$ na solução A_2

m/mg	$10^4 n/\text{mol}$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.15871	2.6244	8.8534	6156.8	+20.770
0.17489	2.8919	9.5922	6177.5	+20.490
0.17581	2.9071	9.4399	6194.9	+20.116
0.14597	2.4137	7.7757	6161.6	+19.849
0.14826	2.4516	7.9274	6172.7	+19.960

Valor médio: $\Delta H_3 = +20.22 \pm 0.36 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.35

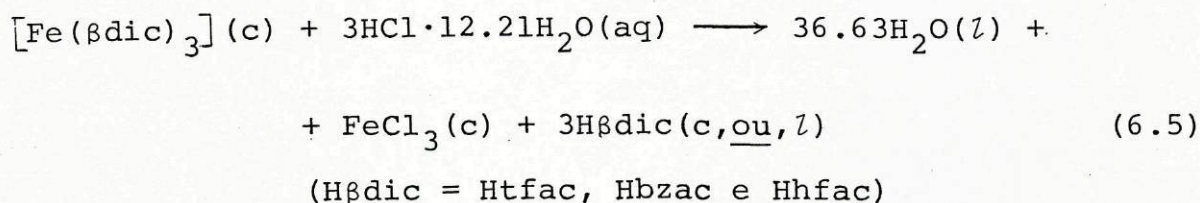
Entalpia de dissolução de Hdpm na solução B_3

m/mg	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.12990	7.0490	1.3020	6162.0	+11.382
0.13074	7.2574	1.3242	6121.3	+11.169
0.16840	9.1382	1.6499	6185.3	+11.168
0.14356	7.7903	1.4324	6176.0	+11.356
0.14292	7.7556	1.4224	6144.6	+11.270

Valor médio: $\Delta H_7 = +11.27 \pm 0.09 \text{ kJ mol}^{-1}$

6.7 - TERMOQUÍMICA DE SOLUÇÃO DOS β -DICETONATOS DE FERRO(III)

As entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos $[\text{Fe}(\text{tfac})_3]$, $[\text{Fe}(\text{bzac})_3]$ e $[\text{Fe}(\text{hfac})_3]$ foram determinadas com base na reacção representada por:



O diagrama termoquímico utilizado está representado no Esquema 6.6. Utilizou-se como solvente uma mistura (V/V) de 75% p-dioxano/ 25% HCl 4.2 M e como base de estequiometria 2.5×10^{-4} mol de complexo.

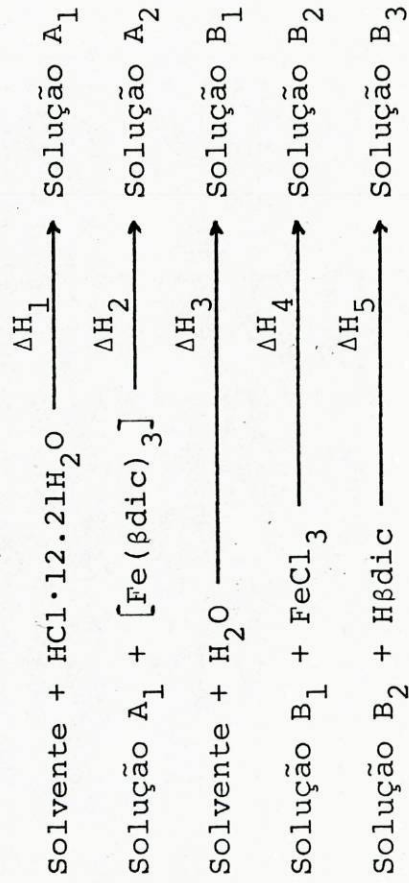
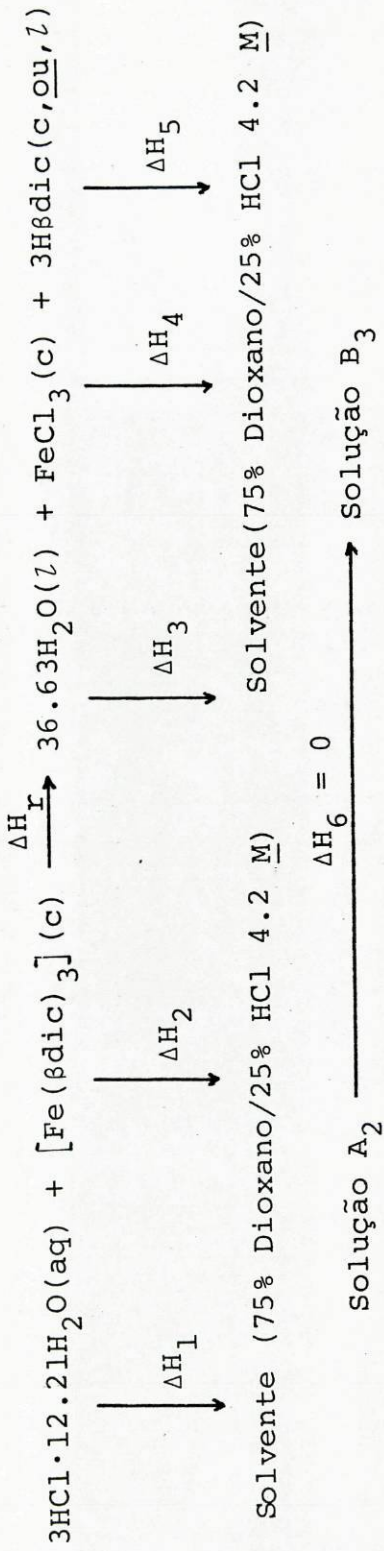
O cálculo das entalpias das reacções foi efectuado através da expressão:

$$\Delta H_r = 3\Delta H_1 + \Delta H_2 - 36.63\Delta H_3 - \Delta H_4 - 3\Delta H_5 \quad (6.10')$$

onde ΔH_1 , ΔH_3 e ΔH_4 tomam, respectivamente, os valores das Tabelas 6.36, 6.38 e 6.39; ΔH_2 e ΔH_5 tomam, respectivamente, os valores das Tabelas 6.37 e 6.40 para $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Htfac}$, das Tabelas 6.41 e 6.42 para $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Hbzac}$ e das Tabelas 6.43 e 6.44 para $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Hhfac}$.

Os valores de cada um destes parâmetros, que são o resultado de, pelo menos, 5 determinações independentes conduzem a:

ESQUEMA 6.6



(H β dic = Htfac, Hbzac e Hhfac)

$$\Delta\text{H}_r = 3\Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 - 36.63\Delta\text{H}_3 - \Delta\text{H}_4 - 3\Delta\text{H}_5 + \Delta\text{H}_6$$

$$\Delta H_r, [\text{Fe}(\text{tfac})_3] = +154.44 \pm 0.92 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r, [\text{Fe}(\text{bzac})_3] = +67.2 \pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r, [\text{Fe}(\text{hfac})_3] = +180.3 \pm 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Atendendo à reacção descrita por (6.5), as entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos, a 298.15 K, foram calculadas através da expressão:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ \{ [\text{Fe}(\beta\text{dic})_3], \text{c} \} = & -\Delta H_r - 3\Delta H_f^\circ (\text{HCl em } 12 \cdot 21\text{H}_2\text{O, aq}) + \\ & + \Delta H_f^\circ (\text{FeCl}_3, \text{c}) + 3\Delta H_f^\circ (\text{H}\beta\text{dic}, \text{c, ou, l}) \quad (6.11') \end{aligned}$$

usando para ΔH_r os valores anteriormente mencionados e, para os restantes parâmetros, os valores tabelados no parágrafo 6.3, tendo-se obtido:

$$\Delta H_f^\circ \{ [\text{Fe}(\text{tfac})_3], \text{c} \} = -3220 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ \{ [\text{Fe}(\text{bzac})_3], \text{c} \} = -985.2 \pm 8.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ \{ [\text{Fe}(\text{hfac})_3], \text{c} \} = -5115 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

TABELA 6.36

Entalpia de dissolução de $\text{HCl} \cdot 12.21 \text{ H}_2\text{O}$ no solvente
(Dioxano/HCl)

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.19158	7.4811	2.5119	6341.5	-21.321
0.19265	7.5128	2.4914	6442.2	-21.363
0.19217	7.4941	2.4908	6398.0	-21.265
0.19132	7.4610	2.4801	6442.1	-21.414
0.19188	7.4828	2.4512	6414.3	-21.012
Valor médio: $\Delta H_1 = -21.28 \pm 0.14 \text{ kJ mol}^{-1}$				

TABELA 6.37

Entalpia de dissolução de $[\text{Fe}(\text{tfac})_3]$ na solução A_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.12848	2.4943	10.751	6362.6	+27.423
0.12852	2.4951	10.537	6373.1	+26.916
0.12864	2.4974	10.391	6417.9	+26.702
0.12810	2.4869	10.502	6362.6	+26.869
0.12882	2.5009	10.619	6442.9	+27.358
0.12873	2.5001	10.376	6449.0	+26.765
Valor médio: $\Delta H_2 = +27.01 \pm 0.25 \text{ kJ mol}^{-1}$				

TABELA 6.38

Entalpia de dissolução de H_2O no solvente (Dioxano/HCl)

m/g	$10^3 n/mol$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/kJ mol^{-1}$
0.14996	8.3240	1.2755	6456.9	-0.9894
0.27581	15.310	2.3550	6334.9	-0.9745
0.26722	14.833	2.2853	6420.0	-0.9891
0.26591	14.760	2.2810	6425.5	-0.9930
0.21464	11.914	1.8387	6407.2	-0.9888

Valor médio: $\Delta H_3 = -0.987 \pm 0.006 kJ mol^{-1}$

TABELA 6.39

Entalpia de dissolução de $FeCl_3$ na solução B_1

m/g	$10^4 n/mol$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/kJ mol^{-1}$
0.06757	4.1660	5.4903	6438.7	-84.861
0.06572	4.0516	5.3033	6430.3	-84.169
0.06526	4.0233	5.2904	6440.1	-84.685
0.05252	3.2379	4.2245	6448.8	-84.140
0.04568	2.8162	3.6532	6468.7	-83.912

Valor médio: $\Delta H_4 = -84.35 \pm 0.36 kJ mol^{-1}$

TABELA 6.40

Entalpia de dissolução de Htfac na solução B₂

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ ($\Delta R/R_m$)	ϵ /J	ΔH /kJ mol ⁻¹
0.17144	11.126	4.1082	6356.9	-23.473
0.13121	8.5152	3.1067	6411.4	-23.392
0.11014	7.1478	2.6259	6427.3	-23.626
0.16555	10.744	3.9795	6480.3	-24.003
0.15456	10.031	3.6703	6410.7	-23.457

Valor médio: $\Delta H_5 = -23.59 \pm 0.22$ kJ mol⁻¹

TABELA 6.41

Entalpia de dissolução de [Fe(bzac)₃] na solução A₁

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ ($\Delta R/R_m$)	ϵ /J	ΔH /kJ mol ⁻¹
0.06762	1.2536	1.6533	6626.7	+87.394
0.06766	1.2544	1.6709	6537.6	+87.085
0.06757	1.2527	1.7202	6500.9	+89.268
0.06771	1.2553	1.7406	6460.2	+89.579
0.06751	1.2516	1.6865	6536.2	+88.074

Valor médio: $\Delta H_2 = +88.28 \pm 0.99$ kJ mol⁻¹

TABELA 6.42

Entalpia de dissolução de Hbzac na solução B₂

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.09574	5.9030	2.3954	6447.1	+26.163
0.14260	8.7922	3.5457	6395.3	+25.791
0.12860	7.9290	3.1670	6500.7	+25.965
0.15105	9.3132	3.7395	6448.3	+25.891
0.15454	9.5284	3.8221	6423.5	+25.767

Valor médio: ΔH₅ = +25.92±0.14 kJ mol⁻¹

TABELA 6.43

Entalpia de dissolução de [Fe(hfac)₃] na solução A₁

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.16560	2.4461	3.5515	6466.5	-93.889
0.16873	2.4923	3.6532	6487.7	-95.095
0.16905	2.4970	3.6439	6487.7	-94.675
0.16909	2.4976	3.6076	6482.7	-93.637
0.16929	2.5006	3.6398	6499.3	-94.602

Valor médio: ΔH₂ = -94.38±0.54 kJ mol⁻¹

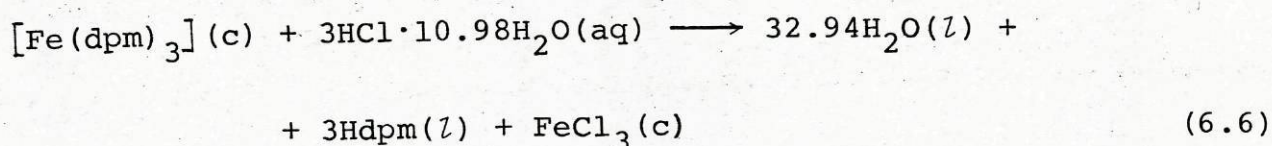
TABELA 6.44

Entalpia de dissolução de Hhfac na solução B₂

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.14229	6.8389	7.7481	6454.1	-73.122
0.26037	12.514	14.139	6454.3	-72.922
0.25354	12.186	13.744	6430.6	-72.530
0.25286	12.153	13.679	6437.1	-72.672
0.20355	9.7832	11.011	6409.7	-72.138

Valor médio: ΔH₅ = -72.68 ± 0.34 kJ mol⁻¹

Determinou-se ainda a entalpia de formação padrão de [Fe(dpm)₃] com base na reacção representada por:

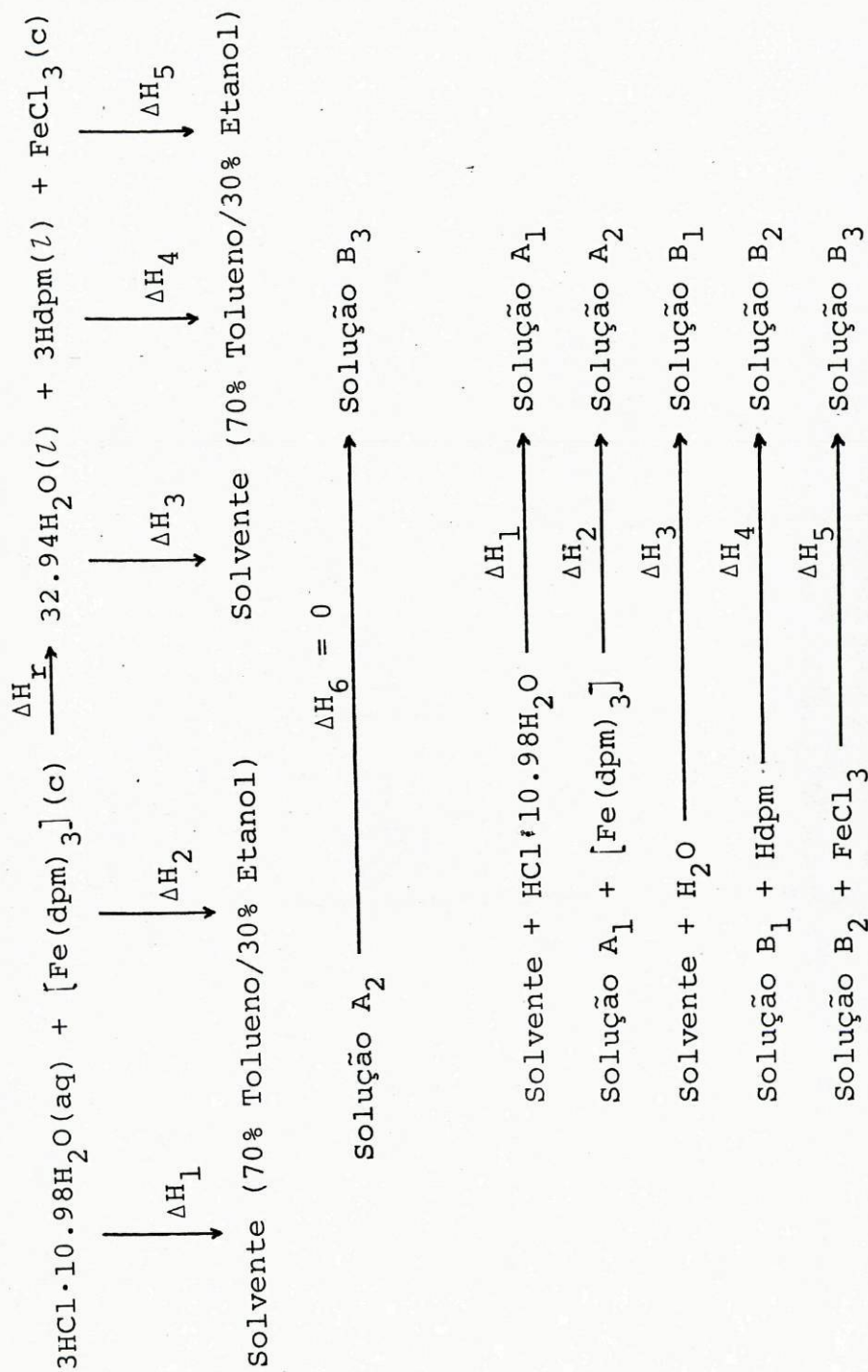


O diagrama termoquímico utilizado está representado no Esquema 6.7. Utilizou-se como solvente uma mistura (V/V) de 70% tolueno/30% etanol, solvente este também utilizado no estudo de dois dos β-dicetonatos de crômio(III) (ver parágrafo 6.4). Tomou-se como base de estequiometria 2.5 × 10⁻⁴ mol de complexo.

A entalpia da reacção em estudo, foi calculada a partir da expressão:

$$\Delta H_r = 3\Delta H_1 + \Delta H_2 - 32.94\Delta H_3 - 3\Delta H_4 - \Delta H_5 \qquad (6.12')$$

ESQUEMA 6.7



$$\Delta\text{H}_\text{r} = 3\Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 - 32.94\Delta\text{H}_3 - 3\Delta\text{H}_4 - \Delta\text{H}_5$$

onde ΔH_1 toma o valor da Tabela 6.9, anteriormente determinado no estudo de $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$, dado que estes dois complexos foram estudados sucessivamente. Os valores dos restantes parâmetros, que são o resultado de, pelo menos, 5 determinações independentes, encontram-se registados nas Tabelas 6.45 a 6.48 e conduzem a:

$$\Delta H_r, [\text{Fe}(\text{dpm})_3] = +135.6 \pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Atendendo à equação (6.6) a entalpia de formação padrão do complexo cristalino, a 298.15 K, foi calculada através da expressão:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ \{ [\text{Fe}(\text{dpm})_3], c \} = & - \Delta H_r - 3\Delta H_f^\circ (\text{HCl em } 10.98\text{H}_2\text{O}, \text{aq}) + \\ & + \Delta H_f^\circ (\text{FeCl}_3, c) + 3\Delta H_f^\circ (\text{Hdpm}, l) \end{aligned} \quad (6.13')$$

usando o valor de ΔH_r anteriormente registado, e os valores dos restantes parâmetros registados no parágrafo 6.3, obteve-se:

$$\Delta H_f^\circ \{ [\text{Fe}(\text{dpm})_3], c \} = -1813 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

TABELA 6.45

Entalpia de dissolução de $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$ na solução A_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.15248	2.5052	4.7559	4782.7	+90.796
0.15244	2.5045	4.8367	4788.5	+92.475
0.15210	2.4989	4.7593	4803.9	+91.491
0.15214	2.4996	4.8132	4791.7	+92.269
0.15281	2.5106	4.7038	4791.7	+91.820

Valor médio: $\Delta H_2 = +91.77 \pm 0.60 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.46

Entalpia de dissolução de H_2O no solvente (Tolueno/Etanol)

m/g	$10^3 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.18999	10.546	1.7686	4797.2	+0.8045
0.16025	8.8952	1.5162	4784.5	+0.8156
0.18593	10.321	1.7578	4764.9	+0.8116
0.15407	8.5522	1.4700	4763.8	+0.8188
0.16314	9.0556	1.5597	4776.5	+0.8227

Valor médio: $\Delta H_3 = +0.815 \pm 0.006 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.47

Entalpia de dissolução de Hdpm na solução B₁'

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ⁴ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.15002	8.1409	5.0604	4794.4	+2.980
0.17348	9.4139	5.6728	4801.5	+2.893
0.14415	7.8223	4.8167	4725.5	+2.910
0.15078	8.1821	5.1272	4780.4	+2.996
0.19079	10.353	6.2415	4811.8	+2.901
0.12577	6.8249	4.2741	4766.4	+2.985

Valor médio: ΔH₄ = +2.94±0.04 kJ mol⁻¹

TABELA 6.48

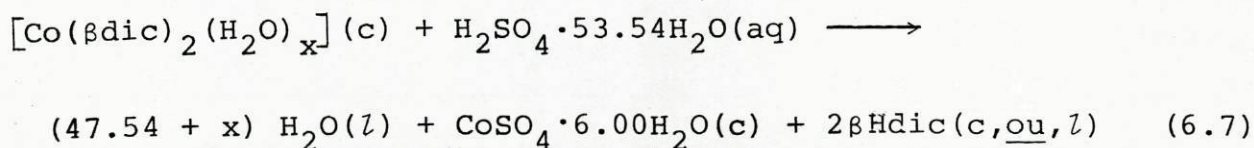
Entalpia de dissolução de FeCl₃ na solução B₂

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.05199	3.2052	8.6044	4847.8	-130.14
0.04382	2.7015	7.5300	4766.3	-132.85
0.05079	3.1312	8.4911	4792.6	-129.96
0.04204	2.5918	6.9842	4778.9	-128.78
0.05583	3.4419	9.5168	4783.9	-132.27
0.03677	2.2669	6.1978	4776.0	-130.58

Valor médio: ΔH₅ = -130.8±1.2 kJ mol⁻¹

6.8 - TERMOQUÍMICA DE SOLUÇÃO DOS β -DICETONATOS DE COBALTO(II)

As entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos $[\text{Co}(\text{tfac})_2]$, $[\text{Co}(\text{bzac})_2]$ e $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram determinadas com base na reacção representada por:



sendo $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Htfac}$, Hbzac para $x = 0$ e $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Hhfac}$ para $x = 2$.

O diagrama termoquímico utilizado está representado no Esquema 6.8. Utilizou-se como solvente calorimétrico uma mistura (V/V) de 75% p-dioxano/25% HCl 4.2 M, tomando-se como base de estequiometria 2.5×10^{-4} mol de complexo.

As entalpias das reacções em estudo foram calculadas através da expressão:

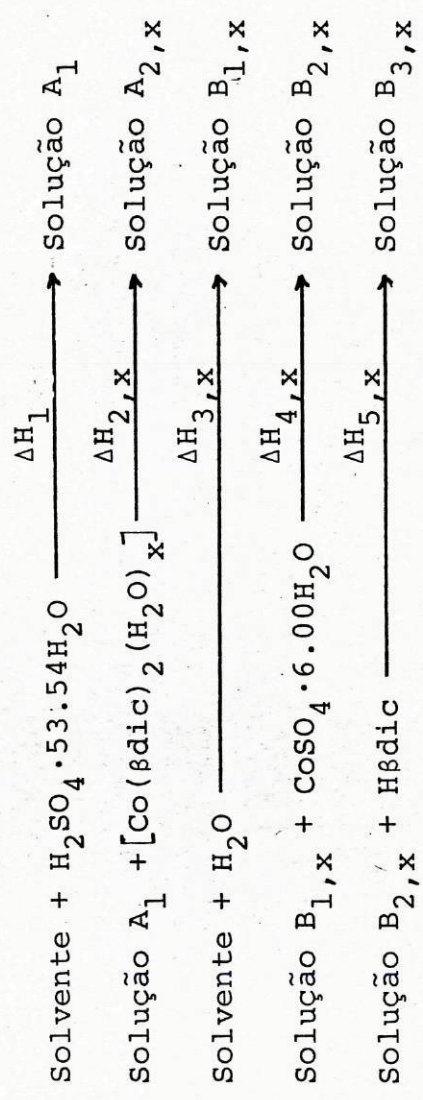
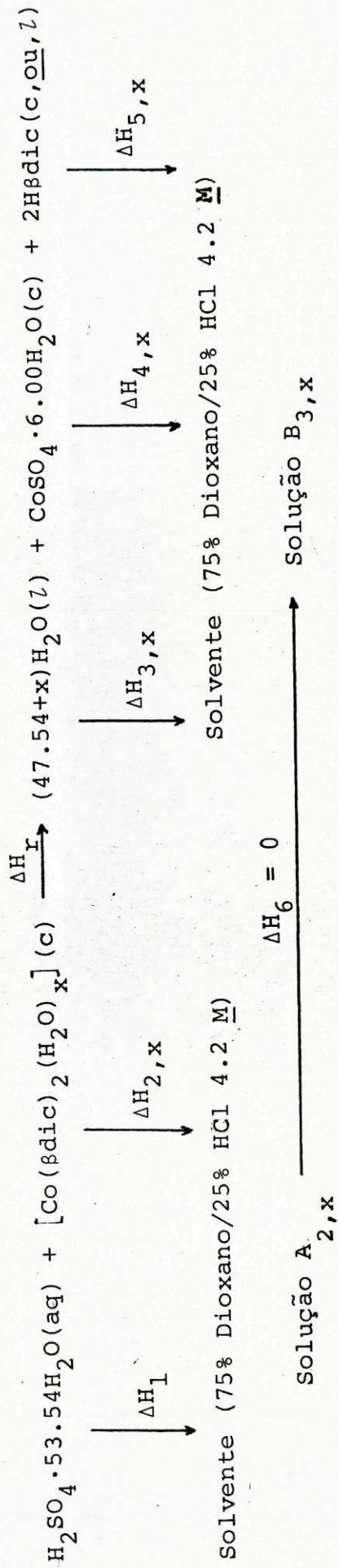
$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_{2,x} - (47.54 + x)\Delta H_{3,x} - \Delta H_{4,x} - 2\Delta H_{5,x} \quad (6.14')$$

$$(x = 0, \text{ou}, 2)$$

onde $\Delta H_{2,0}$ e $\Delta H_{5,0}$ tomam, respectivamente, os valores das Tabelas 6.50 e 6.53 para $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Htfac}$ e das Tabelas 6.54 e 6.55 para $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Hbzac}$. Os valores dos restantes parâmetros encontram-se registados nas Tabelas 6.49, 6.51, 6.52 e 6.56 a 6.59.

Convém notar que, pelo facto de o coeficiente estequiométrico de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ referente à reacção de estudo do $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ser diferente, procedeu-se à determinação experimental de todas as entalpias de dissolução dos produtos da reacção. Contudo, o valor médio obtido para $\Delta H_{3,2}$ (ver Tabela 6.57), como resultado de somente duas determinações, está em boa concordância com idêntico valor, anteriormente medido para a mesma reacção, $\Delta H_{3,0}$

ESQUEMA 6.8



Sendo H β dic = H α fac, H β zac para x=0 e H β dic = H α fac para x=2

$$\Delta\text{H}_r = \Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_{2,x} - (47.54+x)\Delta\text{H}_{3,x} - \Delta\text{H}_{4,x} - 2\Delta\text{H}_{5,x} + \Delta\text{H}_6$$

(ver Tabela 6.51), pelo que se adoptou este último valor.
Assim, obtêm-se:

$$\Delta H_r, [\text{Co}(\text{tfac})_2] = -45.96 \pm 0.84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r, [\text{Co}(\text{bzac})_2] = -119.89 \pm 0.80 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r, [\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2] = +8.4 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Atendendo à equação (6.7), as entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos, a 298.15 K, foram calculadas através da expressão:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ \{ [\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_x], (\text{c}) \} = & -\Delta H_r - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ em } 53.54\text{H}_2\text{O}, \text{aq}) + \\ & + \Delta H_f^\circ(\text{CoSO}_4 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}, \text{c}) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}\delta\text{dic}, \text{c}, \text{ou}, \text{l}) - \\ & - (6 - x)\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \end{aligned} \quad (6.15')$$

onde ΔH_r toma os valores anteriormente registados e os valores dos restantes parâmetros encontram-se tabelados no parágrafo 6.3, tendo-se obtido:

$$\Delta H_f^\circ \{ [\text{Co}(\text{tfac})_2], \text{c} \} = -2138 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ \{ [\text{Co}(\text{bzac})_2], \text{c} \} = -632.1 \pm 6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ \{ [\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2], \text{c} \} = -4009 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

TABELA 6.49

Entalpia de dissolução de $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O}$ no solvente
(Dioxano/HCl)

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.26647	2.5077	2.2810	6362.8	-57.873
0.26599	2.5032	2.2826	6369.1	-58.078
0.26546	2.4982	2.2698	6314.0	-57.367
0.26598	2.5031	2.2982	6359.4	-58.388
0.26513	2.4951	2.2764	6359.4	-58.020
0.26593	2.5026	2.2773	6359.4	-57.868

Valor médio: $\Delta H_1 = -57.93 \pm 0.27 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.50

Entalpia de dissolução de $[\text{Co}(\text{tfac})_2]$ na solução A_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09131	2.5010	1.6976	5897.9	-40.034
0.09158	2.5084	1.6579	6010.9	-39.728
0.09139	2.5032	1.6617	5894.1	-39.128
0.09124	2.4991	1.6606	5921.8	-39.349
0.09155	2.5076	1.6779	5903.1	-39.499

Valor médio: $\Delta H_{2,0} = -39.55 \pm 0.31 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.51

Entalpia de dissolução de H_2O no solvente
(Dioxano/HCl)

m/g	$10^2 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.21274	1.1809	1.8362	6428.8	-0.9996
0.21430	1.1895	1.8291	6534.3	-1.0047
0.21439	1.1900	1.8531	6406.9	-0.9969
0.21422	1.1891	1.8470	6431.2	-0.9989
0.21452	1.1908	1.8552	6375.5	-0.9933

Valor médio: $\Delta H_{3,0} = -0.999 \pm 0.004 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.52

Entalpia de dissolução de $\text{CoSO}_4 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$ na solução $B_{1,0}$

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.06569	2.4969	1.6430	6440.8	+42.383
0.06583	2.5022	1.6036	6398.6	+41.006
0.06524	2.4798	1.4912	6965.6	+41.887
0.06543	2.4870	1.5884	6336.3	+40.467
0.06554	2.4912	1.5873	6401.1	+40.785
0.06576	2.4996	1.5950	6425.3	+41.001

Valor médio: $\Delta H_{4,0} = +41.25 \pm 0.60 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.53

Entalpia de dissolução de Htfac na solução B_{2,0}

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.07726	5.0140	1.8949	5934.0	-22.426
0.07740	5.0231	1.9333	5898.4	-22.702
0.07776	5.0464	1.9204	5898.0	-22.444
0.07687	4.9887	1.9184	5910.8	-22.730
0.07651	4.9653	1.9264	5907.5	-22.919

Valor médio: ΔH_{5,0} = -22.64 ± 0.19 kJ mol⁻¹

TABELA 6.54

Entalpia de dissolução de [Co(bzac)₂] na solução A₁

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.09550	2.5046	6.4161	6438.8	-16.494
0.09526	2.4983	6.4520	6438.5	-16.628
0.09555	2.5059	6.2931	6488.3	-16.294
0.09537	2.5012	6.1388	6453.9	-15.840
0.09507	2.4933	6.3495	6458.7	-16.447

Valor médio: ΔH_{2,0} = -16.34 ± 0.27 kJ mol⁻¹

TABELA 6.55

Entalpia de dissolução de Hbzac na solução B_{2,0}

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.08067	4.9738	2.0061	6411.8	+25.861
0.08107	4.9985	2.0244	6449.5	+26.120
0.08120	5.0065	2.0134	6388.6	+25.692
0.08125	5.0096	2.0188	6433.2	+25.925
0.08118	5.0053	2.0448	6375.6	+26.046

Valor médio: ΔH_{5,0} = +25.93±0.15 kJ mol⁻¹

TABELA 6.56

Entalpia de dissolução de [Co(hfac)₂(H₂O)₂] na solução A₁

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.12758	2.5061	3.3358	6468.0	-86.092
0.12708	2.4963	3.3562	6476.2	-87.069
0.12746	2.5038	3.3244	6478.0	-86.011
0.12700	2.4948	3.2838	6486.7	-85.384
0.12717	2.4981	3.3209	6479.2	-86.133

Valor médio: ΔH_{2,2} = -86.14±0.54 kJ mol⁻¹

TABELA 6.57

Entalpia de dissolução de H_2O no solvente (Dioxano/HCl)

m/g	$10^2 n/mol$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/kJ mol^{-1}$
0.22267	1.2360	1.9550	6301.1	-0.9966
0.22309	1.2383	1.9667	6325.6	-1.0046
Valor médio: $\Delta H_{3,2} = -1.001 kJ mol^{-1}$				

TABELA 6.58

Entalpia de dissolução de $CoSO_4 \cdot 6.00H_2O$ na solução $B_{1,2}$

m/g	$10^4 n/mol$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/kJ mol^{-1}$
0.06567	2.4961	1.5384	6784.5	+41.814
0.06579	2.5007	1.6676	6416.1	+42.787
0.06493	2.4680	1.5897	6517.0	+41.977
0.06557	2.4923	1.5660	6535.1	+41.062
0.06539	2.4855	1.6035	6503.3	+41.956
Valor médio: $\Delta H_{4,2} = +41.92 \pm 0.55 kJ mol^{-1}$				

TABELA 6.59

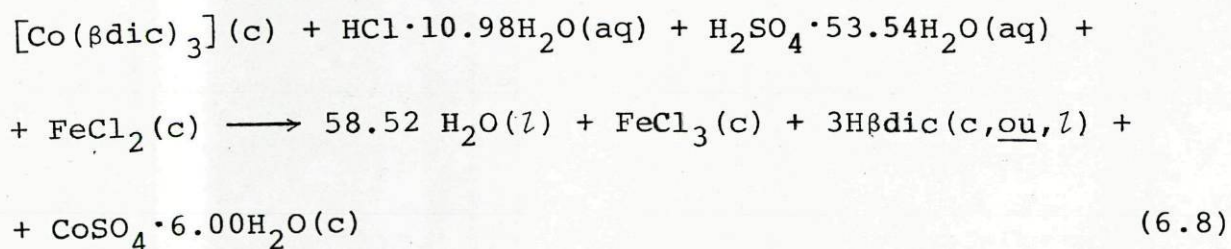
Entalpia de dissolução de Hhfac na solução B_{2,2}

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.10392	4.9947	5.7029	6422.1	-73.327
0.10409	5.0029	5.7254	6437.3	-73.671
0.10310	4.9553	5.6506	6473.7	-73.821
0.10409	5.0029	5.6930	6447.9	-73.374
0.10344	4.9716	5.6131	6460.9	-72.946

Valor médio: ΔH_{5,2} = -72.43±0.30 kJ mol⁻¹

6.9 - TERMOQUÍMICA DE SOLUÇÃO DOS β-DICETONATOS DE COBALTO(III)

As entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos [Co(tfac)₃], [Co(bzac)₃] e [Co(dpm)₃] foram determinadas com base na reacção representada por:



Ao contrário do que sucedia no caso dos β -dicetonatos de manganês(III) (ver parágrafo 6.6), no estudo calorimétrico dos β -dicetonatos de cobalto(III) verificou-se ocorrer a oxidação de Co(II) a Co(III), na presença de FeCl_3 .

Com base nos resultados de testes preliminares de solubilidade, o estudo começou por ser realizado utilizando uma mistura (V/V) de 75% p-dioxano/25% HCl 4.2 M, como solvente calorimétrico. No entanto, veio posteriormente a verificar-se que devido ao facto de os complexos apresentarem a tendência de se depositarem no fundo do vaso reacional, aonde a agitação não é tão eficiente, ficava sempre uma pequena quantidade de complexo por dissolver. Assim procurou-se utilizar uma mistura com maior percentagem de dioxano, o que facilitava a dissolução e, depois de várias experiências preliminares optou-se por uma mistura (V/V) de 90% p-dioxano/10% HCl 3 M.

Contudo, para o caso do $[\text{Co}(\text{dpm})_3]$, verificou-se que mesmo assim, a dissolução não era completa, pelo que se reduziu a massa de complexo utilizada em cada experiência.

Refira-se ainda que para assegurar a oxidação quantitativa de Co(II) a Co(III) adicionou-se ao solvente um excesso de FeCl_3 . Assim, em cada série de experiências, usou-se como solvente, uma mistura de 100 cm^3 da referida solução de dioxano/HCl e 1 cm^3 de uma solução de FeCl_3 0.1 M.

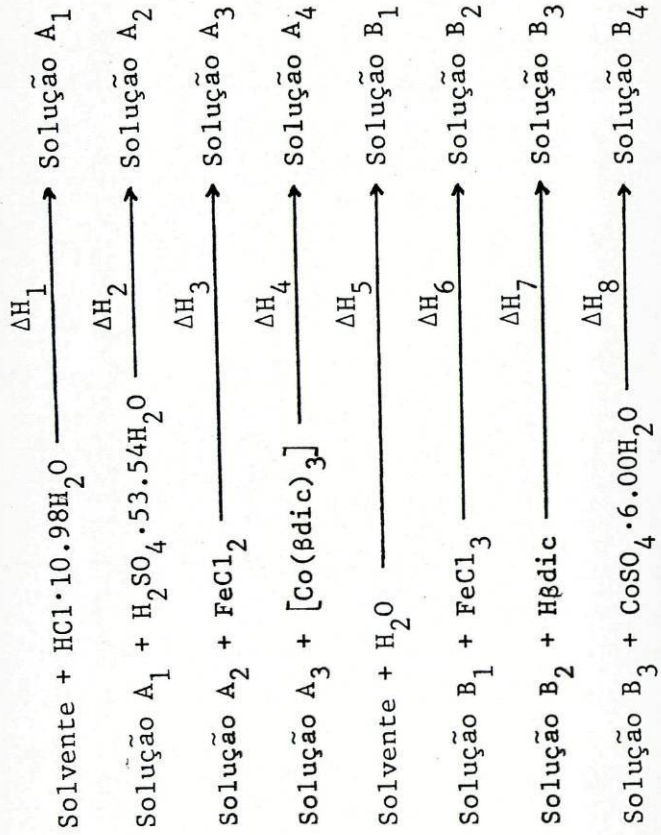
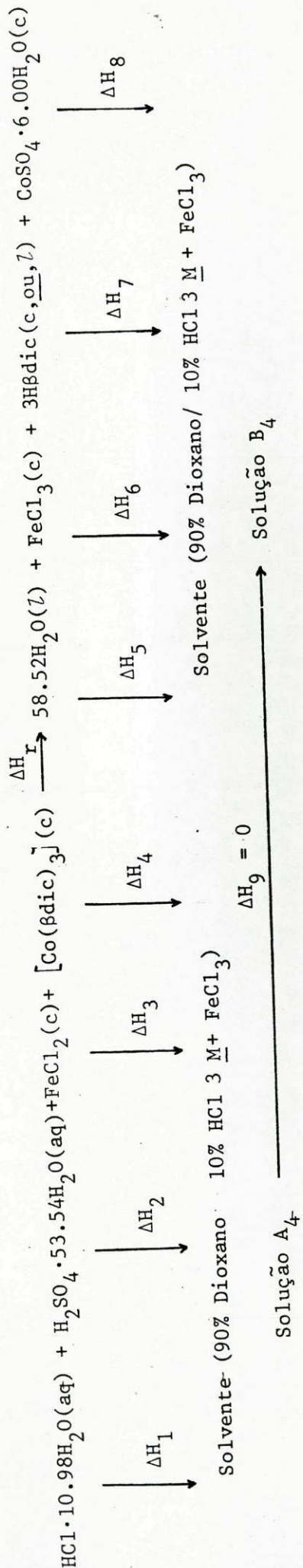
O diagrama termoquímico usado está representado no Esquema 6.9, tendo-se usado como base de estequiometria 2.5×10^{-4} mol dos complexos $[\text{Co}(\text{tfac})_3]$ e $[\text{Co}(\text{bzac})_3]$ e, pelas razões já apontadas 1.25×10^{-4} mol do complexo $[\text{Co}(\text{dpm})_3]$.

A expressão

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - 58.52\Delta H_5 - \Delta H_6 - 3\Delta H_7 - \Delta H_8 \quad (6.16')$$

foi utilizada para o cálculo das entalpias das reacções em estudo, onde ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 , ΔH_5 e ΔH_6 tomam, respectivamente, os valores das Tabelas 6.60 a 6.62, 6.64, 6.65 e 6.67; ΔH_4 e ΔH_7 tomam, respectivamente os valores das Tabelas 6.63 e 6.66 para $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Htfac}$, das Tabelas 6.68 e 6.69 para $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Hbzac}$ e das

ESQUEMA 6.9



Hβdic = Htfac, Hbzac e Hdpm

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - 58.52\Delta H_5 - \Delta H_6 - 3\Delta H_7 - \Delta H_8 + \Delta H_9$$

Tabelas 6.74 e 6.77 para $H_{\beta dic} = H_{dpm}$.

Note-se que pelo facto de no estudo do $[\text{Co}(\text{dpm})_3]$ se ter utilizado uma base de estequiometria diferente, procedeu-se à determinação experimental de todas as entalpias de dissolução para este complexo. No entanto os valores médios obtidos para ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 , ΔH_5 , ΔH_6 e ΔH_8 , como resultado de somente duas determinações e registados nas Tabelas 6.71 a 6.73, 6.75, 6.76 e 6.78 estão em boa concordância com idênticos valores, anteriormente determinados para as mesmas reacções (ver Tabelas 6.60 a 6.62, 6.64, 6.65 e 6.67), pelo que se adoptaram estes últimos valores.

Os valores destes parâmetros, que são o resultado de, pelo menos 5 determinações independentes, conduzem a:

$$\Delta H_r, [\text{Co}(\text{tfac})_3] = +60.2 \pm 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r, [\text{Co}(\text{bzac})_3] = -105.8 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r, [\text{Co}(\text{dpm})_3] = -32.3 \pm 1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Atendendo à equação (6.8), as entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos, a 298.15 K, são calculadas através da expressão:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ \{ [\text{Co}(\beta \text{dic})_3], c \} = & - \Delta H_r - \Delta H_f^\circ (\text{HCl em } 10.98\text{H}_2\text{O}, \text{aq}) - \\ & - \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ em } 53.54\text{H}_2\text{O}, \text{aq}) - \Delta H_f^\circ (\text{FeCl}_2, c) + \\ & + \Delta H_f^\circ (\text{FeCl}_3, c) + 3\Delta H_f^\circ (\text{H}\beta \text{dic}, c, \text{ou}, l) + \\ & + 6\Delta H_f^\circ (\text{CoSO}_4 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}, c) - 6\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, l) \quad (6.17') \end{aligned}$$

onde ΔH_r toma os valores anteriormente registados e os valores

dos restantes parâmetros são os tabelados no parágrafo 6.3, tendo-se obtido:

$$\Delta H_f^0 \{ [\text{Co}(\text{tfac})_3], c \} = -3191 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 \{ [\text{Co}(\text{bzac})_3], c \} = -877.1 \pm 8.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^0 \{ [\text{Co}(\text{dpm})_3], c \} = -1708 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

TABELA 6.60

Entalpia de dissolução de $\text{HCl} \cdot 10.98\text{H}_2\text{O}$ no solvente
(Dioxano/ $\text{HCl} + \text{FeCl}_3$)

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.05772	2.4638	10.101	5380.1	-22.058
0.05841	2.4933	10.124	5395.3	-21.907
0.05962	2.5449	10.327	5426.5	-22.020
0.05804	2.4775	9.9694	5386.5	-21.675
0.05798	2.4749	9.9983	5405.2	-21.836

Valor médio: $\Delta H_1 = -21.90 \pm 0.14 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.61

Entalpia de dissolução de $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O}$ na solução A_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.26191	2.4648	1.4183	5414.2	-31.155
0.26540	2.4976	1.4299	5414.1	-30.995
0.26969	2.5380	1.4631	5439.3	-31.356
0.26027	2.4493	1.4071	5415.8	-31.112
0.26347	2.4795	1.4193	5422.7	-31.040

Valor médio: $\Delta H_2 = -31.13 \pm 0.12 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.62

Entalpia de dissolução de FeCl_2 na solução A_2

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.03127	2.4670	3.3817	5415.4	-73.135
0.03213	2.5348	3.4255	5429.4	-73.372
0.03132	2.4709	3.2824	5443.4	-72.310
0.03212	2.5341	3.3521	5455.8	-72.170
0.03068	2.4204	3.2131	5459.8	-72.477

Valor médio: $\Delta H_3 = -72.69 \pm 0.47 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.63

Entalpia de dissolução de $[\text{Co}(\text{tfac})_3]$ na solução A_3

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.12771	2.4646	1.1083	5430.4	+24.420
0.13098	2.5277	1.1025	5439.2	+23.724
0.12658	2.4428	1.1046	5420.0	+24.508
0.12772	2.4648	1.1119	5433.5	+24.511
0.12847	2.4793	1.1078	5447.8	+24.344

Valor médio: $\Delta H_4 = +24.30 \pm 0.30 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.64

Entalpia de dissolução de H_2O no solvente
(Dioxano/HCl + FeCl_3)

m/g	$10^2 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.26085	1.4479	1.3966	5424.5	-0.5232
0.27703	1.5377	1.4837	5427.3	-0.5236
0.27892	1.5482	1.4956	5414.5	-0.5230
0.24379	1.3532	1.3096	5428.7	-0.5254
0.28881	1.6031	1.5567	5433.5	-0.5276

Valor médio: $\Delta H_5 = -0.524 \pm 0.002 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.65

Entalpia de dissolução de FeCl_3 na solução B_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.04023	2.4802	3.9086	5438.4	-85.705
0.04263	2.6281	4.0756	5431.3	-84.227
0.03749	2.3113	3.6221	5439.8	-85.249
0.04056	2.5005	3.8360	5449.2	-83.594
0.04300	2.6510	4.1685	5436.0	-85.479
0.04453	2.7453	4.2115	5446.6	-83.557

Valor médio: $\Delta H_6 = -84.64 \pm 0.79 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.66

Entalpia de dissolução de Htfac na solução B_2

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.11564	7.5047	3.6182	5444.8	-26.251
0.12174	7.9006	3.7799	5419.2	-25.927
0.12300	7.9824	3.7770	5448.0	-25.778
0.12719	8.2545	3.9619	5441.8	-26.119
0.12340	8.0083	3.8513	5437.1	-26.146

Valor médio: $\Delta H_7 = -26.04 \pm 0.17 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.67

Entalpia de dissolução de $\text{CoSO}_4 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$ na solução B₃

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.06581	2.5015	1.4526	5449.3	+31.644
0.07057	2.6824	1.5772	5424.0	+31.892
0.06943	2.6390	1.5248	5446.0	+31.466
0.07316	2.7808	1.6341	5453.5	+32.047
0.06932	2.6349	1.5457	5456.0	+32.006

Valor médio: $\Delta H_8 = +31.81 \pm 0.22 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.68

Entalpia de dissolução de $[\text{Co}(\text{bzac})_3]$ na solução A₃

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.13100	2.4146	3.9881	5430.5	+8.969
0.12506	2.3051	3.5768	5445.0	+8.449
0.14041	2.5880	4.3724	5426.7	+9.168
0.13459	2.4807	4.0486	5419.9	+8.845
0.12755	2.3510	3.8266	5430.5	+8.839

Valor médio: $\Delta H_4 = +8.85 \pm 0.24 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.69

Entalpia de dissolução de Hbzac na solução B₂

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ ($\Delta R/R_m$)	ϵ/J	$\Delta H/kJ mol^{-1}$
0.12202	7.5233	3.3298	5450.4	+24.123
0.12376	7.6306	3.3527	5459.3	+23.987
0.11661	7.1897	3.1858	5449.8	+24.148
0.11159	6.8802	3.3739	5459.8	+24.288
0.12176	7.5073	3.3249	5450.9	+24.141

Valor médio: $\Delta H_7 = +24.14 \pm 0.10 kJ mol^{-1}$

TABELA 6.70

Entalpia de dissolução de CoSO₄·6.00H₂O na solução B₃

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ³ ($\Delta R/R_m$)	ϵ/J	$\Delta H/kJ mol^{-1}$
0.06654	2.5292	1.4785	5448.7	+31.851
0.06625	2.5182	1.4851	5446.0	+32.117

Valor médio: $\Delta H_8 = +31.98 kJ mol^{-1}$

TABELA 6.71

Entalpia de dissolução de $\text{HCl} \cdot 10.98\text{H}_2\text{O}$ no solvente
(Dioxano/HCl + FeCl_3)

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.02942	1.2558	5.0887	5410.4	-21.921
0.02972	1.2686	5.1332	5410.3	-21.892

Valor médio: $\Delta H_I = -21.91 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.72

Entalpia de dissolução de $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O}$ na solução A_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.13409	1.2619	7.1345	5497.2	-31.080
0.13192	1.2415	7.0644	5453.0	-31.029

Valor médio: $\Delta H_2 = -31.06 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.73

Entalpia de dissolução de FeCl_2 na solução A_2

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.01591	1.2552	1.6724	5429.4	-72.339
0.01570	1.2386	1.6544	5419.4	-72.387
Valor médio: $\Delta H_3 = -72.36 \text{ kJ mol}^{-1}$				

TABELA 6.74

Entalpia de dissolução de $[\text{Co}(\text{dpm})_3]$ na solução A_3

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.07574	1.2442	6.7948	5404.2	+29.513
0.07639	1.2549	6.9226	5425.6	+29.931
0.07562	1.2422	6.6561	5467.7	+29.297
0.06869	1.1284	6.0971	5432.5	+29.354
0.07289	1.1974	6.5578	5432.5	+29.753
Valor médio: $\Delta H_4 = +29.57 \pm 0.24 \text{ kJ mol}^{-1}$				

TABELA 6.75

Entalpia de dissolução de H_2O no solvente
(Dioxano/HCl + $FeCl_3$)

m/g	$10^3 n/mol$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/kJ mol^{-1}$
0.12010	6.6665	6.4677	5441.6	-0.5279
0.14177	7.8694	7.6295	5411.6	-0.5247
Valor médio: $\Delta H_5 = -0.526 kJ mol^{-1}$				

TABELA 6.76

Entalpia de dissolução de $FeCl_3$ na solução B_1

m/g	$10^4 n/mol$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/kJ mol^{-1}$
0.02178	1.3427	2.0896	5412.1	-84.158
0.02183	1.3465	2.0823	5455.6	-84.368
Valor médio: $\Delta H_6 = -84.26 kJ mol^{-1}$				

TABELA 6.77

Entalpia de dissolução de Hdpm na solução B₂

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ⁴ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.07453	4.0444	4.9170	5377.4	+6.538
0.07420	4.0265	4.9881	5351.5	+6.630
0.06494	3.5240	4.3888	5295.6	+6.595
0.06265	3.3997	4.1227	5365.9	+6.507
0.07714	4.1860	5.0328	5367.0	+6.453

Valor médio: ΔH₇ = +6.54±0.06 kJ mol⁻¹

TABELA 6.78

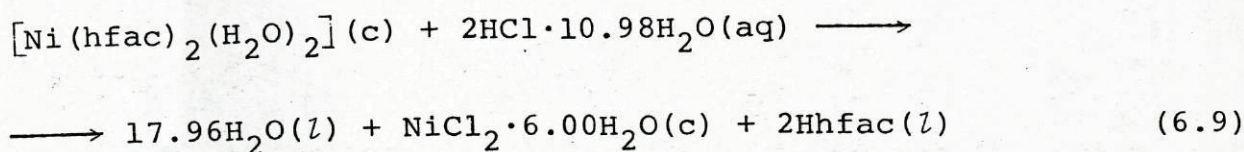
Entalpia de dissolução de CoSO₄·6.00H₂O na solução B₃

m/g	10 ⁴ n/mol	10 ⁴ (ΔR/R _m)	ε/J	ΔH/kJ mol ⁻¹
0.02846	1.0818	6.2903	5446.0	+31.667
0.03485	1.3247	7.8581	5431.6	+32.221
0.03420	1.2999	7.4762	5431.6	+31.238

Valor médio: ΔH₈ = +31.71 kJ mol⁻¹

6.10 - TERMOQUÍMICA DE SOLUÇÃO DOS β -DICETONATOS DE NÍQUEL(II)

A entalpia de formação padrão do complexo cristalino $[\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi determinada com base na reacção representada por:



O diagrama termoquímico usado está representado no Esquema 6.10. Utilizou-se como solvente uma mistura (V/V) de 75% p-dioxano/ 25% HCl 4.2 M, tomando-se como base de estequiometria 2.5×10^{-4} mol de complexo.

A expressão

$$\Delta H_r = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 - 17.96\Delta H_3 - \Delta H_4 - 2\Delta H_5 \quad (6.18')$$

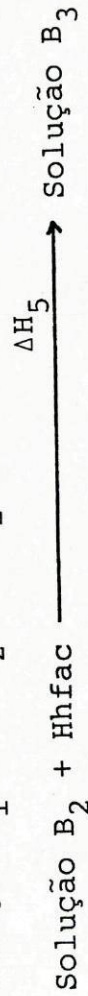
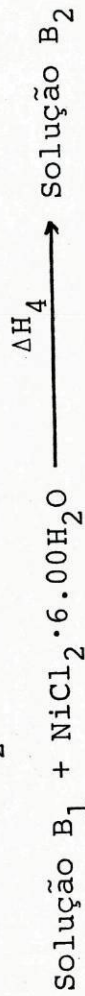
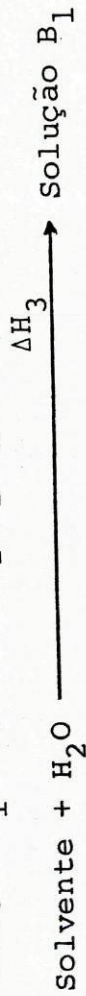
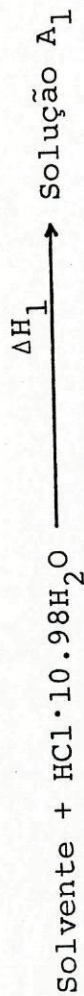
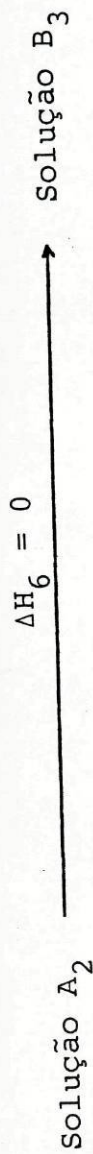
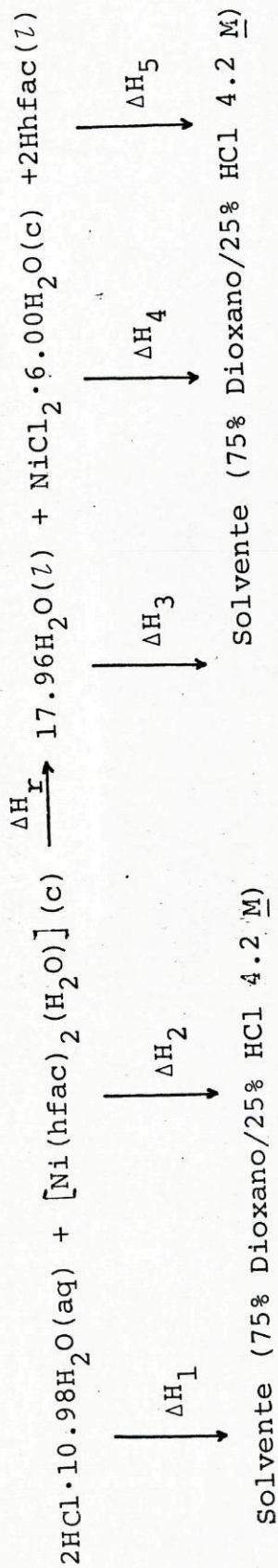
foi utilizada para cálculo da entalpia da reacção em estudo. Os valores de cada um destes parâmetros encontram-se nas Tabelas 6.79 a 6.83 e, são o resultado de, pelo menos, 5 determinações independentes.

Obtem-se

$$\Delta H_r = +18.67 \pm 0.87 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Atendendo à equação (6.9), a entalpia de formação padrão do complexo cristalino, a 298.15 K, foi calculada através da expressão:

ESQUEMA 6.10



$$\Delta\text{H}_r = 2\Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 - 17.96\Delta\text{H}_3 - \Delta\text{H}_4 - 2\Delta\text{H}_5 + \Delta\text{H}_6$$

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ \{ [\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2], \text{c} \} = & -\Delta H_r - 2\Delta H_f^\circ(\text{HCl} \cdot 10.98\text{H}_2\text{O}, \text{aq}) + \\ & + \Delta H_f^\circ(\text{NiCl}_2 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}, \text{c}) + 2\Delta H_f^\circ(\text{Hhfac}, \text{l}) - \\ & - 4\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \end{aligned} \quad (6.19')$$

onde ΔH_r toma o valor anteriormente registado e os valores dos restantes parâmetros são os tabelados no parágrafo 6.3, tendo-se obtido:

$$\Delta H_f^\circ \{ [\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2], \text{c} \} = -4003 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

TABELA 6.79

Entalpia de dissolução de $\text{HCl} \cdot 10.98 \text{ H}_2\text{O}$ no solvente
(Dioxano/HCl)

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.11733	5.0083	1.7519	5924.7	-20.724
0.11726	5.0053	1.7520	5913.8	-20.699
0.11725	5.0049	1.7428	5908.3	-20.573
0.11743	5.0126	1.7588	5888.7	-20.663
0.11722	5.0036	1.7524	5918.3	-20.727
Valor médio: $\Delta H_1 = -20.68 \pm 0.06 \text{ kJ mol}^{-1}$				

TABELA 6.80

Entalpia de dissolução de $[\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ na solução A_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.12726	2.5010	4.3374	5926.7	-102.79
0.12747	2.5051	4.3677	5927.0	-103.34
0.12730	2.5017	4.3153	5922.2	-102.15
0.12737	2.5031	4.3142	5928.2	-102.18
0.12716	2.4990	4.3082	5929.5	-102.22

Valor médio: $\Delta H_2 = -102.5 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.81

Entalpia de dissolução de H_2O no solvente (Dioxano/HCl)

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.08090	4.4906	7.3932	5884.7	-0.9688
0.08095	4.4934	7.4066	5887.3	-0.9704
0.08148	4.5228	7.3847	5890.5	-0.9618
0.08119	4.5067	7.4997	5904.8	-0.9826
0.08130	4.5128	7.4084	5892.3	-0.9673

Valor médio: $\Delta H_3 = -0.970 \pm 0.007 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.82

Entalpia de dissolução de $\text{NiCl}_2 \cdot 6.00\text{H}_2\text{O}$ na solução B_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^5 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.05936	2.4972	6.0644	5915.2	+1.437
0.05952	2.5039	6.8222	5825.3	+1.587
0.05945	2.5010	4.8157	5941.3	+1.144
0.05897	2.4808	5.4844	6233.4	+1.378
0.06030	2.5367	5.9749	5879.4	+1.385

Valor médio: $\Delta H_4 = +1.39 \pm 0.14 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.83

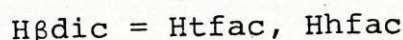
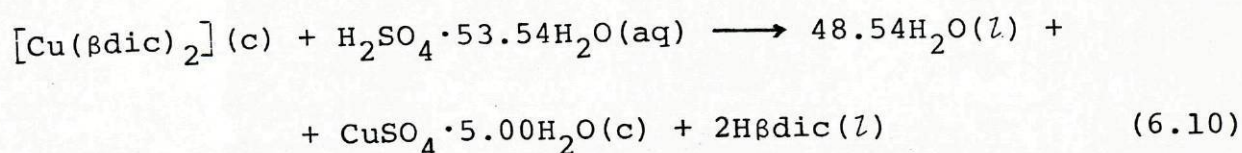
Entalpia de dissolução de Hhfac na solução B_2

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.10389	4.9933	6.1994	5946.7	-73.832
0.10451	5.0231	6.2091	5929.5	-73.296
0.10523	5.0577	6.2260	5916.0	-72.826
0.10443	5.0192	6.1753	5933.1	-72.997
0.10448	5.0216	6.2137	5923.2	-73.294

Valor médio: $\Delta H_5 = -73.25 \pm 0.34 \text{ kJ mol}^{-1}$

6.11 - TERMOQUÍMICA DE SOLUÇÃO DOS β -DICETONATOS DE COBRE(II)

As entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos $[\text{Cu}(\text{tfac})_2]$ e $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ foram determinadas com base na reacção representada por:



O diagrama termoquímico usado está representado no Esquema 6.11. Utilizou-se como solvente uma mistura (V/V) de 75% p-dioxano/25% HCl 4.2 M e como base de estequiometria 2.5×10^{-4} mol de complexo.

A expressão

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 - 48.54\Delta H_3 - \Delta H_4 - 2\Delta H_5 \quad (6.20')$$

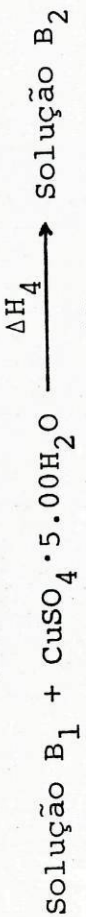
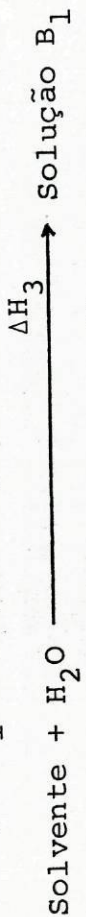
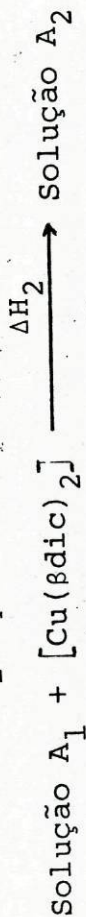
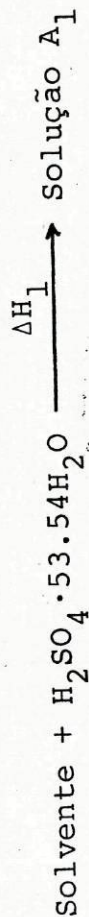
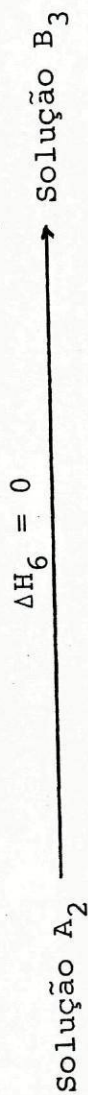
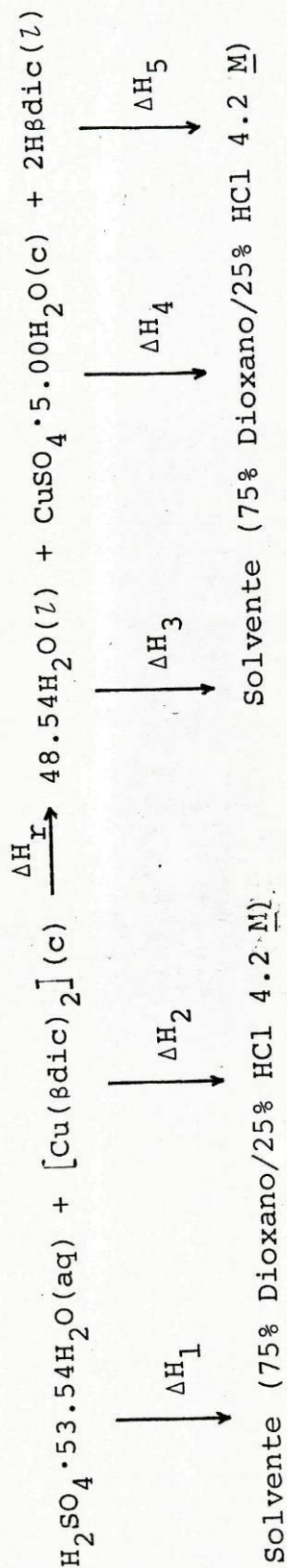
foi utilizada para o cálculo das entalpias das reacções em estudo, onde ΔH_1 , ΔH_3 e ΔH_4 tomam, respectivamente, os valores das Tabelas 6.84, 6.86 e 6.87; ΔH_2 e ΔH_5 tomam, respectivamente, os valores das Tabelas 6.85 e 6.88 para $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Htfac}$ e os valores das Tabelas 6.89 e 6.90 para $\text{H}\beta\text{dic} = \text{Hhfac}$.

Os valores de cada um destes parâmetros são o resultado de, pelo menos, 5 determinações independentes e conduzem a:

$$\Delta H_r, [\text{Cu}(\text{tfac})_2] = -1.87 \pm 0.67 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r, [\text{Cu}(\text{hfac})_2] = -0.10 \pm 0.84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ESQUEMA 6.11



(Hbdic = Htfac, Hhfac)

$$\Delta H_I = \Delta H_1 + \Delta H_2 - 48.54\Delta H_3 - \Delta H_4 - 2\Delta H_5 + \Delta H_6$$

Atendendo à equação (6.10), as entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos, a 298.15 K, foram calculadas através da expressão:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ \{ [\text{Cu}(\beta\text{dic})_2], \text{c} \} = & - \Delta H_r - \Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ em } 53.54\text{H}_2\text{O}, \text{aq}) + \\ & + \Delta H_f^\circ (\text{CuSO}_4 \cdot 5.00\text{H}_2\text{O}, \text{c}) + 2\Delta H_f^\circ (\text{H}\beta\text{dic}, \text{l}) - \\ & - 5\Delta H_f^\circ (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \end{aligned} \quad (6.21')$$

onde ΔH_r toma os valores anteriormente registados e os valores dos restantes parâmetros encontram-se tabelados no parágrafo 6.3, tendo-se obtido:

$$\Delta H_f^\circ \{ [\text{Cu}(\text{tfac})_2], \text{c} \} = -2063 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ \{ [\text{Cu}(\text{hfac})_2], \text{c} \} = -3311 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

TABELA 6.84

Entalpia de dissolução de $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 53.54\text{H}_2\text{O}$ no solvente (Dioxano/HCl)

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.26548	2.4984	2.0502	6450.9	-52.935
0.26735	2.5160	2.0484	6470.9	-52.683
0.26645	2.5075	2.0576	6501.0	-53.346
0.26491	2.4930	2.0685	6366.5	-52.825
0.26462	2.4903	2.0498	6387.3	-52.575

Valor médio: $\Delta H_1 = -52.87 \pm 0.27 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.85

Entalpia de dissolução de $[\text{Cu}(\text{tfac})_2]$ na solução A_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^4 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.09327	2.5228	1.5709	6700.2	+4.172
0.09211	2.4915	1.6418	6398.7	+4.217
0.09287	2.5120	1.7336	6388.5	+4.409
0.09254	2.5031	1.6833	6494.2	+4.367
0.09211	2.4915	1.7244	6150.8	+4.257

Valor médio: $\Delta H_2 = +4.28 \pm 0.09 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.86

Entalpia de dissolução de H_2O no solvente (Dioxano/HCl)

m/g	$10^2 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.21778	1.2089	1.7661	6449.7	-0.9423
0.21944	1.2181	1.7762	6500.3	-0.9479
0.21851	1.2130	1.7709	6491.1	-0.9477
0.21796	1.2099	1.7586	6491.2	-0.9436
0.21913	1.2164	1.7687	6519.6	-0.9480

Valor médio: $\Delta H_3 = -0.946 \pm 0.002 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.87

Entalpia de dissolução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5.00\text{H}_2\text{O}$ na solução B₁

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.06227	2.4940	1.8239	6458.8	+47.233
0.06276	2.5136	1.8025	6443.0	+46.202
0.06292	2.5200	1.8129	6510.4	+46.834
0.06222	2.4920	1.8215	6357.1	+46.465
0.06301	2.5236	1.8890	6223.9	+46.586

Valor médio: $\Delta H_4 = +46.66 \pm 0.35 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.88

Entalpia de dissolução de Htfac na solução B₂

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.07618	4.9439	1.8376	6439.4	-23.935
0.07886	5.1178	1.9132	6443.7	-24.084
0.07673	4.9796	1.8069	6513.3	-23.634
0.07632	4.9530	1.7962	6478.3	-23.493
0.07788	5.0542	1.8467	6430.6	-23.496

Valor médio: $\Delta H_5 = -23.73 \pm 0.24 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.89

Entalpia de dissolução de $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ na solução A_1

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.10393	2.1759	3.2069	6405.2	-94.403
0.11963	2.5046	3.6875	6393.9	-94.138
0.14262	2.9859	4.3888	6428.1	-94.484
0.11935	2.4987	3.6688	6421.2	-94.281
0.12739	2.6670	3.9238	6414.4	-94.371

Valor médio: $\Delta H_2 = -94.33 \pm 0.12 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 6.90

Entalpia de dissolução de Hhfac na solução B_2

m/g	$10^4 n/\text{mol}$	$10^3 (\Delta R/R_m)$	ϵ/J	$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
0.10486	5.0399	5.7318	6540.5	-74.384
0.10478	5.0360	5.7540	6417.6	-73.326
0.10990	5.2821	6.0869	6402.5	-73.780
0.10603	5.0961	5.8865	6415.6	-74.106
0.10498	5.0456	5.8160	6418.0	-73.979

Valor médio: $\Delta H_5 = -73.95 \pm 0.35 \text{ kJ mol}^{-1}$

CAPÍTULO 7 - MICROCALORÍMETRO CALVET

7. MICROCALORÍMETRO CALVET

7.1 - INTRODUÇÃO

A microcalorimetria, surgiu em 1903, como consequência da necessidade de detecção da actividade de fontes radioactivas; esta detecção foi realizada, no interior de um calorímetro adequado para medir pequenas quantidades de calor libertadas por períodos prolongados.

É contudo, mais tarde, com os trabalhos de A. TIAN, na Faculdade de Ciências de Marselha, que este ramo da calorimetria sofre um dos avanços mais importantes, que marcaram uma nova etapa na evolução da termoquímica experimental. Assim, A. TIAN ²⁷¹, em 1923, constrói um microcalorímetro de condução, com o qual realizou as primeiras medições ²⁷².

O processo a estudar ocorre no interior de uma célula, colocada num banho com grande inércia térmica, separado da célula por um isolante. O banho é mantido a temperatura constante, sendo a diferença de temperatura entre a célula e o banho medida por intermédio de uma termopilha, ligada a um galvanómetro. Todo o aparelho encontrava-se enterrado no solo, pelo que só podia operar a uma temperatura unica (aproximadamente 17°C).

A transformação do aparelho original de A. TIAN num microcalorímetro de células gêmeas, o seu aperfeiçoamento e a extensão da sua utilização, realizada por E. CALVET ²⁷³, a partir de 1948, lançaram as bases da microcalorimetria moderna.

As principais modificações introduzidas por E. CALVET rela-

cionam-se com os seguintes aspectos:

- Uso de células calorimétricas gêmeas; posição simétrica destas no microcalorímetro;
- Utilização de um número elevado de termopares; sua distribuição regular em volta da célula calorimétrica;
- Utilização de termopilhas idênticas ligadas em oposição.

Este novo desenho do calorímetro teve como consequência a necessidade de introdução de grandes modificações nos respectivos circuitos eléctricos, na compensação de efeitos térmicos e na concepção do termostato.

Assim, o microcalorímetro Calvet utiliza duas células calorimétricas gêmeas simetricamente colocadas no bloco metálico termostatizado; cada célula encontra-se envolvida pela respectiva série de termopares, sendo a ligação entre estes feita em oposição. Deste modo quaisquer flutuações térmicas são canceladas, sendo a força electromotriz resultante, unicamente devida ao efeito térmico do processo em estudo.

Outra das características importantes consiste na distribuição regular dos termopares em volta da célula calorimétrica; nestas condições, pode mostrar-se ²⁷⁴ que a força electromotriz debitada pelos termopares é directamente proporcional ao calor propagado, independentemente de flutuações de temperatura dentro da célula, o que evita a necessidade de agitação do conteúdo desta. Assim, a área delimitada pela curva (registo da variação da força electromotriz em função do tempo) será directamente proporcional à quantidade total de calor conduzido da, ou para, a célula.

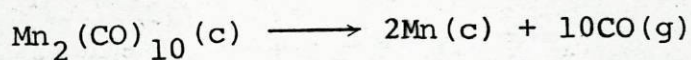
O princípio de fundamento destes calorímetros encontra-se amplamente descrito na literatura ²⁷⁴⁻²⁷⁷.

Refira-se ainda que o microcalorímetro Calvet se encontra hoje comercializado. O microcalorímetro Calvet tem vindo a ser utilizado em estudos de uma grande variedade de processos térmicos lentos, tais como, processos biológicos, de adsorção, de dissolução, de diluição, de gelatinização, mudanças de fase, etc. Tem ainda sido utilizado, como calorímetro de reacção, em medições de entalpias de diferentes reacções: esterificação ²⁷², hidrólise de amidas ²⁷⁸,

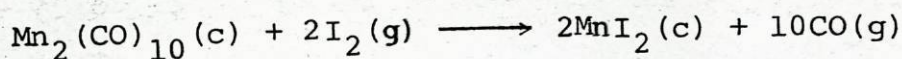
neutralização de ácidos orgânicos ^{279, 280} e aminas ²⁸¹. Recentemente, a microcalorimetria Calvet, por aplicação de uma técnica desenvolvida por SKINNER et al. ^{282, 283}, tem dado uma importante contribuição para o desenvolvimento da termoquímica de compostos organometálicos de metais de transição ^{187, 282-286}, com base em medições de entalpias de decomposição térmica de compostos organometálicos e de entalpias de reacções destes com halogêneos.

Muitos compostos organometálicos decompõem-se a temperaturas elevadas, sendo os produtos de decomposição, em muitos casos, relativamente simples, estáveis e termodinamicamente bem definidos. Assim, por exemplo, mediram-se as entalpias de decomposição de carbonilos de metais de transição ^{187, 283}, tendo sido estudados os dois tipos de reacções (que se exemplificam para o caso do $Mn_2(CO)_{10}$):

(a) - Decomposição térmica



(b) - Decomposição térmica na presença de iodo gasoso



Os resultados da decomposição na presença de iodo têm sido preferidos, uma vez que a possibilidade de adsorção de monóxido de carbono à superfície do metal formado tem conduzido, em alguns casos, a resultados baixos para os valores das entalpias das reacções de decomposição. Mais recentemente, ZAFARANI-MOATTAR ²⁸⁶, realizou estudos de decomposição térmica na presença de bromo gasoso; verifica-se que o bromo apresenta sobre o iodo a vantagem de as reacções poderem ser realizadas a temperaturas mais baixas.

7.2 - DESCRIÇÃO DO CALORÍMETRO

Todas as medições de entalpias de sublimação apresentadas neste trabalho foram realizadas com um microcalorímetro Calvet de altas temperaturas, SETARAM, do tipo de células gêmeas²⁸⁷. Uma vez que se trata de uma versão comercial, não se fará, aqui, uma descrição detalhada.

O microcalorímetro, esquematicamente representado na Figura 7.1, é basicamente, constituído por um grande bloco metálico termostaticado, com duas cavidades idênticas onde encaixam perfeitamente as duas células calorimétricas. Estas são de forma cilíndrica (1.7 cm de diâmetro e 8.5 cm de altura) e construídas em Kanthal.

A parte sensível do calorímetro é um fluxímetro térmico constituído por um número elevado de termopares, ligados em série, cujas soldaduras se encontram alternadamente colocadas nas paredes da célula e no bloco metálico termostaticado (ver Figura 7.2). Assim, cada célula encontra-se envolvida pela respectiva série de termopares; a ligação entre estes é feita em oposição, sendo a força electromotriz resultante fornecida a um amplificador (Setaram Nanovoltmeter NV 724A) e traçada a variação daquela com o tempo com um registador X-t (Rikadenki DBE-2).

O microcalorímetro Calvet de altas temperaturas pode operar a temperatura constante, previamente escolhida na gama 25-1000°C, ou a temperatura variável. Em qualquer dos casos, a temperatura do bloco calorimétrico é regulada e controlada por intermédio de um programador de temperatura Setaram RT 64.

As células de Kanthal contêm no seu interior as células de reacção de pyrex, também de forma cilíndrica, que assentam num disco de platina suportado por um tubo de pyrex (ver Figura 7.3).

As células de reacção prolongam-se, até ao exterior do calorímetro, por um tubo de pyrex fino (cerco de 70 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro) através do qual é introduzida a amostra e efectuadas eventuais ligações a reservatórios de gases, a sistemas de vácuo, etc.

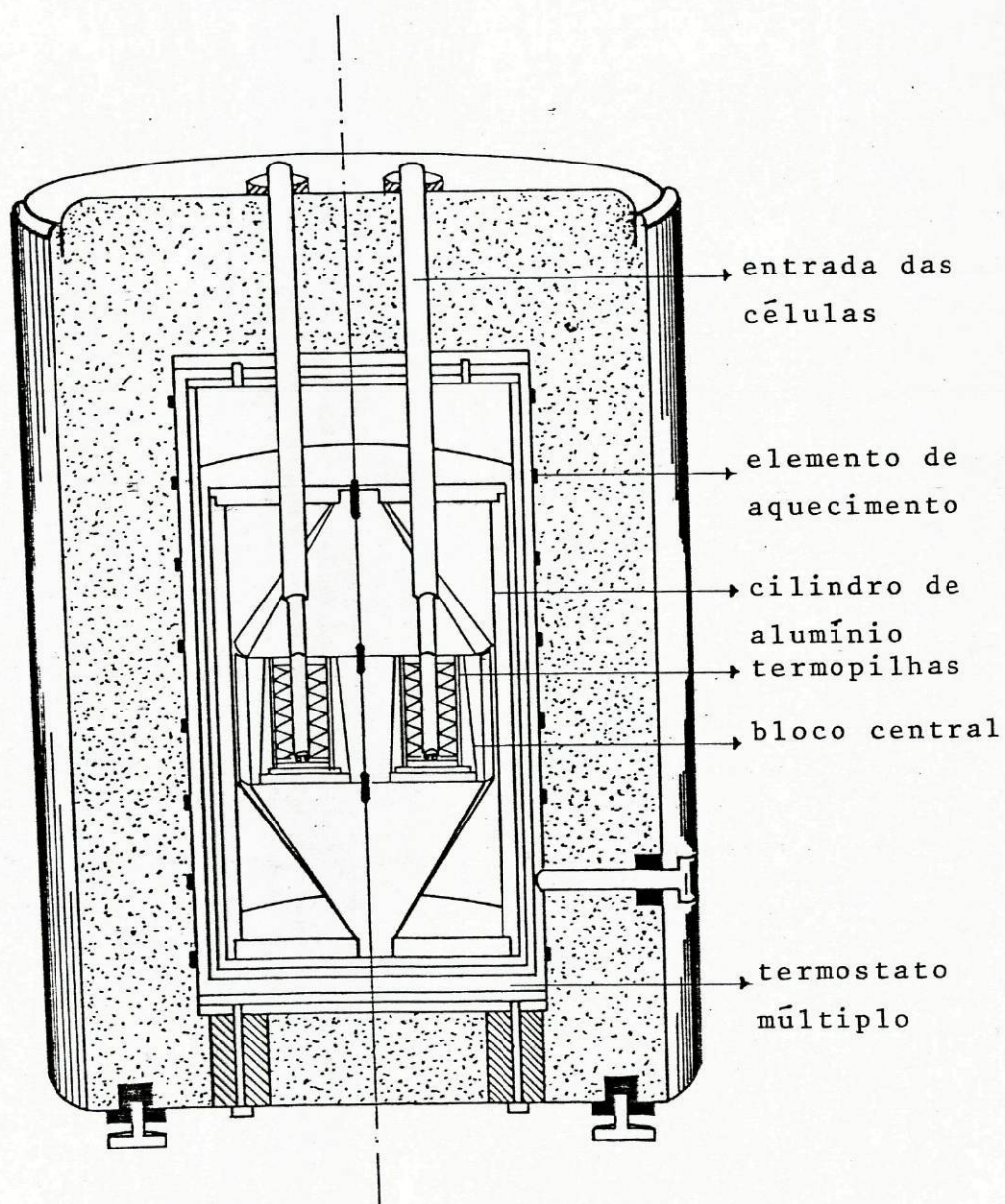


Figura 7.1 < Microcalorímetro Calvet

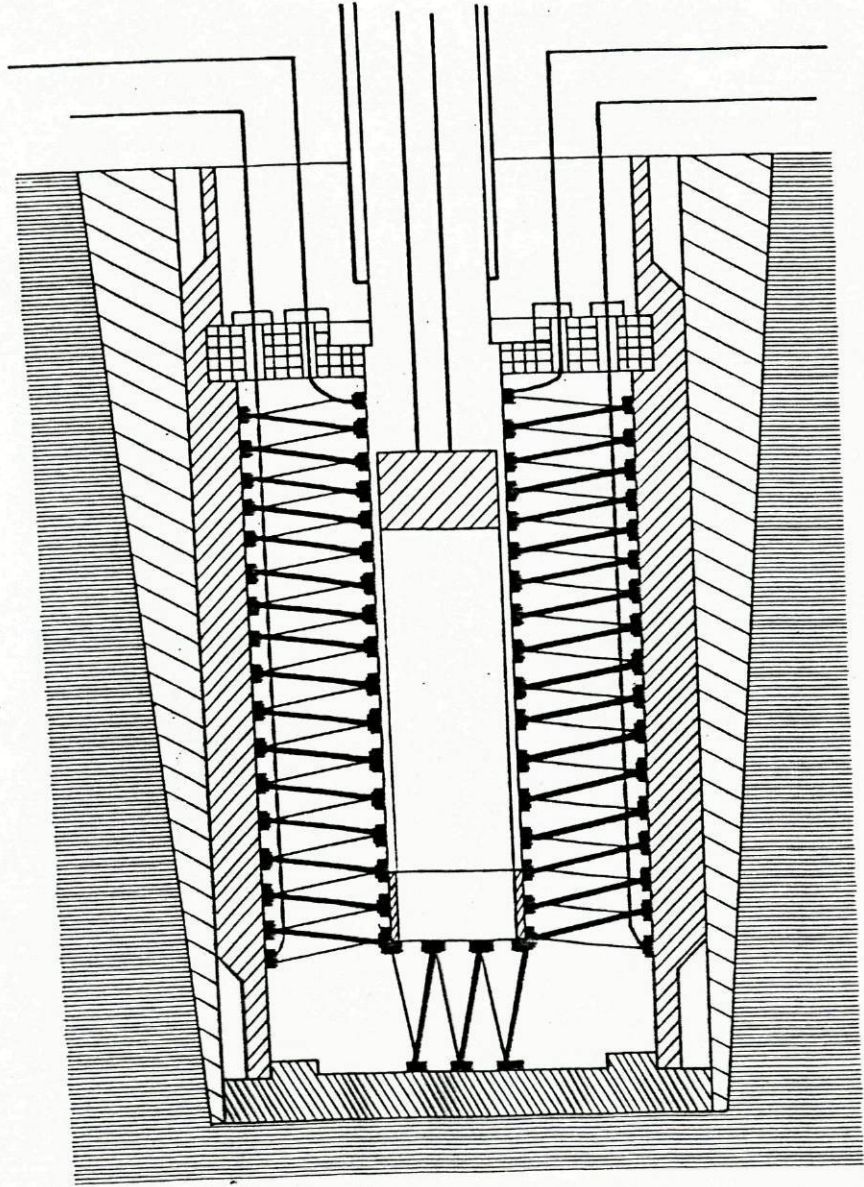


Figura 7,2 - Sistema de termopares

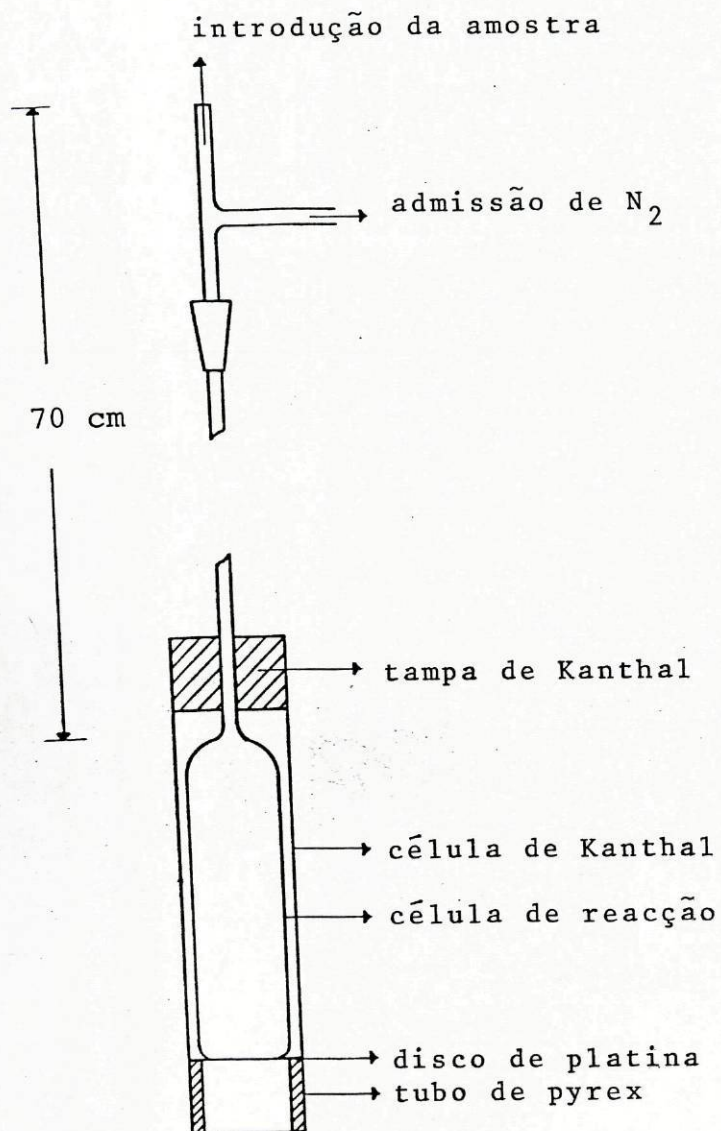


Figura 7.3 - Célula de reacção

7.3 - TÉCNICA EXPERIMENTAL

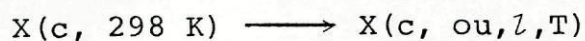
No presente trabalho todas as medições foram realizadas utilizando a técnica de sublimação em vácuo desenvolvida por SKINNER et al. ²⁸⁸, técnica esta que tem sido utilizada na determinação de entalpias de sublimação de alguns compostos orgânicos e organometálicos.

O processo de sublimação é efectuado a uma temperatura superior à ambiente, que é variável de composto para composto e previamente escolhida por optimização das condições experimentais ensaiadas.

As células calorimétricas de pyrex, previamente limpas e secas à chama, sob vácuo, são cheias de azoto e colocadas no calorímetro até que se estabeleça o equilíbrio térmico, podendo manter-se, se necessário, uma corrente de gás inerte através das células.

A amostra (2-5 mg) contida num tubo capilar muito fino (Drummond Microcaps) e à temperatura ambiente t (geralmente $t \approx 25^{\circ}\text{C}$) é deixada cair, através do tubo, na célula calorimétrica correspondente, ao mesmo tempo que um tubo capilar idêntico, mas vazio, é deixado cair na célula de referência.

Esta fase, a que corresponde a 1.^a curva do termograma apresentado na Figura 7.4, refere-se ao processo representado por:



sendo a área A_1 proporcional à energia posta em jogo neste processo.

Uma vez atingido o equilíbrio térmico entre as duas células, estas são ligadas a um sistema de vácuo e evacuadas simultaneamente. Inicia-se o processo de sublimação (ou vaporização), a que corresponde a 2.^a curva do termograma.

A área A_2 é proporcional à energia do processo representado

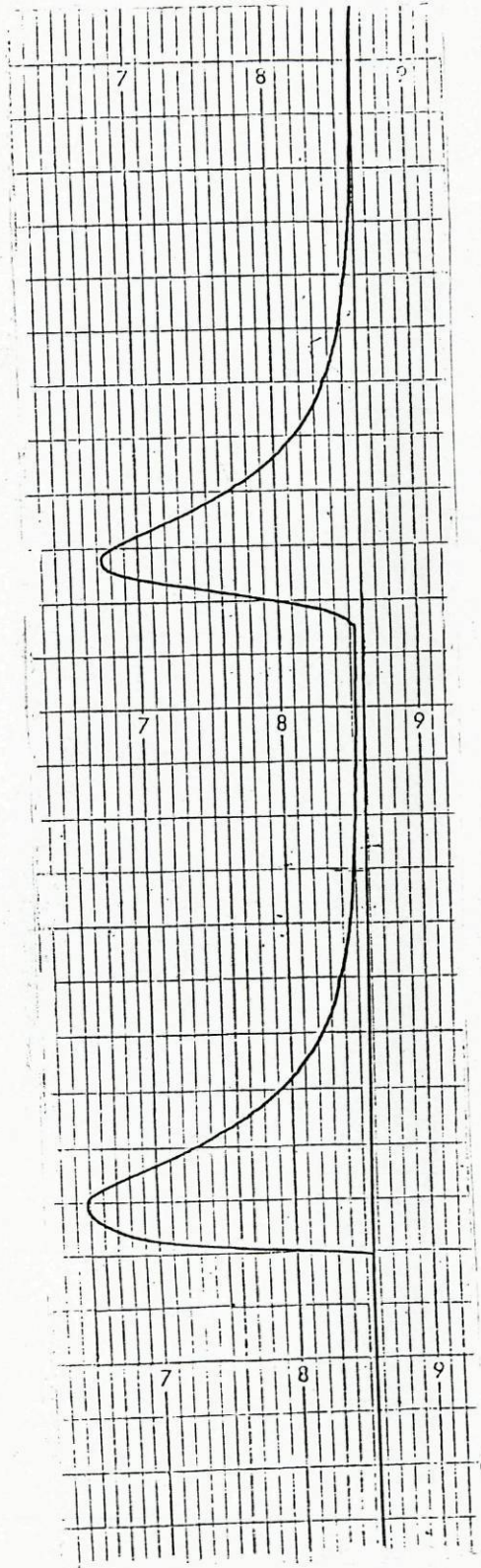
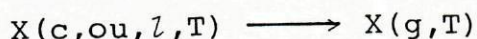


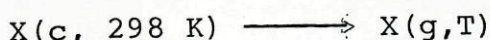
Figura 7.4 - Termograma típico obtido por microcalorimetria Calvet

por:



Assim a área A_2 conduzirá a valores de $\Delta H_{\text{subl}, T}$ ou $\Delta H_{\text{v}, T}$, conforme a temperatura T for maior ou menor que o ponto de fusão da substância em estudo.

A soma das áreas A_1 e A_2 é, então, proporcional à energia do processo global representado por:



No caso de compostos bastante voláteis, verifica-se que o processo de sublimação, muitas vezes, se inicia, embora lentamente, logo após a introdução da amostra, ou seja, antes de evacuada a célula, pelo que os dois processos, referidos anteriormente, não ocorrem independentemente.

Na prática, contudo, é usual, não esperar que se atinja o equilíbrio térmico entre as duas células, procedendo-se à evacuação destas alguns minutos após a introdução da amostra.

Nestas condições, o termograma obtido tem o aspecto apresentado na Figura 7.5, sendo a área delimitada pela curva, proporcional à energia do processo global representado pela equação imediatamente anterior.

Como já se referiu, simultaneamente com o tubo capilar contendo a amostra é deixado cair um tubo idêntico, mas vazio, na célula de referência. Com este procedimento pretende-se compensar os efeitos térmicos resultantes da introdução dos tubos capilares nas células. Além disso, é usual, antes de cada experiência, fazer-se um ensaio a branco, deixando cair simultaneamente, dois tubos capilares, idênticos e vazios, um em cada uma das células. No caso de se verificar qualquer efeito térmico, o valor obtido para a reacção em estudo é então corrigido.

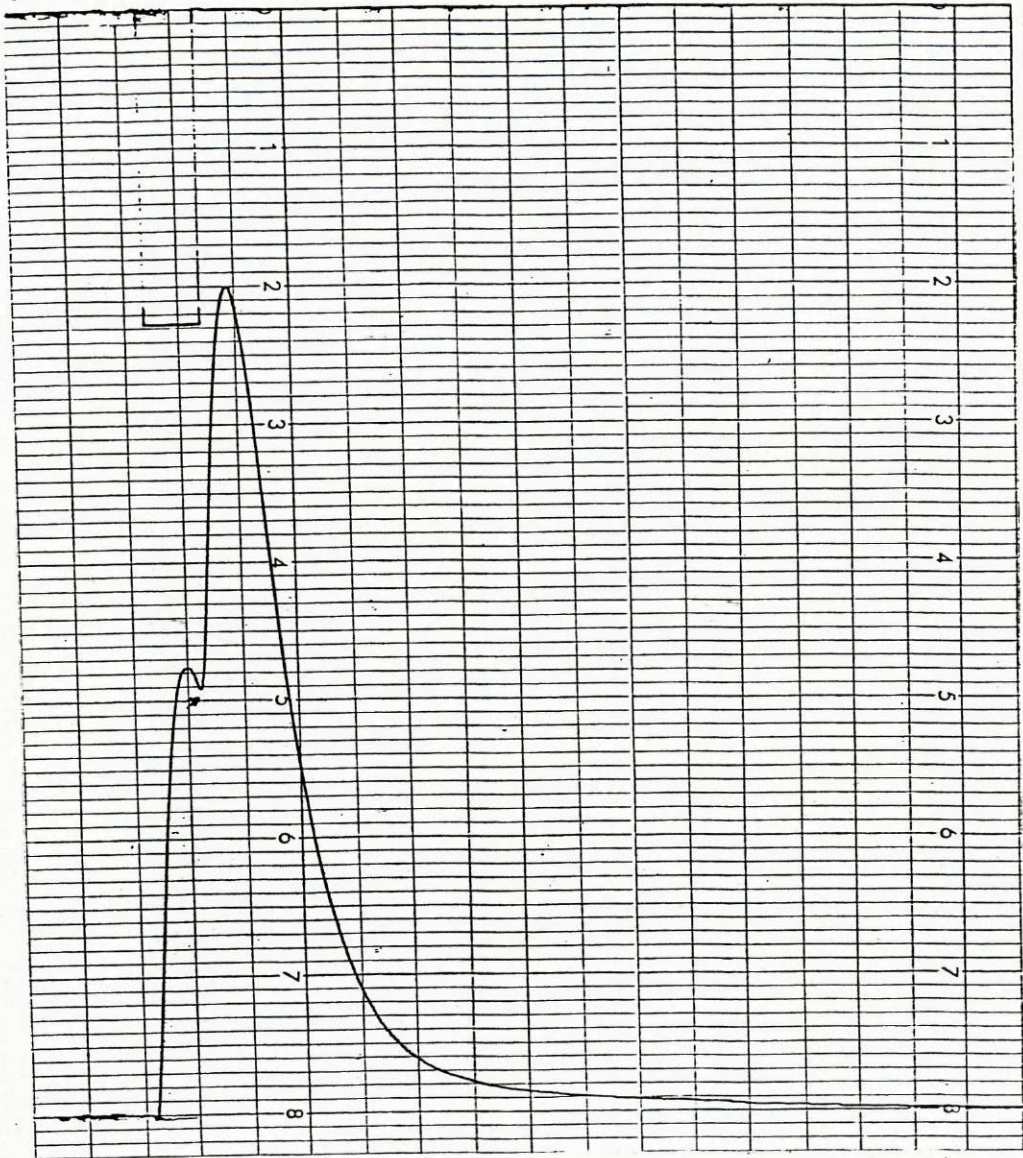


Figura 7.5 - Termograma típico obtido por microcalorimetria Calvet

7.4 - CALIBRAÇÃO DO CALORÍMETRO

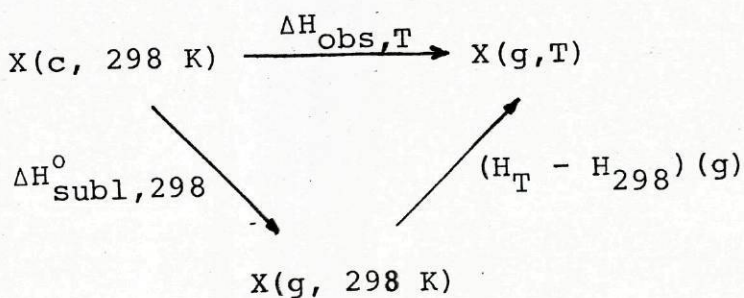
O microcalorímetro Calvet pode ser calibrado electricamente ou efectuando a sublimação de uma substância padrão.

No presente trabalho todas as calibrações foram realizadas com ácido benzóico (BDH Thermochemical Standard), iodo ou naftaleno.

7.5 - MÉTODO DE CÁLCULO

Os valores de $\Delta H_{obs,T}$, referentes ao processo global, são calculados com base no valor da área delimitada pela curva do termograma de calibração.

Pode admitir-se, hipoteticamente, que o processo ocorre segundo o diagrama que a seguir se apresenta:



Os valores de ΔH_{subl}° a 298.15 K, podem então ser calculados através da relação:

$$\Delta H_{subl,298}^{\circ} = \Delta H_{obs,T} - (H_T - H_{298})(g)$$

se se conhecer $(H_T - H_{298})$ para $X(g)$.

Dada a total ausência de valores experimentais das diferenças $(H_T - H_{298})$ para os complexos em estudo desta tese, são as mesmas estimadas com base na relação aditiva²⁸⁸

$$(H_T - H_{298}) [M(\beta\text{dic})_n] \approx (H_T - H_{298}) (M) + n(H_T - H_{298}) (\beta\text{dic})$$

Valores de $(H_T - H_{298}) (\beta\text{dic})$ são obtidos por aplicação de esquemas aditivos a partir de valores compilados, para outros compostos por STULL et al.²⁸⁹, enquanto que os valores para $(H_T - H_{298}) (M)$ são os registados nas tabelas de BARIN e KNACKE²⁹⁰.

CAPÍTULO 8 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS ENTALPIAS DE SUBLIMAÇÃO
PADRÃO DE ALGUNS COMPLEXOS METÁLICOS DE β -DICETONAS

8. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS ENTALPIAS DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO DE ALGUNS COMPLEXOS METÁLICOS DE β -DICETONAS

8.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

As entalpias de sublimação são parâmetros termodinâmicos fundamentais para o estudo termoquímico de complexos metálicos, dado que, apenas em fase gasosa, na ausência de forças intermoleculares, a variação de entalpia pode ser usada como medida da energia de ligação e da estabilidade termodinâmica.

Contudo, como as entalpias de formação padrão são vulgarmente medidas para os compostos nos estados sólido ou líquido, a derivação da entalpia de formação no estado gasoso ideal, $\Delta H_f^0(g)$, requer, para um líquido, o conhecimento da entalpia de vaporização padrão, ΔH_v^0 , e, para um sólido o conhecimento da entalpia de sublimação padrão, ΔH_{subl}^0 .

Vários métodos têm sido utilizados para determinar entalpias de sublimação de complexos metálicos de β -dicetonas, os quais têm conduzido a resultados bastante diferentes para um mesmo composto, como se pode verificar da análise dos valores da literatura registados nas Tabelas 8.1 e 8.2. Esta discordância de resultados deve-se muito provavelmente a erros sistemáticos inerentes a alguns dos métodos experimentais usados, uma vez que alguns desses métodos fornecem resultados experimentais pobres para compostos normalmente usados como padrão, tais como o ácido benzóico. Estão neste caso, os valores obtidos por BERG et al. 147, 300 e JONES et al. 94, 95, todos eles determinados pelo método

Entalpias de sublimação de complexos metálicos da acetilacetona

Complexo	Método	$\Delta T/K$	T/K	$\Delta H_{\text{subl},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
[Be(acac) ₂]	ISOTENESCÓPIO	435-555	495	35.6	147
	KNUDSEN	306-310	308	94±1	99
[Al(acac) ₃]	ISOTENESCÓPIO	339-435	387	19.2	147
	"DSÇ"	460-548	540	129±2	291
	KNUDSEN	355-365	298	121.7±4.2	292
	KNUDSEN	353-368	360	120±3	99
	(não especificado)	343-493	458	24.3	293
[Cr(acac) ₃]	MAN.EM COLHER DE VIDRO	388-413	400	111±4	294
	SUBLIM.EM AMPOLA	388-404	396	105±2	294
[Cr(acac) ₃]	TORSÃO-EFUSÃO	337-405	298	47±1	295
	ISOTENESCÓPIO	389-397	393	27.8	94
	ISOTENESCÓPIO	—	—	120±6	296

TABELA 8.1 (CONT.)

Complexo	Método	$\Delta T/K$	T/K	$\Delta H_{\text{subl},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
[Cr(acac) ₃]	SUBLIM. EM AMPOLA	383-403	298	110.9±0.8	297, 298
	"DSC"	490-595	580	125.2±3.2	291
	TERMOGRAVIMETRIA	335-356	346	85.9	299
	KNUDSEN	389-392	391	123±3	92
[Mn(acac) ₃]	(não especificado)	343-493	463	28.9	293
	ISOTENESCÓPIO	383-391	387	77.8±0.8	94
	TERMOGRAVIMETRIA	335-356	346	117.3	299*
[Fe(acac) ₃]	ISOTENESCÓPIO	323-423	373	19	147
	ISOTENESCÓPIO	—	—	23.4	95
	ISOTENESCÓPIO	378-388	382	65±2	94
	SUBLIM. EM AMPOLA	378-405	391	99.0±0.8	298
	"DSC"	452-535	520	116±1	291

TABELA 8.1 (CONT.)

Complexo]	Método	$\Delta T/K$	T/K	$\Delta H_{\text{subl},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
[Fe(acac) ₃]	TERMOGRAVIMETRIA	335-356	346	114.9	299
	(não especificado)	343-493	418	20.1	293
	ISOTENESCÓPIO	381-402	392	112±6	294
	SUBLIM. EM AMPOLA	373-402	388	121±5	294
[Co(acac) ₂]	ISOTENESCÓPIO	322-363	342	62.8	147
	ISOTENESCÓPIO	334-400	367	13.0	300
[Co(acac) ₃]	ISOTENESCÓPIO	378-393	386	74.9±4.6	94
	TERMOGRAVIMETRIA	335-361	348	86.3	299
[Ni(acac) ₂]	ISOTENESCÓPIO	322-355	338	69.0	147
	KNUDSEN	—	—	117±8	120
[Cu(acac) ₂]	TERMOGRAVIMETRIA	335-361	348	106.1	299
	"DSC"	475-550	512	57.3	291
TORSÃO-·EFUSÃO		316-445	298	57±1	295

TABELA 8.2

Entalpias de sublimação de complexos metálicos de β -dicetonas

Composto	Método	$\Delta T/K$	T/K	$\Delta H_{\text{subl},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
<u>TRIFLUOROACETILACETONATOS</u>					
$[\text{Be}(\text{tfac})_2]$	ISOTENESCÓPIO	417-500	458	30.5	147
	KNUDSEN	292-306	299	88 ± 4	99
$[\text{Al}(\text{tfac})_3]$	ISOTENESCÓPIO	322-400	361	40.0	147
	KNUDSEN	311-329	320	108 ± 2	99
	(não especificado)	343-493	443	43.1	293
$[\text{Cr}(\text{tfac})_3]$	(não especificado)	343-493	447	48.9	293
$[\text{Fe}(\text{tfac})_3]$	ISOTENESCÓPIO	322-339	330	87.0	147
	(não especificado)	343-493	433	80.3	293
$[\text{Cu}(\text{tfac})_2]$	ISOTENESCÓPIO	378-425	402	50.6	147

TABELA 8.2 (CONT.)

Composto	Método	$\Delta T/K$	T/K	$\Delta H_{\text{subl},T}/\text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
<u>BENZOILACETONATOS</u>					
[Be (bzac) ₂]	ISOTENESCÓPIO	320-445	382	19.7	147
[Co (bzac) ₃]	ISOTENESCÓPIO	322-353	338	38.9	300
[Ni (bzac) ₂]	ISOTENESCÓPIO	344-378	361	42.3	147
<u>DIPIVALOILMETANATOS</u>					
[Be (dpm) ₂]	KNUDSEN	308-323	316	102±3	99
[Al (dpm) ₃]	KNUDSEN	352-366	359	119±3	99
[Ni (dpm) ₂]	KNUDSEN	—	—	145±10	120
[Cu (dpm) ₂]	ESTÁTICO (não especificado)	434-468	451	111.8±1.7	301

do isotenescópio, que se consideram extremamente baixos e muito longe de valores aceitáveis. Bastará unicamente referir, que os valores de ΔH_{subl} obtidos por esses investigadores para alguns dos complexos metálicos de β -dicetonas, são inferiores aos valores das entalpias de vaporização dos respectivos ligandos (ver ponto 4.2 deste trabalho)

Da análise das Tabelas 8.1 e 8.2, pode ainda verificar-se que, de um modo geral, os valores de ΔH_{subl} foram obtidos, experimentalmente, para uma temperatura $T \neq 298.15$ K e, devido à falta de dados de capacidades caloríficas (para os estados sólido e vapor) dos diferentes compostos, não é possível corrigir todos os valores para uma mesma temperatura, 298.15 K. Contudo, especialmente nos casos em que foram utilizadas técnicas experimentais pouco exactas, as correcções a introduzir seriam inferiores aos erros experimentais inerentes às medições, pelo que não se justificariam.

Para quase a totalidade dos complexos metálicos de β -dicetonas estudados no presente trabalho, não são conhecidas as respectivas entalpias de sublimação padrão. Por outro lado, estimativas fidedignas baseadas em considerações estruturais e em outras propriedades físicas são difíceis e arriscadas se a base for unicamente o conjunto de valores já existentes na literatura e registados nas Tabelas 8.1 e 8.2.

Os diferentes métodos que têm sido utilizados, apresentam todos limitações várias, nalguns casos inerentes ao próprio processo de medição, noutros inerentes ao processo de cálculo e às simplificações e aproximações que têm de ser introduzidas. Contudo, o método de efusão de Knudsen parece ser o que conduz a melhores resultados.

A sublimação em vácuo por microcalorimetria Calvet, utilizada no presente trabalho carece da precisão e exactidão de outros métodos calorimétricos, mas apresenta como principais vantagens a facilidade e rapidez de execução, requerendo apenas uma pequena quantidade de amostra (2-5 mg).

SKINNER *et al.* ²⁸⁸ referem que é possível obter, por esta técnica, resultados com um erro inferior a 5%, erro que parece ser fundamentalmente devido ao afastamento experimental das condições

de equilíbrio.

Note-se que, a sublimação em vácuo, mas usando uma técnica mais aperfeiçoada, já tinha sido utilizada por MALASPINA et al. ³⁰²⁻³⁰⁴, conduzindo a resultados mais exactos devido às condições experimentais se aproximarem mais das condições de equilíbrio.

Na tentativa de melhorar a situação existente procedeu-se à determinação experimental, embora com as aproximações inerentes ao método de sublimação em vácuo, das entalpias de sublimação de alguns β -dicetonatos metálicos.

8.2 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

8.2.1 - Entalpias de sublimação

Os resultados experimentais obtidos na determinação das entalpias molares de sublimação dos diferentes complexos metálicos de β -dicetonas, encontram-se registados nas Tabelas 8.3 a 8.13.

Convém referir que, em alguns casos, surgiram dificuldades em ajustar as condições experimentais para cada uma das determinações, por se verificar que os compostos sofriam decomposição parcial em vez de sublimarem totalmente. Em alguns deles o problema pôde ser resolvido, procurando efectuar as determinações a temperaturas inferiores. Contudo, casos houve em que a utilização de uma temperatura inferior levava a que o processo de sublimação ocorresse muito lentamente, não se conseguindo a sublimação da totalidade da amostra.

Este foi o caso dos complexos cujo estudo termoquímico é objecto desta tese e para os quais não se apresentam resultados de medições experimentais de entalpias de sublimação.

TABELA 8.3
 Entalpia de sublimação de $[\text{Cr}(\text{bzac})_3]$
 (Valores em kJ mol^{-1})

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}$	$H_T - H_{298}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}$
2.411	507	325.8	141.5	184.3
2.482	507	328.4	141.5	186.9
3.005	510	332.6	144.2	188.4

$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ} = 186 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 8.4
 Entalpia de sublimação de $[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$
 (valores em kJ mol^{-1})

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}$	$H_T - H_{298}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}$
2.345	430	259.6	125.7	133.9
2.999	443	271.5	140.2	131.3
2.393	443	275.5	140.2	135.3
2.579	443	271.3	140.2	131.0

$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ} = 133 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 8.5
 Entalpia de sublimação de $[\text{Cr}(\text{tfac})_3]$
 (Valores em kJ mol^{-1})

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}$	$H_T - H_{298}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}$
4.346	426	182.6	65.0	117.6
3.350	426	182.1	65.0	117.1

$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ} = 117 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 8.6
 Entalpia de sublimação de $[\text{Cr}(\text{hfac})_3]$
 (Valores em kJ mol^{-1})

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}$	$H_T - H_{298}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}$
4.173	388	164.4	52.0	112.4
4.687	388	164.3	52.0	112.3

$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ} = 112 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 8.7

Entalpia de sublimação de $[\text{Fe}(\text{bzac})_3]$
(Valores em kJ mol^{-1})

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}$	$H_T - H_{298}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}$
1.700	501	337.1	137.0	200.1
1.705	498	335.6	134.6	201.0

$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ} = 200 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 8.8

Entalpia de sublimação de $[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$
(Valores em kJ mol^{-1})

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}$	$H_T - H_{298}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}$
2.603	396	236.9	89.3	147.6
2.380	396	236.0	89.3	146.7
2.339	396	232.6	89.3	143.3

$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ} = 146 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 8.9
 Entalpia de sublimação de $[\text{Fe}(\text{tfac})_3]$
 (Valores em kJ mol^{-1})

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{Obs},T}$	$H_T - H_{298}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}$
3.960	389	182.4	44.8	137.6
5.460	389	184.0	44.8	139.2

$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ} = 138 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 8.10
 Entalpia de sublimação de $[\text{Co}(\text{dpm})_3]$
 (Valores em kJ mol^{-1})

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{Obs},T}$	$H_T - H_{298}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}$
2.337	490	317.7	192.1	125.6
2.365	490	322.9	192.1	130.8
2.127	490	318.7	192.1	126.6
1.826	490	312.7	192.1	120.3
2.386	490	317.7	192.1	125.6

$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ} = 126 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 8.11
 Entalpia de sublimação de $[\text{Co}(\text{tfac})_3]$
 (Valores em kJ mol^{-1})

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}$	$H_T - H_{298}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}$
3.245	407	168.8	54.5	114.3
3.085	407	168.7	54.5	114.2
3.297	407	167.7	54.5	113.2

$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ} = 114 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 8.12
 Entalpia de sublimação de $[\text{Cu}(\text{tfac})_2]$
 (Valores em kJ mol^{-1})

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}$	$H_T - H_{298}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}$
2.088	396	148.3	33.1	115.2
2.419	396	147.7	33.1	114.6

$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ} = 115 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$

TABELA 8.13
 Entalpia de sublimação de $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$
 (Valores em kJ mol^{-1})

m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}$	$H_T - H_{298}$	$\Delta H_{\text{subl},298}^{\circ}$
5.645	389	144.2	35.9	108.3
5.813	389	150.4	35.9	114.5

$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ} = 111 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$

8.2.2 - Entalpias de "dissociação"

Entre os diferentes β -dicetonatos metálicos cujos estudos termoquímicos foram realizados, verifica-se que três deles foram obtidos sob a forma de diidratos, $[\text{M}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), e, cuja desidratação não foi possível efectuar (ver cap. 2 deste trabalho).

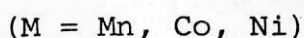
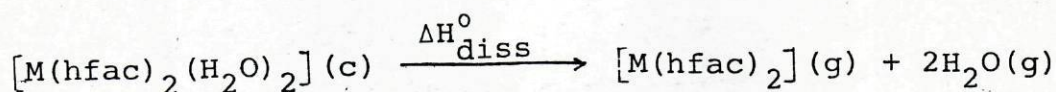
Muito embora se considerasse improvável a existência de moléculas dos complexos, $[\text{M}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, no estado gasoso, procedeu-se a determinações prévias das respectivas entalpias de sublimação, que conduziram a valores da ordem de 250 kJ mol^{-1} para os complexos de $\text{Co}(\text{II})$ e $\text{Ni}(\text{II})$ e da ordem de 200 kJ mol^{-1} para o complexo $\text{Mn}(\text{II})$.

Tratando-se de complexos da hexafluoroacetilacetona, os mais voláteis da série de compostos estudados (ver Figura 8.1), tais valores estão longe de ser aceitáveis, não podendo de nenhum modo e, como se justifica no Apêndice 3, ser atribuídos ao respectivo processo de sublimação.

No entanto, no final de cada uma das experiências, verificou-se que os depósitos dos compostos no tubo de introdução, resultantes da condensação dos vapores ao atingir a zona fria

do calorímetro, não apresentavam quaisquer sinais de decomposição; microanálise elementar do "resíduo" mostrou a mesma composição da amostra.

Assim, admitiu-se que os valores obtidos correspondem aos processos de dissociação representados por:

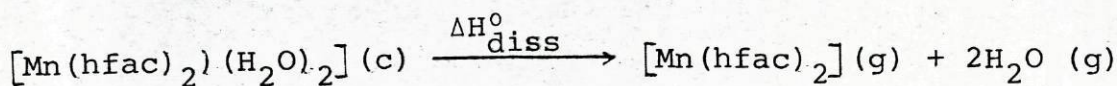


pelo que tudo parece indicar que as moléculas de $[\text{M}(\text{hfac})_2]$ e H_2O , no estado gasoso, ao atingir a zona fria do calorímetro, se recombina para voltar a formar o diidrato, $[\text{M}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, no estado cristalino.

Com base na hipótese anteriormente proposta, apresentam-se nas Tabelas 8.14 a 8.16, os resultados experimentais obtidos nas determinações das entalpias de dissociação, anteriormente referidas, para os três complexos em estudo.

TABELA 8.14

Entalpia de dissociação de $[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
(valores em kJ mol^{-1})



m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}$	$H_T - H_{298}$	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$
2.541	413	255.8	54.4	201.4
2.397	408	254.4	51.6	202.8
3.044	408	258.9	51.6	207.3
2.307	408	255.0	51.6	203.4

$$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} = 204 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

TABELA 8.15

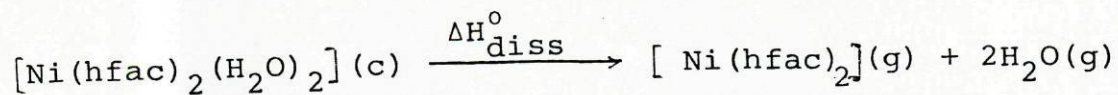
Entalpia de dissociação de $[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
(Valores em kJ mol^{-1})



m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}$	$H_T - \dot{H}_{298}$	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$
3.056	396	300.8	45.5	255.3
2.688	396	298.9	45.5	253.4
2.640	396	296.1	45.5	250.6
2.443	396	292.6	45.5	247.4
2.793	405	301.4	49.7	251.7
2.618	405	301.2	49.7	251.5
2.491	405	300.7	49.7	251.0
1.600	451	324.2	73.7	250.5
$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} = 251 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$				

TABELA 8.16

Entalpia de dissociação de $[\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
(Valores em kJ mol^{-1})



m/mg	T/K	$\Delta H_{\text{obs},T}$	$H_T - H_{298}$	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$
1.739	449	319.8	73.0	246.8
1.625	458	332.6	77.7	254.9
1.644	458	334.5	77.7	256.8
1.931	472	332.6	85.1	247.8
1.858	472	337.2	85.1	252.1
1.810	451	325.8	74.3	251.5
1.900	461	324.9	74.3	245.6

$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} = 251 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$

8.3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os valores das entalpias molares de sublimação, determinados neste trabalho e alguns valores de idênticos parâmetros de outros complexos metálicos de β -dicetonas, determinados por outrem ^{99, 116} e seleccionados por se considerarem, criticamente, os melhores valores, encontram-se resumidos na Tabela 8.17. Com os diferentes valores traçou-se o diagrama apresentado na Figura 8.1. Uma análise deste diagrama permite notar uma tendência importante: para um mesmo metal, $\Delta H_{\text{subl}}^{\circ}$ apresenta valores decrescentes na ordem Hbzac, Hdpm, Hacac, Htfac, Hhfac, o que corresponde à ordem de volatilidade dos referidos ligandos (ver Tabela 9.5). Esta tendência corresponde, ainda, à ordem de volatilidade dos respectivos complexos metálicos, já anteriormente estabelecida por estudos vários ³⁰⁵⁻³⁰⁷

TABELA 8.17

Entalpias de sublimação padrão, a 298.15 K, de alguns complexos metálicos de β -dicetonas

Complexo	$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$	Ref.	Obs.
[Cr(acac) ₃]	123±3	99	*
[Cr(bzac) ₃]	186±2		
[Cr(dpm) ₃]	133±2		
[Cr(tfac) ₃]	117±2		
[Cr(hfac) ₃]	112±2		
[Fe(bzac) ₃]	200±2		
[Fe(dpm) ₃]	146±2		
			.../...

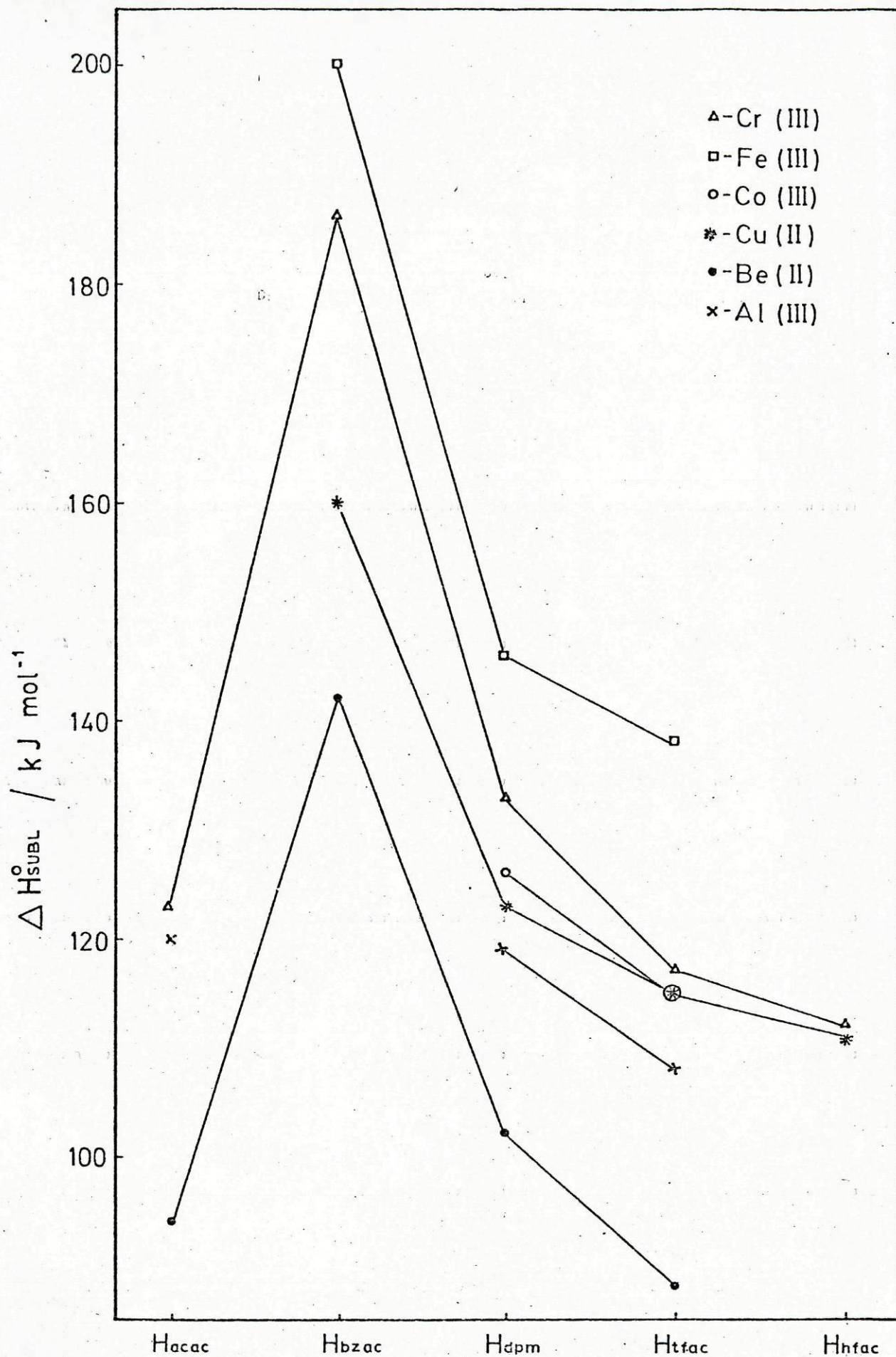


Figura 8.1 - Entalpias de combustão de compostos do tipo $[M(\beta\text{dic})_n]$ ($n = 2, 3$)

TABELA 8.17 (Cont.)

.../...	$\Delta H_{\text{subl}}^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	Ref.	Obs.
[Fe(tfac) ₃]	138±2		
[Co(dpm) ₃]	126±3		
[Co(tfac) ₃]	114±2		
[Cu(bzac) ₂]	160±2	116	**
[Cu(dpm) ₂]	123±6	116	**
[Cu(tfac) ₂]	115±2		
[Cu(hfac) ₂]	111±6		
[Be(acac) ₂]	94±1	99	*
[Be(bzac) ₂]	142±2	116	**
[Be(dpm) ₂]	102±3	99	*
[Be(tfac) ₂]	88±4	99	*
[Al(acac) ₃]	120±3	99	*
[Al(dpm) ₃]	119±3	99	*
[Al(tfac) ₃]	108±2	99	*

* - valores determinados pelo método de KNUDSEN

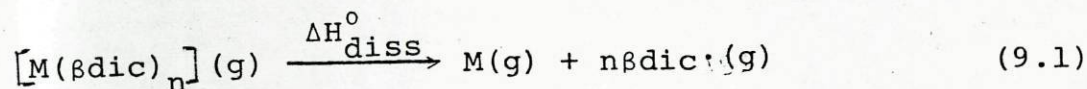
** - valores determinados pela mesma técnica utilizada neste trabalho.

É ainda de referir, que o paralelismo verificado entre as linhas da Figura 8.1, parece constituir uma prova da consistência interna dos valores da Tabela 8.16 e, pode ser utilizado na estimativa de indênticos parâmetros termodinâmicos, de complexos metálicos do mesmo tipo, para os quais ainda não foram efectuadas determinações experimentais.

CAPÍTULO 9 - ENTALPIAS MÉDIAS DE DISSOCIAÇÃO DA LIGAÇÃO
METAL-OXIGÊNIO

9. ENTALPIAS MÉDIAS DE DISSOCIAÇÃO DA LIGAÇÃO METAL-OXIGÊNIO

As entalpias médias de dissociação da ligação metal-oxigênio nos complexos metálicos de β -dicetonas, $[M(\beta\text{dic})_n]$ são calculadas como a fracção $1/2n$ da variação de entalpia associada ao processo de dissociação, em fase gasosa, representado por:



Assim,

$$\begin{aligned} \bar{D}(M-O) &= 1/2n \Delta H_{\text{diss}}^{\circ} = 1/2n\{\Delta H_f^{\circ}(M,g) + \\ &+ n\Delta H_f^{\circ}(\beta\text{dic};g) - \Delta H_f^{\circ}\{[M(\beta\text{dic})_n],g\}\} \quad (9.1') \end{aligned}$$

A aplicação desta equação exige o conhecimento de valores das entalpias de formação padrão de todas as espécies no estado gasoso.

De uma análise crítica dos diferentes valores encontrados, na bibliografia, seleccionaram-se os valores das entalpias de formação padrão dos átomos metálicos gasosos que se registam na Tabela 9.1.

TABELA 9.1

Entalpias de formação padrão de alguns átomos metálicos gasosos

Átomo	$\Delta H_f^0(g)/\text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
Cr	396.6±4.2	268, 269
Mn	279.1±4.2	3
Fe	416.3±4.2	268, 308
Co	425.1±4.2	3
Ni	430.1±4.2	3
Cu	337.6±1.2	167

9.1 - ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS DE β -DICETONAS

Os valores das entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos, calculados com base nas medições experimentais efectuadas (ver Capítulo 6, deste trabalho), resumen-se na Tabela 9.2.

Os correspondentes valores, no estado gasoso, são facilmente calculados, conhecidos os valores das entalpias de sublimação dos respectivos complexos cristalinos. Alguns destes valores foram objecto de determinação experimental (ver Capítulo 8, Tabela 8.17, deste trabalho) e, para os restantes complexos foram os mesmos estimados em função dos valores experimentais anteriormente registados e, com base na correlação observada entre eles (ver

Figura 8.1). Os valores estimados encontram-se registados na Tabela 9.3.

TABELA 9.2

Entalpias de formação padrão, a 298.15 K, de alguns complexos metálicos cristalinos de β -dicetonas

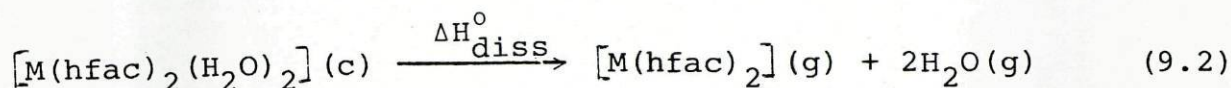
Complexo	$\Delta H_f^{\circ}(c)/\text{kJ mol}^{-1}$
$[\text{Cr}(\text{bzac})_3]$	-1185±12
$[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$	-1977±14
$[\text{Cr}(\text{tfac})_3]$	-3486±17
$[\text{Cr}(\text{hfac})_3]$	-5471±17
$[\text{Mn}(\text{tfac})_2\text{H}_2\text{O}]$	-2609±10
$[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	-4163±10
$[\text{Mn}(\text{bzac})_3]$	-1044.8±8.8
$[\text{Mn}(\text{dpm})_3]$	-1862±12
$[\text{Fe}(\text{bzac})_3]$	-985.2±8.5
$[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$	-1813±12
$[\text{Fe}(\text{tfac})_3]$	-3220±15
$[\text{Fe}(\text{hfac})_3]$	-5115±15
$[\text{Co}(\text{bzac})_2]$	-632.1±6.0
$[\text{Co}(\text{tfac})_2]$	-2138±10
$[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	-4009±10
$[\text{Co}(\text{bzac})_3]$	-877.1±8.7
$[\text{Co}(\text{dpm})_3]$	-1708±12
$[\text{Co}(\text{tfac})_3]$	-3191±15
$[\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	-4003±10
$[\text{Cu}(\text{tfac})_2]$	-2063±10
$[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$	-3311±10

TABELA 9.3

Valores de $\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}$ estimados, de alguns complexos metálicos de β -dicetonas

Complexo	$\Delta H_{\text{subl}}^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$
$[\text{Mn}(\text{bzac})_3]$	195±10
$[\text{Mn}(\text{dpm})_3]$	140±10
$[\text{Fe}(\text{hfac})_3]$	120±10
$[\text{Co}(\text{bzac})_2]$	150±10
$[\text{Co}(\text{tfac})_2]$	120±10
$[\text{Co}(\text{bzac})_3]$	165±10

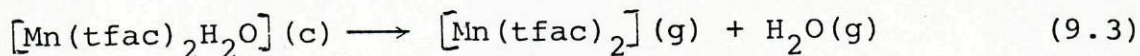
Para os β -dicetonatos metálicos do tipo $[\text{M}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), como foi referido (ver ponto 8.2.2, deste trabalho), foram medidos os valores das entalpias das reacções de "dissociação" representadas por



a partir dos quais e de $\Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241.814 \pm 0.042 \text{ kJ mol}^{-1}$, se calcularam as entalpias de formação padrão de complexos do tipo $[\text{M}(\text{hfac})_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), no estado gasoso.

Para o complexo $[\text{Mn}(\text{tfac})_2\text{H}_2\text{O}]$, não tendo sido possível obter qualquer valor experimental, estimou-se o valor de $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} = 170 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a reacção de dissociação represen-

tada por



a partir do qual se calculou a entalpia de formação padrão, no estado gasoso.

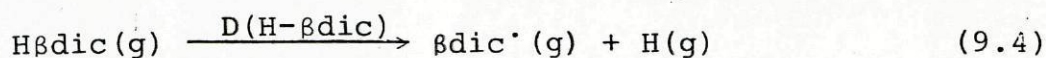
Os valores obtidos para as entalpias de formação padrão no estado gasoso, de todos os complexos metálicos de β -dicetonas, estudados no presente trabalho, estão registados na Tabela 9.4.

9.2 - ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DOS RADICAIS LIGANDOS

Para os ligandos, benzoilacetona e dipivaloilmetano, são conhecidos valores experimentais das entalpias de formação padrão, os quais, conjuntamente, com os valores das entalpias de vaporização, permitem calcular as respectivas entalpias de formação padrão, no estado gasoso.

Para a trifluoroacetilacetona e a hexafluoroacetilacetona, as entalpias de formação padrão não estão determinadas experimentalmente, pelo que houve necessidade de serem estimadas, no estado gasoso, por aplicação de um esquema de energia de ligação (ver Apêndice 2).

A obtenção de valores para as entalpias de formação padrão dos radicais dos ligandos, exige o conhecimento da entalpia de dissociação do hidrogênio enólico das β -dicetonas:



Dada a inexistência de dados experimentais ou de cálculos teóricos referentes a valores desta entalpia de dissociação, teve a mesma de ser estimada. Contudo, estimar esta entalpia de

TABELA 9.4

Entalpias de formação padrão no estado gasoso, dos complexos metálicos de β -dicetonas

Complexo	$\Delta H_f^\circ(g)/\text{kJ mol}^{-1}$
[Cr(bzac) ₃]	-3369±17
[Cr(dpm) ₃]	-1844±14
[Cr(tfac) ₃]	-3369±17
[Cr(hfac) ₃]	-5359±17
[Mn(tfac) ₂]	-2197±14
[Mn(hfac) ₂]	-3475±10
[Mn(bzac) ₃]	-849.8±13
[Mn(dpm) ₃]	-1722±16
[Fe(bzac) ₃]	-785.2±8.7
[Fe(dpm) ₃]	-1667±12
[Fe(tfac) ₃]	-3082±15
[Fe(hfac) ₃]	-4995±18
[Co(bzac) ₂]	-482±12
[Co(tfac) ₂]	-2018±14
[Co(hfac) ₂]	-3274±10
[Co(bzac) ₃]	-712±13
[Co(dpm) ₃]	-1582±12
[Co(tfac) ₃]	-3077±15
[Ni(hfac) ₂]	-3268±10
[Cu(tfac) ₂]	-1948±10
[Cu(hfac) ₂]	-3200±12

dissociação é um problema delicado, pois que constitui um factor decisivo para a exactidão e precisão com que as entalpias médias de dissociação serão calculadas.

Esta estimativa já foi objecto de análise por parte de diferentes investigadores. Assim, IRVING e RIBEIRO DA SILVA¹¹⁸ assumiram o valor de 418 kJ mol^{-1} para a entalpia de dissociação, $D(\text{H-}\beta\text{dic})$, com base na constância dos valores observados para uma série de oito alcoóis, de CH_3OH a $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$; $D(\text{O-H}) = 427\text{-}431 \text{ kJ mol}^{-1}$ ³⁰⁹.

Posteriormente, CAVELL e PILCHER⁹⁷ estimaram para a acetilacetona, $D(\text{H-acac}) = 365 \text{ kJ mol}^{-1}$ com base no valor $D(\text{H-CH}_2\text{COCH}_3) = 385 \text{ kJ mol}^{-1}$ ³⁰⁹, para a acetona, admitindo que a estabilização seria maior para o radical acac^\cdot que para o radical $\text{CH}_3\text{COCH}_2^\cdot$. Estes autores consideraram, ainda, que o valor por eles estimado era consistente com o valor $D(\text{H-OC}_6\text{H}_5) = 352 \text{ kJ mol}^{-1}$ ³¹⁰ para o fenol, no qual o oxigénio também participa num sistema deslocalizado.

Tal valor parece, contudo, ser extremamente baixo, pelas razões que se apontam a seguir. Enquanto que, para o fenol, a formação do radical é estabilizada por deslocalização, no caso das β -dicetonas tal não acontece pois que as próprias formas enólicas se encontram extensamente estabilizadas, quer por deslocalização quer devido à ligação de hidrogénio intramolecular. Além disso, os estudos estruturais dos ligandos e de alguns dos respectivos complexos cristalinos (ver ponto 1.2.2, deste trabalho) evidenciam não existir reorganização significativa da estrutura do anel após a remoção do protão enólico.

Por estas razões, o valor, previamente, estimado por IRVING e RIBEIRO DA SILVA parece ser mais realista. Note-se que, CAVELL et al.¹⁰⁹ vieram mais tarde a admitir que, o valor previamente estimado, de 365 kJ mol^{-1} , era baixo, elevando-o, em nova estimativa, para 400 kJ mol^{-1} .

No presente trabalho adoptou-se o valor de $D(\text{H-}\beta\text{dic}) = 418 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$, que, de acordo com a sugestão de COULSON³¹¹, se supôs igual para todos os ligandos, em face da inexistência de dados que permitam a atribuição de valores diferentes para cada um deles. Note-se, ainda, que, a esta estimativa, por carência de fundamentação rigorosa, se atribui um intervalo de incerteza ele-

vado o que conduz, por si sō, a uma incerteza de 10 kJ mol⁻¹ para as entalpias mēdias de dissociaçāo a calcular..

A partir deste valor e de $\Delta H_f^0(H,g) = 217.997 \pm 0.006$ kJ mol⁻¹ ¹⁶⁷, calcularam-se as entalpias de formaçāo padrāo dos radicais dos diferentes ligandos atravēs da expressāo:

$$\Delta H_f^0(\beta\text{dic}^{\cdot},g) = D(H-\beta\text{dic}) - \Delta H_f^0(H,g) + \Delta H_f^0(H\beta\text{dic},g) \quad (9.4')$$

Os valores obtidos, assim como, valores de diferentes parâmetros termodinâmicos das β -dicetonas, encontram-se registrados na Tabela 9.5.

9.3 - CÁLCULO DAS ENTALPIAS MÉDIAS DE DISSOCIAÇÃO

As variações de entalpia, ΔH_{diss}^0 , associadas ao processo de dissociaçāo, em fase gasosa, representado pela equaçāo (9.1), dos diferentes β -dicetonatos metálicos encontram-se registradas na Tabela 9.6, assim como as correspondentes entalpias mēdias de dissociaçāo da ligaçāo metal-oxigênio, $\bar{D}(M-O)$, calculadas a partir da relaçāo (9.1').

TABELA 9.5

Parâmetros termodinâmicos de algumas β -dicetonas
(Valores em kJ mol^{-1})

β -dicetona	$\Delta H_f^\circ (\text{H}\delta\text{dic}, \text{c}, \text{ou}, \text{l})$	$\Delta H_v^\circ / \text{subl}$	$\Delta H_f^\circ (\text{H}\delta\text{dic}, \text{g})$	$\Delta H_f^\circ (\beta\text{dic}, \text{g})$
Hacac	-425.5 ± 1.0^a	$+41.8 \pm 0.2^d$	-383.7 ± 1.0	-184 ± 20
Htfac	-1051.0 ± 5.0	$+37.2 \pm 0.2^e$	-1013.8 ± 5.0^g	-814 ± 21
Hhfac	-1673.9 ± 5.0	$+30.6 \pm 0.1^e$	-1643.3 ± 5.0^g	-1443 ± 21
Hbzac	-335.1 ± 2.8^b	$+83.6 \pm 0.4^f$	-251.3 ± 2.8	-51 ± 21
Hdpm	-587.7 ± 3.8^c	$+59.5 \pm 0.1^e$	-528.2 ± 3.8	-328 ± 20

a - Ref. 206

b - Ref. 204

c - Este trabalho

d - Ref. 223

e - Ref. 224

f - Ref. 312

g - valores estimados

TABELA 9.6

Valores de $\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}$ e $\bar{D}(\text{M-O})$ para os complexos metálicos de β -dicetonas

Complexo	$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$	$\bar{D}(\text{M-O})/\text{kJ mol}^{-1}$
[Cr (bzac) ₃]	1243±61	207±11
[Cr (dpm) ₃]	1257±62	209±10
[Cr (tfac) ₃]	1324±65	221±11
[Cr (hfac) ₃]	1427±65	238±11
[Mn (tfac) ₂]	848±44	212±11
[Mn (hfac) ₂]	868±43	217±11
[Mn (bzac) ₃]	976±62	163±10
[Mn (dpm) ₃]	1017±61	170±10
[Fe (bzac) ₃]	1048±61	175±10
[Fe (dpm) ₃]	1099±61	183±10
[Fe (tfac) ₃]	1056±65	176±11
[Fe (hfac) ₃]	1082±66	180±11
[Co (bzac) ₂]	805±42	201±10
[Co (tfac) ₂]	815±44	204±11
[Co (hfac) ₂]	813±43	203±11
[Co (bzac) ₃]	984±62	164±10
[Co (dpm) ₃]	1023±62	171±10
[Co (tfac) ₃]	1060±65	177±11
[Ni (hfac) ₂]	812±43	203±11
[Cu (tfac) ₂]	658±43	164±11
[Cu (hfac) ₂]	652±44	163±11

CAPÍTULO 10 - CONCLUSÕES

10 - CONCLUSÕES

Neste capítulo, faz-se uma análise dos valores das entalpias médias de dissociação, $\bar{D}(M-O)$, obtidas no capítulo anterior, conjuntamente, com idênticos parâmetros obtidos para outros β -dicetonatos metálicos (ver ponto 1.3, deste trabalho) e que se resumem na Tabela 10.1.

Um dos objectivos dos diferentes estudos termoquímicos tem sido o de avaliar as entalpias médias de dissociação da ligação metal-ligando, para complexos de metais de transição e, tentar correlacionar os valores obtidos com outros parâmetros moleculares. Contudo, muitas vezes, algumas das correlações procuradas não se verificam, talvez porque os valores de $\bar{D}(M-R)$ nem sempre possam ser encarados como uma medida da força da ligação metal-ligando, pois que incluem entalpias de reorganização dos radicais dos ligandos. Valores de contribuições médias de entalpia de ligação, $\bar{E}(M-R)$, tal como já anteriormente definidas (ver ponto 1.1.1 deste trabalho), serão mais úteis, particularmente, se se pretender correlacionar estes valores com dados estruturais. Com efeito, recentemente têm sido feitas tentativas de analisar as contribuições médias de entalpia de ligação metal-oxigênio em compostos organometálicos de cromo e molibdênio, a partir das quais têm sido derivadas correlações satisfatórias entre as contribuições de entalpia, $\bar{E}(M-O)$ e comprimentos de ligação para ligações Mo-O¹⁰⁹ e Cr-O³¹³.

Uma análise dos valores da Tabela 10.1 mostra que, dentro das incertezas associadas às entalpias médias de dissociação, existe uma constância de valores de $\bar{D}(M-O)$ para um mesmo metal.

Além disso, para os β -dicetonatos de cobalto e manganês,

TABELA 10.1

Valores de $\bar{D}(M-O)$ para alguns complexos metálicos de β -dicetonas
(Valores em kJ mol^{-1})

	Cr(III)	Mn(II)	Mn(III)	Fe(III)	Co(II)	Co(III)	Ni(II)	Cu(II)	Ga(III)	Mo(III)	In(III)	Be(II)	Al(III)
Haac	214 ± 10^a		164 ± 10^b	174 ± 10^c	202 ± 11^d		202 ± 10^e	157 ± 10^d	$183 \pm 10^{i,j}$	$209 \pm 10^{k,l}$	162 ± 10^i	278 ± 10^m	$242 \pm 10^{i,p}$
Hbzac	207 ± 11		163 ± 10	175 ± 10	201 ± 10	164 ± 10	203 ± 11^f	167 ± 10^g				273 ± 10^n	250 ± 10^n
Hrfac	221 ± 11	212 ± 11		176 ± 11	204 ± 11	177 ± 11		164 ± 11				277 ± 11^o	246 ± 10^q
Hhfac	238 ± 11	217 ± 11		180 ± 11	203 ± 11		203 ± 11	163 ± 11					
Hdpm	209 ± 10		170 ± 10	183 ± 10		171 ± 10	202 ± 11^e	168 ± 10^h				280 ± 10^o	247 ± 10^q
Hdibm								169 ± 10^h					
Hpiprm								168 ± 10^h					
Hibpm								168 ± 10^h					
Valor médio	218	214	166	178	202	171	202	166	183	209	162	277	246

a - Ref. 100; b - Ref. 101; c - Ref. 102; d - Ref. 104; e - Ref. 106; f - Ref. 113; g - Ref. 114; h - Ref. 119; i - Ref. 97;

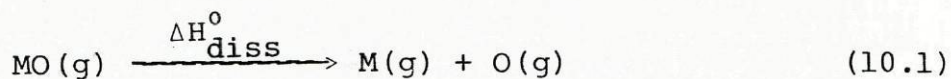
j - Ref. 112; k - Ref. 108; l - Ref. 109; m - Ref. 110; n - Ref. 115; o - Ref. 117; p - Ref. 111; q - Ref. 118

verifica-se que os valores das entalpias médias de dissociação $\bar{D}(\text{Co-O})$ e $\bar{D}(\text{Mn-O})$ aumentam com o decréscimo do estado de oxidação do metal, o que tem sido, fundamentalmente, atribuído ao aumento da densidade electrónica no metal ⁷.

Em face da constância dos resultados obtidos para $\bar{D}(\text{M-O})$, qualquer tentativa de correlação com outros parâmetros moleculares dos respectivos compostos é desprovida de significado. No que respeita a distâncias intermoleculares, poderá acrescentar-se que os resultados obtidos são consistentes com o facto de, para diferentes β -dicetonatos de um mesmo metal, o comprimento da ligação metal-oxigénio ser constante (ver ponto 1.2.2.2, deste trabalho). Importa, ainda, referir que, para os β -dicetonatos de crómio(III) o valor médio das entalpias médias de dissociação, $\bar{D}(\text{Cr-O})$, para os diferentes ligandos é 218 kJ mol^{-1} (ver Tabela 10.1). Para estes β -dicetonatos, cujas estruturas cristalinas foram determinadas, o valor médio do comprimento da ligação crómio-oxigénio é 195.4 pm (ver Tabela 1.6); com este valor e tendo em conta a já referida correlação $\bar{D}(\text{Cr-O}) = f[r(\text{Cr-O})]$, apresentada por CAVELL *et al.* ³¹³, estima-se para $\bar{D}(\text{Cr-O})$ um valor de 220 kJ mol^{-1} , em excelente concordância com o valor médio dos resultados experimentais obtidos neste trabalho.

A constância dos valores determinados para $\bar{D}(\text{M-O})$ sugere, pois, que para um mesmo metal, o valor médio da entalpia de dissociação de ligação metal-oxigénio não é afectado pela estrutura do ligando e, leva a admitir que, para os β -dicetonatos o metal encontrando-se rodeado pelos átomos de oxigénio, encontra-se totalmente oxidado, isto é, num grau de oxidação equivalente ao apresentado nos respectivos óxidos metálicos. Assim é de esperar, portanto, que, para os β -dicetonatos metálicos, a variação da entalpia média de dissociação de ligação M-O se relacione com idêntico parâmetro para os correspondentes óxidos metálicos.

Os valores das entalpias médias de dissociação da ligação M-O para os óxidos metálicos, do tipo MO, podem ser calculados, considerando o processo de dissociação representado por:



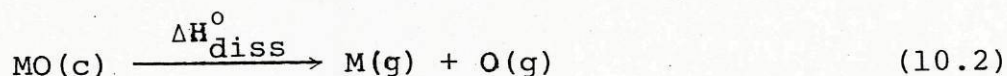
sendo

$$\bar{D}(M-O) = \Delta H_{\text{diss}}^{\circ} \quad (10.1')$$

A partir dos valores das entalpias de formação padrão dos óxidos metálicos, no estado gasoso, registados na Tabela 10.2 e do valor de $\Delta H_f^{\circ}(O, g) = 249.17 \pm 0.10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ¹⁶⁷, obtiveram-se os valores de $\bar{D}(M-O)$ que se registam também na Tabela 10.2. Com base nestes valores e nos valores médios de $\bar{D}(M-O)$ para os β -dicetonatos de um mesmo metal, obtem-se a Figura 10.1. A correlação obtida é excelente, com excepção de Be(II), não se encontrando qualquer justificação para tal facto.

Por outro lado, considera-se que as ligações metal-oxigênio nos complexos metálicos se assemelhem mais às correspondentes ligações nos óxidos metálicos cristalinos, pois que nos óxidos cristalinos, com estruturas poliméricas, o catião metálico apresenta número de coordenação e configuração igual ao apresentado no complexo.

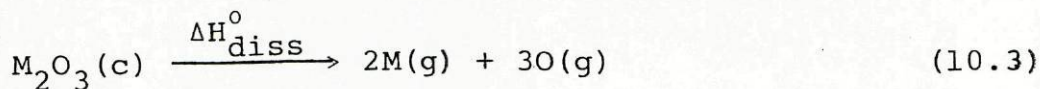
Assim, calcularam-se, ainda, entalpias médias de dissociação de ligação metal-oxigênio para os óxidos metálicos cristalinos, com base nos processos de dissociação representados por:



sendo

$$\bar{D}(M-O) = \Delta H_{\text{diss}}^{\circ} / 4 \quad (10.2')$$

e



sendo

$$\bar{D}(M-O) = \Delta H_{\text{diss}}^{\circ} / 6 \quad (10.3')$$

TABELA 10.2

Valores de $\Delta H_f^0(g)$ e $\bar{D}(M-O)$ para alguns óxidos metálicos,
no estado gasoso
(Valores em kJ mol^{-1})

Metal	$\Delta H_f^0(MO, g)$	$\bar{D}(M-O)$
Mn	123.8 ^a	404
Co	309.4 ^b	365
Ni	313.7 ^b	366
Cu	320.0 ^b	267
Be	133.6 ^c	440

a - Ref. 314; b - Ref. 315; c - Ref. 316

Os valores obtidos, conjuntamente com os valores das entalpias de formação padrão dos óxidos cristalinos registam-se na Tabela 10.3. As Figuras 10.2 e 10.3 mostram a variação dos valores de $\bar{D}(M-O)$ para os β -dicetonatos em junção dos valores de $\bar{D}(M-O)$ para os correspondentes óxidos cristalinos. As correlações obtidas são bastante boas, o que parece suportar a hipótese de semelhança estrutural com os óxidos cristalinos dos respectivos metais.

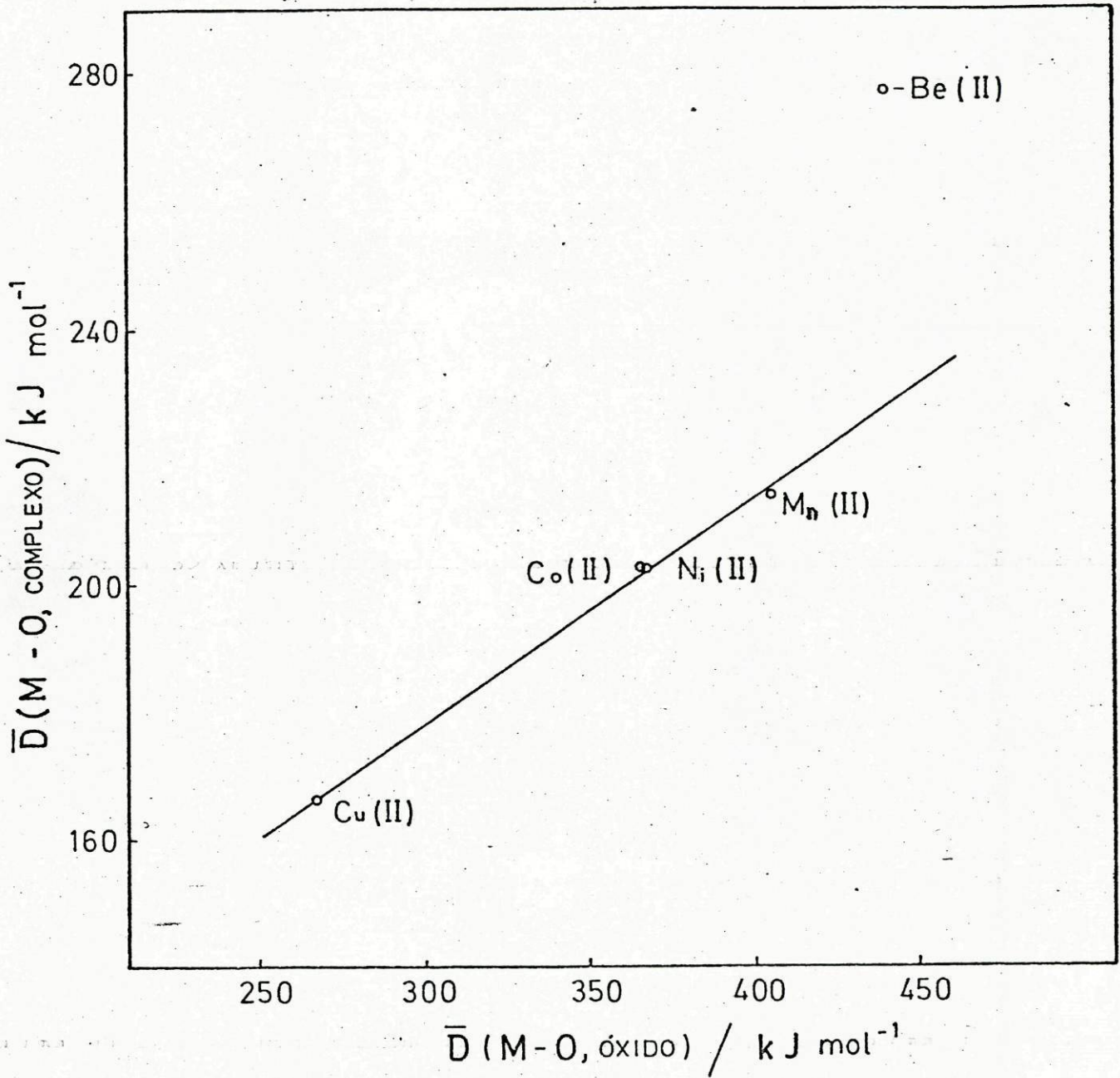


Figura 10.1 - Variação de $\bar{D}(M-O, \text{complexo})$ com $\bar{D}(M-O, \text{óxido})$ (estado gasoso)

TABELA 10.3

Valores de ΔH_f^0 e $\bar{D}(M-O)$ para alguns óxidos metálicos,
no estado cristalino
(Valores em kJ mol^{-1})

Óxido	ΔH_f^0 (c)	$\bar{D}(M-O)$
MnO	-385.2 ± 4.2^a	228
CoO	-238.9 ± 1.3^b	228
NiO	-239.7 ± 0.4^b	230
CuO	-155.77 ± 0.63^c	186
BeO	-609.4 ± 2.5^d	296
Cr_2O_3	-1141.0 ± 1.9^e	447
Mn_2O_3	-959.0 ± 4.2^a	377
Fe_2O_3	-824.2 ± 4.2^a	401
Al_2O_3	-1675.7 ± 1.3^d	514
Ga_2O_3	-1089.1 ± 4.2^f	402
In_2O_3	-925.8 ± 4.2^f	360

a - Ref. 268; b - Ref. 317; c - Ref. 318; d - Ref. 167

e - Ref. 269; f - Ref. 219

Por outro lado, o processo de combustão dos complexos envolve a rotura de diferentes ligações dos complexos com a formação de ligações metal-oxigênio nos óxidos e das ligações correspondentes à formação de $\text{H}_2\text{O}(l)$, $\text{CO}_2(g)$, etc. Tendo em considera-

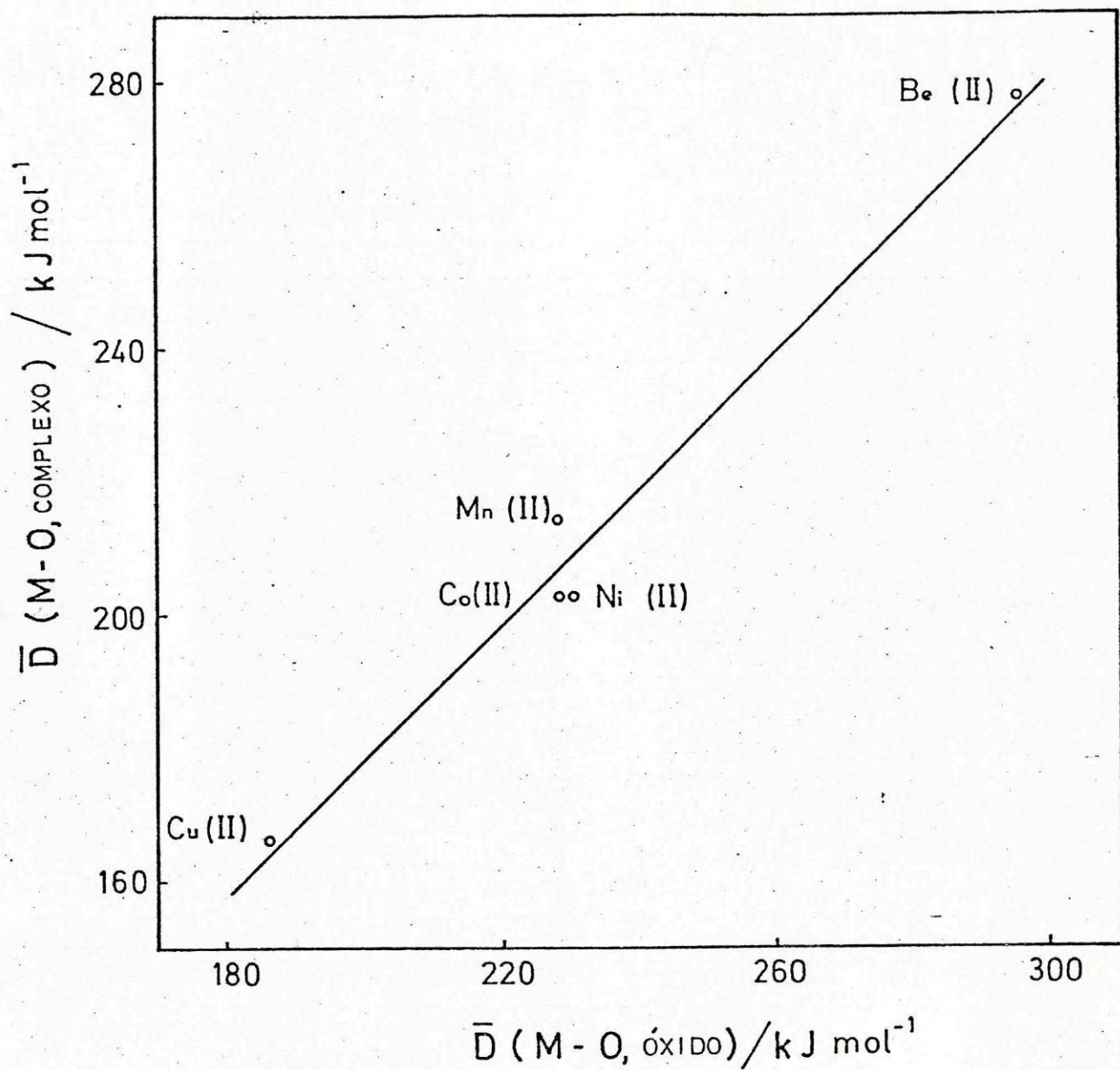


Figura 10,2 - Variação de $\bar{D}(\text{M-O, complexo})$ com $\bar{D}(\text{M-O, óxido})$ (estado cristalino)

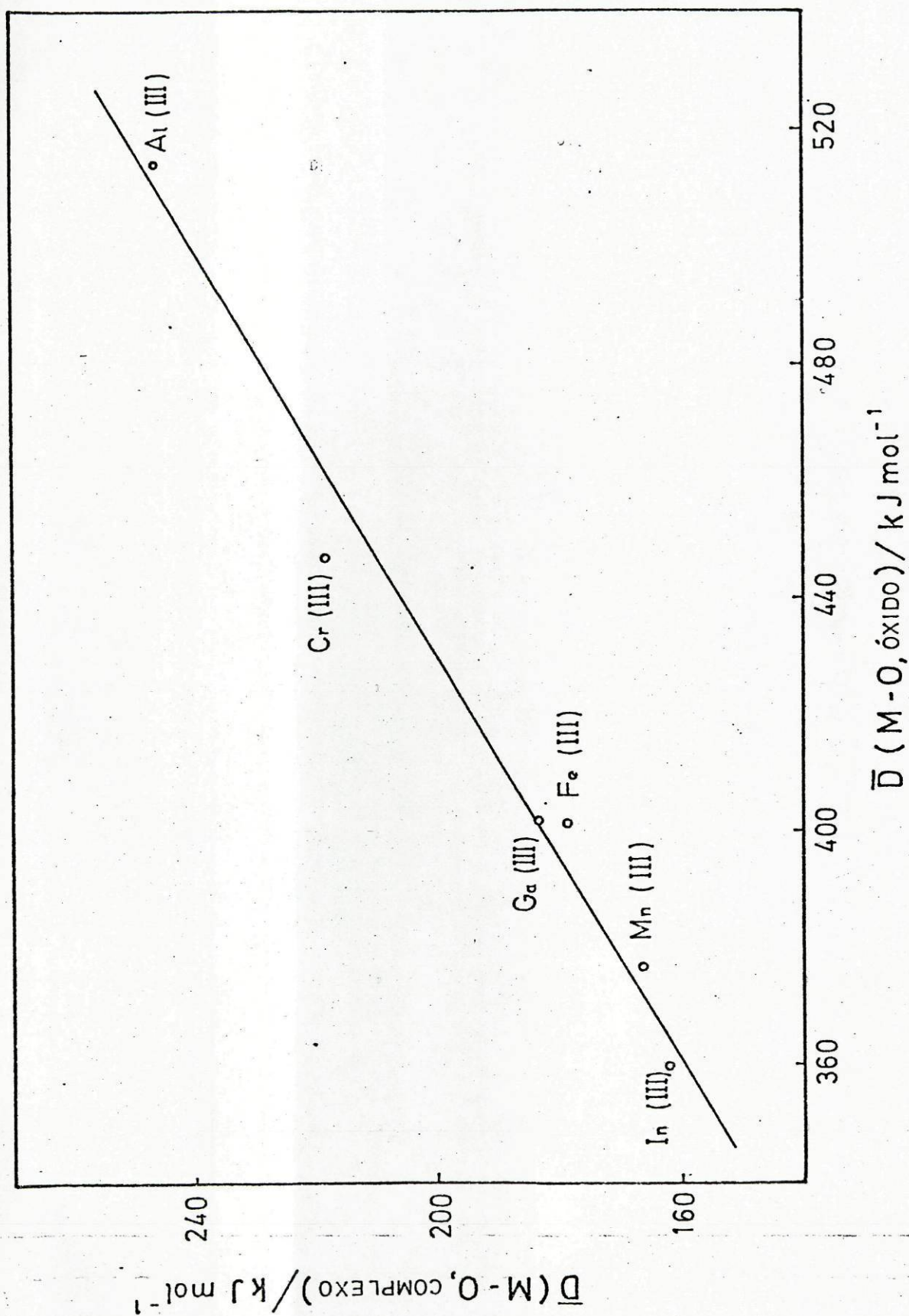


Figura 10.3 - Variação de $\bar{D}(\text{M-O, complexo})$ com $\bar{D}(\text{M-O, óxido})$ (estado cristalino)

ção, a hipótese anteriormente formulada de que para os β -dicetonatos metálicos, o metal se encontra totalmente oxidado, a variação de entalpia associada aos processos de combustão de β -dicetonatos de um mesmo ligando, deve ser constante e independente do metal. Assim, para os diferentes β -dicetonatos estudados no presente trabalho e, ainda, para os que se referem na Tabela 10.1, calcularam-se as entalpias de combustão, cujos valores se registam nas Tabelas 10.4 a 10.8. As diferentes equações que representam as reacções que serviram de base ao cálculo das entalpias de combustão registam-se, também, nas diferentes Tabelas.

Para os complexos metálicos de derivados fluorados da acetilacetona, admitiu-se que, (como tem vindo a ser mostrado através de estudos de calorimetria de combustão, em oxigénio, de compostos fluorados ³¹⁹), todo o fluor presente nos complexos surge nos produtos de combustão sob a forma de HF(g) e CF₄(g).

Contudo, a fracção do fluor total que dá origem à formação de CF₄(g) depende da razão d/b (considere-se um composto de fórmula geral C_aH_bO_cF_d) e, geralmente, só se forma HF(g) se d/b < 1. Para compostos altamente fluorados verifica-se que cerca de 80% do fluor surge sob a forma de CF₄(g) e o restante sob a forma de HF(g). Assim, para os complexos de trifluoroacetilacetona, supôs-se a formação de HF(g) como único produto fluorado, formado no processo de combustão, enquanto que, para os complexos de hexafluoroacetilacetona admitiu-se a formação de uma mistura de cerca de 83% de CF₄(g) + 17% de HF(g).

Para o cálculo das entalpias de combustão foram ainda utilizados os valores, da literatura, dos seguintes parâmetros auxiliares:

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.51 \pm 0.13 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 167$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.830 \pm 0.042 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 167$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{HF}, \text{g}) = -273.30 \pm 0.70 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 167$$

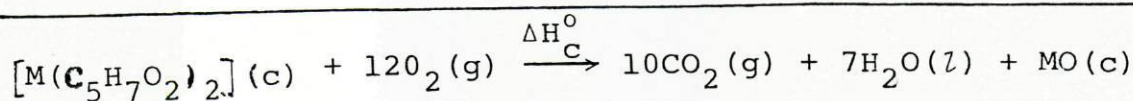
$$\Delta H_f^\circ(\text{CF}_4, \text{g}) = -993.20 \pm 0.75 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 320$$

e os valores das entalpias de formação padrão dos óxidos metálicos cristalinos registados na Tabela 10.3.

TABELA 10.4

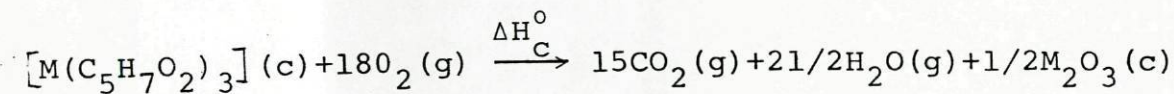
Valores calculados para as entalpias de combustão de alguns acetilacetonatos metálicos

(Valores em kJ mol^{-1})



	$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{c})$	$\Delta H_{\text{C}}^{\circ}$
$[\text{Co}(\text{acac})_2]$	-868	-5307
$[\text{Ni}(\text{acac})_2]$	-861	-5314
$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$	-764	-5328
$[\text{Be}(\text{acac})_2]$	-1250	-5295

Valor médio = -5311 ± 7



	$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{c})$	$\Delta H_{\text{C}}^{\circ}$
$[\text{Cr}(\text{acac})_3]$	-1565	-7910
$[\text{Mn}(\text{acac})_3]$	-1379	-8004
$[\text{Fe}(\text{acac})_3]$	-1315	-8001
$[\text{Ga}(\text{acac})_3]$		-7963*
$[\text{In}(\text{acac})_3]$		-7961*
$[\text{Al}(\text{acac})_3]$		-7948*

Valor médio = -7964 ± 14

* - Valores experimentais (Ref. 97)

TABELA 10.5

Valores calculados para as entalpias de combustão de alguns
benzoilacetatos metálicos
(Valores em kJ mol^{-1})

$$[M(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2] (\text{c}) + 23\text{O}_2 (\text{g}) \xrightarrow{\Delta H_{\text{C}}^{\circ}} 20\text{CO}_2 (\text{g}) + 9\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + \text{MO} (\text{c})$$

	$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{c})$	$\Delta H_{\text{C}}^{\circ}$
$[\text{Co}(\text{bzac})_2]$	-632	-10049
$[\text{Ni}(\text{bzac})_2]$	-632	-10051
$[\text{Cu}(\text{bzac})_2]$	-591	-10007
$[\text{Be}(\text{bzac})_2]$	-1013	-10039
		Valor médio = -10036±10

$$[M(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_3] (\text{c}) + 69/2\text{O}_2 (\text{g}) \xrightarrow{\Delta H_{\text{C}}^{\circ}} 30\text{CO}_2 (\text{g}) + 27/2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 1/2\text{M}_2\text{O}_3 (\text{c})$$

	$\Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{c})$	$\Delta H_{\text{C}}^{\circ}$
$[\text{Cr}(\text{bzac})_3]$	-1185	-15050
$[\text{Mn}(\text{bzac})_3]$	-1045	-15099
$[\text{Fe}(\text{bzac})_3]$	-985	-15091
$[\text{Al}(\text{bzac})_3]$	-1484	-15018
		Valor médio = -15064±19

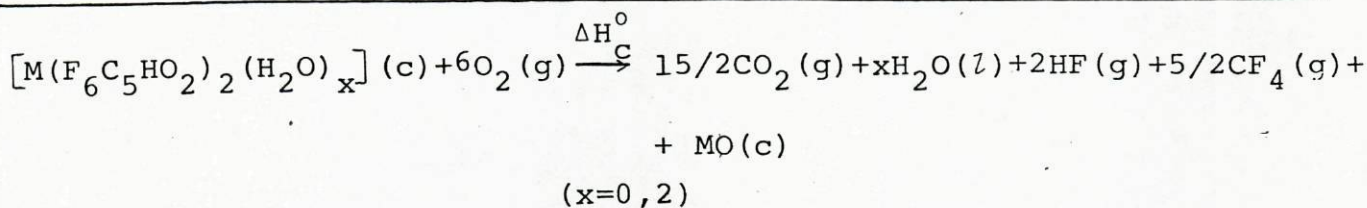
TABELA 10.6

Valores calculados para as entalpias de combustão de alguns trifluoroacetilacetatos metálicos
(Valores em kJ mol^{-1})

$[\text{M}(\text{F}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_x](\text{c}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow[\text{x}=0,1]{\Delta\text{H}_\text{C}^\circ} 10\text{CO}_2(\text{g}) + (\text{x}+1)\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 6\text{HF}(\text{g}) + \text{MO}(\text{c})$	$\Delta\text{H}_\text{f}^\circ(\text{c})$	$\Delta\text{H}_\text{C}^\circ$
$[\text{Mn}(\text{tfac})_2\text{H}_2\text{O}]$	-2609	-3923
$[\text{Co}(\text{tfac})_2]$	-2138	-3962
$[\text{Cu}(\text{tfac})_2]$	-2063	-3954
$[\text{Be}(\text{tfac})_2]$	-2498	-3972
		Valor médio = -3954±11
$[\text{M}(\text{F}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2)_3](\text{c}) + 27/2\text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta\text{H}_\text{C}^\circ} 30\text{CO}_2(\text{g}) + 3/2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 9\text{HF}(\text{g}) + 1/2\text{M}_2\text{O}_3(\text{c})$	$\Delta\text{H}_\text{f}^\circ(\text{c})$	$\Delta\text{H}_\text{C}^\circ$
$[\text{Cr}(\text{tfac})_3]$	-3486	-5876
$[\text{Fe}(\text{tfac})_3]$	-3220	-5983
$[\text{Al}(\text{tfac})_3]$	-3696	-5933
		Valor médio = -5931±31

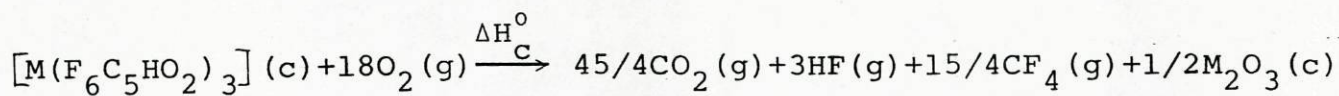
TABELA 10.7

Valores calculados para as entalpias de combustão de alguns hexafluoroacetilacetatos metálicos
(Valores em kJ mol⁻¹)



	$\Delta H_f^0(c)$	ΔH_C^0
[Mn(hfac) ₂ (H ₂ O) ₂]	-4163	-2775
[Co(hfac) ₂ (H ₂ O) ₂]	-4009	-2782
[Ni(hfac) ₂ (H ₂ O) ₂]	-4003	-2789
[Cu(hfac) ₂]	-3311	-2826

Valor médio = -2793±11

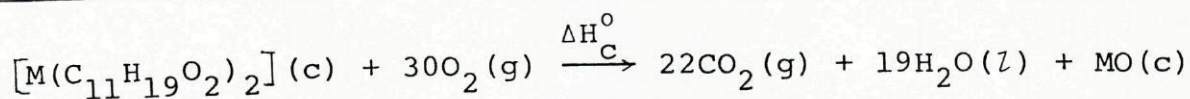


	$\Delta H_f^0(c)$	ΔH_C^0
[Cr(hfac) ₃]	-5471	-4071
[Fe(hfac) ₃]	-5115	-4268

Valor médio = -4270±98

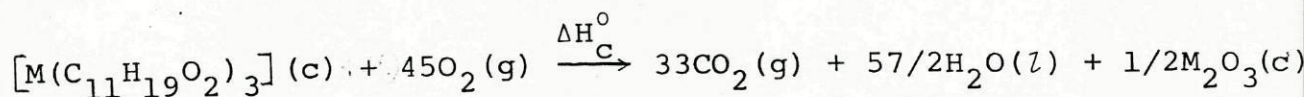
TABELA 10.8

Valores calculados para as entalpias de combustão de alguns
dipivaloilmatanatos metálicos
(Valores em kJ mol^{-1})



	$\Delta\text{H}_\text{f}^\circ(\text{c})$	$\Delta\text{H}_\text{C}^\circ$
$[\text{Ni}(\text{dpm})_2]$	-1177	-13151
$[\text{Cu}(\text{dpm})_2]$	-1111	-13132
$[\text{Be}(\text{dpm})_2]$	-1552	-13145

Valor médio = -13143 ± 6



	$\Delta\text{H}_\text{f}^\circ(\text{c})$	$\Delta\text{H}_\text{C}^\circ$
$[\text{Cr}(\text{dpm})_3]$	-1977	-19726
$[\text{Mn}(\text{dpm})_3]$	-1862	-19750
$[\text{Fe}(\text{dpm})_3]$	-1813	-19731
$[\text{Al}(\text{dpm})_3]$	-2255	-19715

Valor médio = -19730 ± 5

Na Tabela 10.9 resumem-se os valores médios obtidos para os cálculos das entalpias de combustão de acetilacetatos, benzilacetatos, trifluoroacetilacetatos, hexafluoroacetilacetatos e dipivaloilmetanatos de diferentes metais, de acordo com os cálculos descritos nas Tabelas 10.4 a 10.8. A última coluna da Tabela 10.9 representa $2/3$ do valor médio obtido para a entalpia de combustão dos complexos do tipo $M^{III}(\beta\text{dic})_3$ que está em excelente acordo com o valor médio da entalpia de combustão dos complexos do tipo $M^{II}(\beta\text{dic})_2$, o que parece comprovar a hipótese anteriormente formulada.

TABELA 10.9

Valores médios das entalpias de combustão calculadas para diferentes β -dicetonatos em kJ mol^{-1}

Ligando	$M^{II} (\beta \text{dic})_2$	$M^{III} (\beta \text{dic})_3$	
Hacac	-5311	-7964	$-7964 \times 2/3 = -5309$
Hbzac	-10036	-15064	$-15064 \times 2/3 = -10043$
Htfac	-3954	-5931	$-5931 \times 2/3 = -3954$
Hhfac	-2793	-4270	$-4270 \times 2/3 = -2780$
Hdpm	-13143	-19730	$-19730 \times 2/3 = -13153$

APÊNDICES

APÊNDICE 1 - VALORES AUXILIARES PARA O CÁLCULO DE ENERGIAS DE COM-
BUSTÃO

Apresentam-se, na Tabela A1, valores de alguns parâmetros necessários aos cálculos das determinações experimentais das energias de combustão.

Estes valores: fórmula empírica, massa específica, factor de massa (para obtenção de "massa verdadeira"), factor de dióxido de carbono (anteriormente definido) e a variação de energia interna do composto com a pressão a temperatura constante, foram, quando apropriado, retirados da literatura.

Os valores, dentro de parêntesis, foram estimados por analogia com valores publicados para compostos estruturalmente semelhantes.

TABELA A1

Valores auxiliares para o cálculo de energias de combustão

Composto	Fórmula	$\rho/g\text{ cm}^{-3}$	Factor de massa	Factor CO_2	$-(\frac{\delta U}{\delta p})/Jg^{-1}\text{ MPa}^{-1}$
ALGODÃO	$\text{CH}_{1.686}\text{O}_{0.843}$ ¹⁹⁷	1.5 ^{197, 198}	1.00066	1.618138	0.24 ^{197, 198}
MELINEX (seca)	$\text{C}_{10}\text{H}_{8}\text{O}_4$ ²⁰⁷	1.38 ^{197, 198}	1.00073	2.28620 ²⁰⁷	0.03 ^{197, 198}
PIVALOILPROPIONILMETANO	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$	(0.96)	1.00113	2.534875	(0.32)
DIISOBUTIRILMETANO	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$	(0.96)	1.00113	2.534875	(0.32)
ISOBUTIRILPIVALOILMETANO	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	(0.955)	1.00111	2.584995	(0.32)
DIPIVALOILMETANO	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	(0.95)	1.00114	2.627054	(0.32)

APÊNDICE 2 - ESTIMATIVA DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DE ALGUMAS β -DICE-
TONAS

Desde 1940 que têm sido propostos diferentes esquemas para o cálculo de diversos parâmetros termodinâmicos ³. De entre todos, citam-se pelas importantes aplicações que têm tido, os esquemas de LAIDLER ⁴, dos "grupos" ³²¹ e de ALLEN ³²². No entanto, pode mostrar-se que os três esquemas são equivalentes ³, podendo estabelecer-se relações de dependência entre os correspondentes parâmetros característicos, pelo que, na sua aplicação, os três esquemas conduzirão a resultados idênticos.

Dada a equivalência entre os três esquemas escolheu-se, no presente trabalho, o esquema "dos grupos".

Muito embora as β -dicetonas existam predominantemente na forma enólica (ver ponto 1.2.1 deste trabalho), não é possível estimar valores razoáveis para $\Delta H_f^0(\text{enol}, g)$, por aplicação directa de um esquema de energia de ligação, devido à dificuldade em arbitrar valores para a energia de deslocalização e para a energia da ligação de hidrogênio intramolecular.

Para a acetilacetona, WHELAND ³²³ estimou que a ligação de hidrogênio e o sistema deslocalizado estabilizam a forma enólica, respectivamente de 20-40 kJ mol⁻¹ e 8-12 kJ mol⁻¹; no entanto, tais valores parecem ser extremamente baixos. Contudo, é possível estimar o valor de $\Delta H_f^0(\text{enol}, g)$, indirectamente, derivando um esquema de energia de ligação para $\Delta H_f^0(\text{ceto}, g)$, com base no valor publicado para $\Delta H_f^0(\text{Hacac}, \text{ceto}, g)$ ²⁰⁶ e, utilizando os parâmetros

de grupo ⁺ compilados por COX e PILCHER ³.

Com base nesta hipótese, registam-se na Tabela A2, os valores obtidos para $\Delta H_f^0(\text{ceto}, g)$ assim como os valores calculados para $\Delta H_f^0(\text{enol}, g)$, admitindo um valor constante de $-10.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ver ponto 4.2, deste trabalho) para a entalpia de enolização dos vapores das β -dicetonas.

TABELA A2

Valores estimados para as entalpias de formação padrão, no estado gasoso, das β -dicetonas
(Valores em kJ mol^{-1})

β -dicetona	$\Delta H_f^0(\text{ceto}, g)$	$\Delta H_f^0(\text{enol}, g)$
Htfac	-1003.8	-1013.8
Hhfac	-1633.3	-1643.3
Hpiprm [*]	-468.5	-478.5
Hdibm [*]	-465.3	-475.3
Hibpm [*]	-492.6	-502.6
Hdpm [*]	-519.8	-529.8

* Valores experimentais das entalpias de formação padrão destes compostos foram determinados neste trabalho (ver Cap. 4)

⁺ Utilizam-se as seguintes contribuições de entalpia para $\Delta H_f^0(g)/\text{kJ mol}^{-1}$:

$[\text{C}-(\text{CO})_2(\text{H})_2]$, -24.78; $[\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3]$, -42.34; $[\text{C}-(\text{CO})(\text{H})_3]$, -42.34;

$[\text{C}-(\text{C})(\text{H})_2(\text{CO})]$, -21.42; $[\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})(\text{CO})]$, -3.10;

$[\text{C}-(\text{C})_3(\text{CO})]$, +11.97; $[(\text{CO})-(\text{C})_2]$, -132.47;

$[(\text{CO})-(\text{C})(\text{C}_b)]$, -136.86; $[\text{C}-(\text{F})_3(\text{C})]$, -671.78.

Note-se que os valores das entalpias de formação padrão da trifluoroacetilacetona e da hexafluoroacetilacetona aqui estimados, foram os utilizados nos cálculos anteriormente apresentados neste trabalho, uma vez que, além de não haver valores experimentais para esses parâmetros, a sua medição não será fácil. Na realidade, além da combustão de compostos fluorados exigir bombas calorimétricas especiais e técnicas específicas, só disponíveis em laboratórios que se dedicam ao estudo deste tipo de compostos, a alta volatilidade das duas β -dicetonas fluoradas usadas neste trabalho, introduzirá dificuldades adicionais à preparação das amostras para a combustão.

APÊNDICE 3 - ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE A DISSOCIAÇÃO, EM FASE GASOSA, DE HEXAFLUOROACETILACETONATOS METÁLICOS DIIDRATADOS

Com base nos resultados experimentais de medições da variação da pressão de vapor com a temperatura, de alguns complexos metálicos de β -dicetonas e, das respectivas entalpias de sublimação, obtidos por NAGHIBI⁹⁹, calcularam-se valores aproximados das entropias de sublimação, para temperaturas da ordem dos 400 K, tendo-se obtido os valores registados na Tabela A3.1.

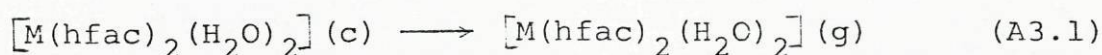
TABELA A3.1

Entropias de sublimação de alguns β -dicetonatos metálicos

Composto	$\Delta S^{\circ} / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
[Be(acac) ₂]	196
[Be(tfac) ₂]	192
[Be(dpm) ₂]	190
[Al(acac) ₃]	250
[Al(tfac) ₃]	244
[Al(dpm) ₃]	254
[Cr(acac) ₃]	247

Os valores obtidos parecem indicar haver uma diferença nítida entre os valores de ΔS^0 para β -dicetonatos de catiões divalentes e catiões trivalentes. Assim, para os β -dicetonatos em questão, $[M(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), admita-se um valor médio de $195 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ para as respectivas entropias de sublimação.

Supondo que os valores de ΔH medidos (ver ponto 8.2.2 deste trabalho, Tabelas 8.13 a 8.15) correspondiam ao hipotético processo de sublimação dos compostos, representado por:



calcularam-se os valores de ΔG^0 para estes hipotéticos processos de sublimação e, subsequentemente, as respectivas pressões de vapor de sólido ($\Delta G = -RT \ln p$) às temperaturas a que foram realizadas as medições. Os valores obtidos encontram-se registados na Tabela A2.2.

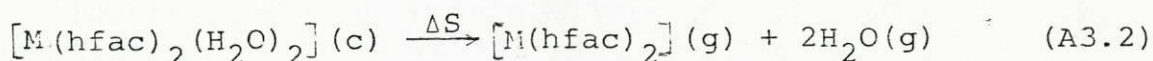
TABELA A3.2

Pressões de vapor estimadas para alguns complexos cristalinos de β -dicetonatos metálicos

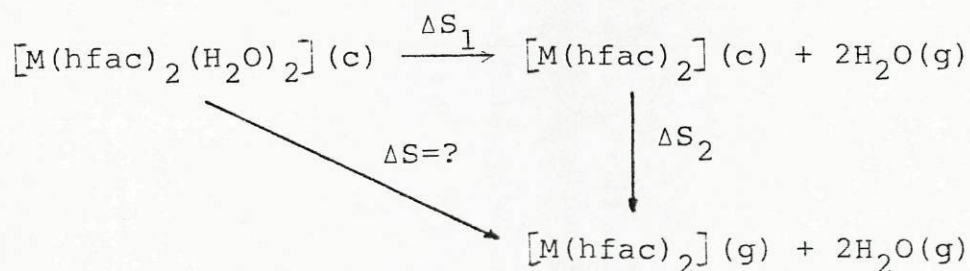
Composto	T/K	p/mmHg
$[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	408	2×10^{-20}
$[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	405	2×10^{-26}
$[\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	452	9×10^{-26}

Estes valores de pressão de vapor são extraordinariamente pequenos para que uma verdadeira sublimação (representada pela equação A3.1), possa ter lugar nas condições experimentais utilizadas.

Por outro lado, se se admitir que, o processo que na realidade ocorre é a "dissociação" representada por:



uma estimativa da variação de entropia associada a este processo de dissociação, ΔS , pode ser feita com base no seguinte ciclo:



donde $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$.

O valor de ΔS_1 pode ser estimado com base na relação:

$$\begin{aligned} \Delta S_1 = S^0 \{ [M(\text{hfac})_2], \text{c} \} - S^0 \{ [M(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2], \text{c} \} + \\ + 2S^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \end{aligned}$$

Uma estimativa da diferença das entropias absolutas dos β -dicetonatos metálicos nas suas formas anidras e diidratadas, pode ser efectuada a partir de valores da literatura para as entropias absolutas de alguns sais (anidros e hidratados) dos metais em questão. Com efeito, a Tabela A3.3 mostra que a variação de entropia por libertação de uma molécula de água é relativamente constante, e que o seu valor médio pode ser estimado em $-42 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Assim, assumindo o mesmo valor para a libertação de uma molécula de água nos complexos, estima-se

$$S^{\circ}\{[M(\text{hfac})_2], c\} - S^{\circ}\{[M(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2], c\} =$$

$$= 2 \times (-42) = -84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

O valor da entropia absoluta da água, gasosa, é de $S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, g) = 188.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ²¹⁹, donde se calcula $\Delta S_1 = 293 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

O valor de ΔS_2 é assumido como $195 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ com base na hipótese formulada sobre os valores da Tabela A3.1. Assim, estima-se $\Delta S = 488 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Com base neste valor de ΔS , e nos valores das entalpias de dissociação medidas, estimaram-se os valores de ΔG , à temperatura de dissociação, para cada um dos processos. Calcularam-se, então, os valores das constantes de equilíbrio, a partir da relação $\Delta G = -RT \ln K_p$ e, a partir destes, os valores das pressões de vapor dos β -dicetonatos anidros e da água. Estes valores encontram-se registados na Tabela A3.4.

Verifica-se que, os valores das pressões de vapor agora obtidos são significativamente mais pequenos que os calculados com base no hipotético processo de sublimação e, compatíveis com a obtenção de uma dissociação nas condições experimentais utilizadas.

Os valores obtidos, necessariamente grosseiros devido às hipóteses rudimentares formuladas por falta de parâmetros mais precisos, têm de ser encarados como uma simples indicação da viabilidade experimental do processo postulado, não podendo ter qualquer significado absoluto. Com efeito, é de realçar que nas estimativas efectuadas, se usaram valores de entropias à temperatura de 298 K, muito embora os processos em estudo tivessem lugar a temperaturas muito mais elevadas.

TABELA A3.3

Entropias absolutas de alguns compostos de manganês(II),
cobalto(II), níquel(II) e cobre(II)
(Valores em $J K^{-1} mol^{-1}$)

Composto	$S^{\circ}(c) \text{ }^{268}$	δS	$\delta S/mol H_2O$
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	303	84	42
$MnCl_2 \cdot 2H_2O$	219	45	45
$MnCl_2 \cdot H_2O$	174	56	56
$MnCl_2$	118		
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	343	155	39
$CoCl_2 \cdot 2H_2O$	188	79	40
$CoCl_2$	109		
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	406	38	38
$CoSO_4 \cdot 6H_2O$	368	250	42
$CoSO_4$	118		
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	344	101	50
$NiCl_2 \cdot 4H_2O$	243	67	33
$NiCl_2 \cdot 2H_2O$	176	78	39
$NiCl_2$	97.6		
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	379	45	45
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	334	242	40
$NiSO_4$	92.0		
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	300	79	40
$CuSO_4 \cdot 3H_2O$	221	75	38
$CuSO_4 \cdot H_2O$	146	37	37
$CuSO_4$	109		

Valor médio $\delta S = 42 \pm 2$

TABELA A3.4

Valores estimados para o processo de dissociação

Complexo	$\Delta H_{\text{obs}, T} / \text{kJ mol}^{-1}$	T/K	$\Delta G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\ln K_p$	$P [M(\text{hfac})_2] / \text{mmHg}$	$P_{\text{H}_2\text{O}} / \text{mmHg}$
$[\text{Mn}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	256	408	56.9	-16.8	2	4
$[\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	301	405	103	-30.7	2×10^{-2}	3×10^{-2}
$[\text{Ni}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	334	458	110	-29.0	3×10^{-2}	6×10^{-2}

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- 1 - T.L.Cottrell, "The Strengths of Chemical Bonds", Butterworths, London, (1958).
- 2 - W.A.Chupka, J. Chem. Phys., 48, 2337, (1968).
- 3 - J.D.Cox e G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London, (1970).
- 4 - K.J.Laidler, Can. J. Chem., 34, 626, (1956).
- 5 - D.A.Pittam e G. Pilcher, J.C.S.Faraday Trans. I, 68, 2224, (1972).
- 6 - C.T.Mortimer, "Reactions Heats and Bond Strengths", Pergamon Press, Oxford, (1962).
- 7 - J.A.Connor, Topics in Current Chemistry, 71, 71, (1977).
- 8 - M.N. Jones e H.A. Skinner, Annual Reports, Section C, 76 253, The Royal Society of Chemistry, London, (1979).
- 9 - A. Combes, C.R.Acad. Sci. Paris, 105, 871, (1887).
- 10 - A. Combes, Ann. Chim., 12, 199, (1887).
- 11 - A. Combes, Compt. Rend., 105, 869, (1887).
- 12 - A. Combes, Compt. Rend., 108, 415, (1889).

- 13 - A. Combes, Compt. Rend., 119, 1222, (1894).
- 14 - J. P. Flacker, Prog. Inorg. Chem., 7, 361, (1966).
- 15 - R. W. Moshier e R. E. Sievers, "Gas Chromatography of Metal Chelates", Pergamon Press, Oxford, (1965).
- 16 - D. P. Graddon, Coord. Chem. Rev., 4, 1, (1969).
- 17 - J. J. Fortman e R. E. Sievers, Coord. Chem. Rev., 6, 331, (1971).
- 18 - K. C. Joshi e V. N. Pathak, Coord. Chem. Rev., 22, 37, (1977).
- 19 - R. C. Mehrotra, R. Bohra e D. P. Gaur, "Metal β -Diketones and Allied Derivatives", Academic Press, London, (1978).
- 20 - K. Meyer, Ber., 44, 2718, (1911).
- 21 - H. Koshimura, J. Saito e T. Okubo, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 632, (1973).
- 22 - J. Saito, T. Mitsuishi e K. Yamagushi, Nippon Kagaku Kaishi, 1973, 749.
- 23 - L. W. Reeves, Can. J. Chem., 35, 1351, (1957).
- 24 - G. K. Schweitzer e E. W. Benson, J. Chem. Eng. Data, 13, 452, (1952).
- 25 - J. P. Calmon, C.R. Acad. Sci. Paris, 268(C), 1435, (1969).
- 26 - J. L. Burdett e M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 86, 2105, (1964).
- 27 - G. Allen e D. R. Dwek, J. Chem. Soc. (B), 1966, 161.

- 28 - G. S. Hammond, W. G. Borduin e G. A. Guter, J. Am. Chem. Soc., 81, 4682, (1959).
- 29 - J. D. Park, H. A. Brown e J. R. Lacher, J. Am. Chem. Soc., 75, 4753, (1953).
- 30 - R. L. Lintvedt e H. F. Holtzclaw, Jr., J. Am. Chem. Soc., 88, 2713, (1966).
- 31 - S. F. Tayyari, Th. Zeegers-Huyskens e J. L. Wood, Spectrochim. Acta, 35A, 1265, (1979).
- 32 - D. J. Cram e G. S. Hammond, "Organic Chemistry", 2^a edição, McGraw-Hill, New York, (1964).
- 33 - S. P. Patel, Ph. D. Thesis, University of Surrey, (1973).
- 34 - H. Koshimura e T. Okubo, Anal. Chim. Acta, 49, 67, (1970).
- 35 - G. A. Guter e G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc., 78, 5166, (1956).
- 36 - J. B. Conant e A. F. Thompson, Jr., J. Am. Chem. Soc., 54, 4039, (1932).
- 37 - R. Schrenk, J. Am. Chem. Soc., 71, 1881, (1949).
- 38 - J. Powling e H. J. Bernstein, J. Am. Chem. Soc., 73, 4353, (1951).
- 39 - G. Briegleb e W. Strohmeier, Angew. Chem., 64, 409, (1952).
- 40 - A. L. Andreassen e S. H. Bauer, J. Mol. Structure, 12, 381, (1972).
- 41 - A. H. Lowrey, C. George, P. D'Antonio e J. Karle, J. Am. Chem. Soc., 93, 6399, (1971).

- 42 - A. L. Andreassen, D. Zebelman e S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., 93, 1148, (1971).
- 43 - D. Smmingsen, Acta Chem. Scand., 26, 143, (1972).
- 44 - A. Langseth e B. P. Stoicheff, Can. J. Phys., 34, 50, (1956).
- 45 - R. L. Hilderbrandt, A. L. Andreassen e S. H. Bauer, J. Phys. Chem., 74, 1586, (1970).
- 46 - K. Kimura e M. Kubo, J. Chem. Phys., 30, 151, (1959).
- 47 - U. Blukis, B. H. Kasai e J. Myers, J. Chem. Phys., 38, 2753, (1963).
- 48 - D. Gibson, Coord. Chem. Rev., 4, 225, (1969).
- 49 - D. W. Thompson, Structure and Bonding, 9, 27, (1972).
- 50 - B. Morosin, Acta Cryst., 19, 131, (1965).
- 51 - J. P. Flacker, Jr., e A. Avdeef, Inorg. Chem., 13, 1864, (1974).
- 52 - J. Iball e C. H. Morgan, Acta Cryst., 23, 239, (1967).
- 53 - P. K. Hon e C. E. Pfluger, J. Coord. Chem., 3, 67, (1973).
- 54 - Z. A. Starikova e E. A. Shugam, J. Struct. Chem., 10, 290, (1969).
- 55 - T. S. Piper e R. L. Belford, Mol. Phys., 5, 169, (1962).
- 56 - E. C. Lingafelter e R. L. Braun, J. Am. Chem. Soc., 88, 2951, (1966).

- 57 - E. C. Lingafelter, Coord. Chem. Rev., 1, 151, (1966).
- 58 - M. Calvin e K. W. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 67, 2003, (1945).
- 59 - J. P. Collman, R. A. Moss, S. D. Goldby e W. S. Trhanovsky, Chem. and Ind., 1960, 1213.
- 60 - D. Djordjevic, J. Lewis e R. S. Nyholm, Chem. and Ind., 1959, 122.
- 61 - R. W. Kluiber, J. Am. Chem. Soc., 82, 4839, (1960).
- 62 - B. G. Thomas, M. L. Morris e R. L. Hilderbrandt, J. Mol. Struct., 35, 241, (1976).
- 63 - B. G. Thomas, M. L. Morris e R. L. Hilderbrandt, Inorg. Chem., 17, 2901, (1978).
- 64 - M. L. Morris e R. L. Hilderbrandt, J. Mol. Struct., 53, 69, (1979).
- 65 - R. D. Gillard e G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 58, 5885, (1963).
- 66 - S. Ooi e Q. Fernando, Chem. Commun., 1967, 532.
- 67 - D. P. Graddon e G. M. Mockler, Aust. J. Chem., 17, 1119, (1964).
- 68 - J. T. Hashagen e J. P. Flacker, Jr., J. Am. Chem. Soc., 87 2821, (1965).
- 69 - R. C. Elder, Inorg. Chem., 7, 1117, (1968).
- 70 - M. B. Hursthouse, M. A. Laffey, P. T. Moore, D. B. New, P. R. Raithby e P. Thornton, J. C. S. Dalton, 1982, 307.

- 71 - M. A. Laffey e P. Thornton, J. C. S. Dalton, 1982, 313.
- 72 - S. Koda, S. Ooi, H. Kuroya, Y. Nishikawa, Y. Nakamura e S. Kawaguchi, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 8, 89, (1972).
- 73 - J. A. Bertrand e A. R. Kalyanamaran, Inorg. Chim. Acta, 5, 167, (1971).
- 74 - H. Montgomery e E. C. Lingafelter, Acta Cryst., 17, 1481, (1964).
- 75 - J. A. Bertrand e R. I. Kaplan, Inorg. Chem., 5, 489, (1966).
- 76 - M. L. Morris, R. W. Moshier e R. E. Sievers, Inorg. Chem., 2, 411, (1963).
- 77 - F. A. Cotton e R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 82, 2979, (1960).
- 78 - G. Bullen, Acta Cryst., 12, 703, (1959).
- 79 - F. A. Cotton e R. C. Elder, Inorg. Chem., 5, 423, (1966).
- 80 - F. A. Cotton e R. Eiss, J. Am. Chem. Soc., 90, 38, (1968).
- 81 - S. Shibata, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 753, (1957).
- 82 - S. Shibata, S. Onuma, A. Iwase e H. Inoue, Inorg. Chim. Acta, 25, 33, (1977).
- 83 - G. J. Bullen, R. Mason e P. Pauling, Inorg. Chem., 4, 456, (1965).
- 84 - M. J. Bennet, F. A. Cotton e R. Eiss, Acta Cryst., B24, 904, (1968).
- 85 - F. A. Cotton e R. C. Elder, Inorg. Chem., 4, 1145, (1965).

- 86 - A. Choplin-Gast e R. Hugel, Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, 1244.
- 87 - A. Choplin-Gast e R. Hugel, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 2595, (1972).
- 88 - F. A. Cotton e J. J. Wise, Inorg. Chem., 5, 1200, (1966).
- 89 - F. A. Cotton e J. S. Wood, Inorg. Chem., 3, 245, (1964).
- 90 - P. K. Hon, C. E. Pluger e R. L. Belford, Inorg. Chem., 5, 516, (1966).
- 91 - F. A. Cotton, C. E. Rice e G. W. Rice, Inorg. Chim. Acta, 24, 231, (1977).
- 92 - M. M. Jones, B. Y. Yowe e W. R. May, Inorg. Chem., 1, 166, (1962).
- 93 - J. L. Wood e M. M. Jones, J. Phys. Chem., 67, 1049, (1963).
- 94 - J. L. Wood e M. M. Jones, Inorg. Chem., 3, 1553, (1964).
- 95 - D. T. Farrar e M. M. Jones, J. Phys. Chem., 68, 1717, (1964).
- 96 - Y. Kawasaki, T. Tanaka e R. Okawara, Technol. Reports Osaka Univ., 13, 217, (1963); citado em C.A., 59, 8190c, (1963).
- 97 - K. J. Cavell e G. Pilcher, J. C. S. Faraday Trans. I, 73, 1590, (1977).
- 98 - S. J. Ashcroft e C. T. Mortimer, "Thermochemistry of Transition Metal Complexes", Academic Press, London, (1970).
- 99 - H. Naghibi, Ph. D. Thesis, University of Surrey, (1977).

- 100 - J. O. Hill e R. J. Irving, J. Chem. Soc.(A), 1967, 1413.
- 101 - J. O. Hill e R. J. Irving, J. Chem. Soc.(A), 1968, 3116.
- 102 - J. O. Hill e R. J. Irving, J. Chem. Soc.(A), 1968, 1052.
- 103 - W. Kakolowicz e E. Giera, 4^{ème} Conf. Int. Therm. Chim.,
Montpellier, 1, 73, (1975).
- 104 - R. J. Irving e M. A. V. Ribeiro da Silva, J. C. S. Dalton,
1981, 99.
- 105 - W. Kakolowicz e E. Giera, Thermochimica Acta, 32, 19,
(1979).
- 106 - R. J. Irving e M. A. V. Ribeiro da Silva, J. C. S. Dalton,
1978, 399.
- 107 - W. Kakolowicz e E. Giera, Roczniki Chemii, Ann. Soc. Chim.
Polonorum, 47, 1817, (1973).
- 108 - G. Pilcher, K. J. Cavell, D. C. Garner e S. Parkes, J. C. S.
Dalton Trans., 1978, 1311.
- 109 - K. J. Cavell, J. A. Connor, G. Pilcher, M. A. V. Ribeiro
da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, H. A. Skinner,
Y. Virmani e M. T. Zafarani-Moattar, J. C. S. Faraday
Trans. I, 77, 1585, (1981).
- 110 - R. J. Irving e M. A. V. Ribeiro da Silva, resultados não
publicados.
- 111 - J. O. Hill e R. J. Irving, J. Chem. Soc.(A), 1966, 971.
- 112 - R. J. Irving e G. W. Walter, J. Chem. Soc.(A), 1969, 2690.
- 113 - M. A. V. Ribeiro da Silva e A. M. M. V. Reis, Thermochimi
ca Acta, 55, 89, (1982).

- 114 - M. A. V. Ribeiro da Silva e A. M. M. V. Reis, Bull. Chem.Soc. Japan, 52, 3080, (1979).
- 115 - M. A. V. Ribeiro da Silva e A. M. M. V. Reis, resultados não publicados.
- 116 - M. A. V. Ribeiro da Silva, resultados não publicados.
- 117 - R. J. Irving e M. A. V. Ribeiro da Silva, J. C. S. Dalton, 1977, 413.
- 118 - R. J. Irving e M. A. V. Ribeiro da Silva, J. C. S. Dalton, 1976, 1940 .
- 119 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão, M. D. M. Cruz e A. P. S. M. C. Carvalho, Proceedings of "1st International Conference on Thermodynamics of Solutions", Paper D.10, Santiago de Compostela, (1979).
- 120 - R. J. Irving, R. A. Schultz e H. Naghibi, resultados não publicados.
- 121 - F. D. Rossini e W. E. Deming, J. Wash. Acad. Sci., 29, 416, (1939).
- 122 - F. D. Rossini, "Assignment of Uncertainties to Thermochemical Data", Cap. 14 da Ref. 197 .
- 123 - G. Olofsson, "Assignment of Uncertainties", Cap. 6 da Ref. 199.
- 124 - M. L. MacGlashan, "Manual of Symbols and Terminology for Physico-Chemical Quantities and Units", International Union of Pure and Applied Chemistry, Butterworths, London, (1970).
- 125 - Atomic Weights of the Elements, 1971; Pure and Appl. Chem., 30, 637, (1972).

- 126 - R. C. Weast, editor, "Handbook of Chemistry and Physics", 55.^a edição, The Chemical Rubber Co., Cheveland, Ohio, (1974-1975).
- 127 - J. C. Reid e M. Calvin, J. Am. Chem. Soc., 72, 2948, (1950).
- 128 - A. L. Henne, M. S. Newman, L. L. Quill e R. A. Staniforth, J. Am. Chem. Soc., 69, 1819, (1947).
- 129 - R. L. Belford, A. E. Martell e M. Calvin, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 11, (1956).
- 130 - R. N. Hazeldine, W. K. R. Musgrave, F. Smith e L. M. Turton, J. Chem. Soc., 1951, 609.
- 131 - A. Brändström, Arkiv Kemi, 1, 481, (1950).
- 132 - S. Wideqvist, Acta Chem. Scand., 3, 303, (1949).
- 133 - J. T. Adams e C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 66, 1220, (1944).
- 134 - W. C. Fernelius e J. E. Blanch, Inorg. Syntheses, 5, 130, (1957).
- 135 - R. C. Fay e T. S. Piper, J. Am. Chem. Soc., 84, 2303, (1962).
- 136 - R. G. Charles, Inorg. Syntheses, 8, 138, (1966).
- 137 - A. M. Fatta e R. L. Lintvedt, Inorg. Chem., 10, 478, (1971).
- 138 - R. F. Handy e R. L. Lintvedt, Inorg. Chem., 13, 893, (1974).
- 139 - M. L. Morris, R. W. Moshier e R. E. Sievers, Inorg. Chem., 2, 411, (1963).
- 140 - G. S. Hammond, D. C. Nonhebel e C. S. Wu, Inorg. Chem., 2, 73, (1963)

- 141 - E. W. Berg e N. M. Herrera, Anal. Chim. Acta, 60, 117, (1972).
- 142 - G. M. Bancroft, A. G. Maddock, W. K. Ong, R. H. Prince e A. J. Stone, J. Chem. Soc. (A), 1967, 1966.
- 143 - R. L. Lintvedt e L. K. Kernitsky, Inorg. Chem., 9, 491, (1970).
- 144 - R. C. Fay e T. S. Piper, J. Am. Chem. Soc., 85, 500, (1963).
- 145 - J. C. Goan, C. H. Huether e H. E. Podall, Inorg. Chem., 2, 1078, (1963).
- 146 - H. D. Gafney, R. L. Lintvedt e I. S. Jaworiwsky, Inorg. Chem., 9, 1728, (1970).
- 147 - E. W. Berg e J. T. Truemper, J. Phys. Chem., 64, 487, (1960).
- 148 - R. H. Holm e F. A. Cotton, J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 63, (1960).
- 149 - H. F. Bauer e W. C. Drinkard, J. Am. Chem. Soc., 82, 5031, (1960).
- 150 - H. Veening, W. E. Bachman e D. M. Wilkinson, J. Gas. Chromatogr., 5, 248, (1967).
- 151 - W. R. Walker e N. C. Li, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2255, (1965).
- 152 - D. D. Perrin, W. L. F. Armarego e D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, Oxford, (1966).
- 153 - "Química Analítica Complementar, Trabalhos Práticos", Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto, (1968-69).

- 154 - H. A. Flaschka, "EDTA Titrations", Pergamon Press, London, (1959).
- 155 - A. R. Pray, Inorg. Syntheses, 5, 153, (1957).
- 156 - B. R. Tarr, Inorg. Syntheses, 3, 191, (1950).
- 157 - J. L. L. C. O. Cabral, "Anais da Faculdade de Ciências", Porto, Vol. XLVIII, (1965).
- 158 - A. L. Lavoisier e P. S. de Laplace, Mem. Acad. Sci., 1784, 355.
- 159 - J. R. Partington, "A History of Chemistry", Vol. III, 426/535, Macmillan and Co., London, (1962).
- 160 - P. A. Favre e J. T. Silbermann, Ann. Chim. et Phys., 1852(3), 34 e 357.
- 161 - M. Berthelot, Ann. Chim. et Phys., 1882(5), 23 e 160.
- 162 - J. Thomsen, "Thermochemische Untersuchungen", Vol. IV, J. A. Barth, Leipzig, (1886).
- 163 - H. C. Dickinson, Bull. Nat. Bur. Stand., 11, 189, (1914).
- 164 - F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 6, 1, (1931).
- 165 - F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 6, 36, (1931).
- 166 - F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 22, 407, (1939).
- 167 - CODATA, J. Chem. Thermodynamics, 10, 903, (1978).
- 168 - R. S. Jessup e C. B. Green, J. Res. Nat. Bur. Stand., 13, 469, (1939).
- 169 - P. H. Dewey e D. R. Harper, J. Res. Nat. Bur. Stand., 21, 457, (1938).

- 170 - R. S. Jessup, J. Res. Nat. Bur. Stand., 21, 475, (1938).
- 171 - E. J. Prosen e F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 33, 439, (1944).
- 172 - E. J. Prosen, R. S. Jessup e F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 33, 447, (1944).
- 173 - E. J. Huber e C. E. Holley, J. Am. Chem. Soc., 74, 5530, (1952).
- 174 - F. B. Baker, E. J. Huber e C. E. Holley, J. Chem. Thermodynamics, 3, 77, (1971).
- 175 - W. N. Hubbard, "Fluorine Bomb Calorimetry", Cap. 6 da Ref. 198.
- 176 - S. S. Wise, J. L. Margrave, H. M. Feder e W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 67, 815, (1963).
- 177 - E. Rudzitis, H. M. Feder e W. N. Hubbard, J. Phys. Chem., 67, 2388, (1963).
- 178 - D. M. Fairbrother e H. A. Skinner, Trans. Faraday Soc., 52, 456, (1956).
- 179 - G. L. Gal'chenko e N. S. Zangol'nikova, Russ. J. Phys. Chem., 41, 538, 1174, (1967).
- 180 - J. V. Davies, A. E. Pope e H. A. Skinner, Trans. Faraday Soc., 59, 2233, (1963).
- 181 - D. S. Barnes, G. Pilcher, D. A. Pittam, H. A. Skinner, D. Todd e Y. Virmani, J. Less-Common Metals, 36, 177, (1974).
- 182 - D. S. Barnes, G. Pilcher, D. A. Pittam, H. A. Skinner e D. Todd, J. Less-Common Metals, 38, 53, (1974).

- 183 - D. A. Pittam, G. Pilcher, D. S. Barnes, H. A. Skinner e D. Todd, J. Less-Common Metals, 42, 217, (1975).
- 184 - W. D. Good, D. W. Scott e G. Waddington, J. Phys. Chem., 60, 1090, (1956).
- 185 - E. O. Fisher e S. Schreiner, Chem. Ber, 91, 2213, (1958).
- 186 - A. K. Fisher, F. A. Cotton e G. Wilkinson, J. Phys. Chem., 63, 154, (1959).
- 187 - J. A. Connor, H. A. Skinner, Y. Virmani, J. C. S. Faraday Trans. I, 69, 1218, (1973).
- 188 - S. Sunner, Svensk. Kem. Tidr., 58, 71, (1964).
- 189 - W. D. Good, D. M. Fairbrother e G. Waddington, J. Phys. Chem., 62, 853, (1958).
- 190 - G. Pilcher e J. D. M. Chadwick, Trans. Faraday Soc., 63, 2357, (1967).
- 191 - E. J. Prosen, F. W. Maron e F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, 106, (1951).
- 192 - F. M. Fraser e E. J. Prosen, J. Res. Nat. Bur. Stand., 54, 143, (1955).
- 193 - F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 8, 119, (1932).
- 194 - G. Pilcher, H. A. Skinner, A. S. Pell e A. E. Pope, Trans. Faraday Soc., 59, 316, (1963).
- 195 - A. S. Pell e G. Pilcher, Trans. Faraday Soc., 61, 71, (1965).
- 196 - R. A. Fletcher e G. Pilcher, Trans. Faraday Soc., 66, 794, (1970).

- 197 - F. D. Rossini, editor, "Experimental Thermochemistry", Vol. 1, Interscience, New York, (1956).
- 198 - H. A. Skinner, editor, "Experimental Thermochemistry", Vol. 2, Interscience, New York, (1962).
- 199 - S. Sunner e M. Manson, editores, "Experimental Chemical Thermodynamics", Vol. 1, "Combustion Calorimetry", Pergamon Press, Oxford, (1979).
- 200 - E. J. Prosen e F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand., 29, 289, (1941).
- 201 - G. Pilcher e L. E. Sutton, Phil. Trans. A, 23, 248, (1955).
- 202 - R. S. Jessup, J. Res. Nat. Bur. Stand., 27, 289, (1941).
- 203 - J. Coops, R. S. Jessup e K. van Nes, "Calibration of Calorimeters for Reactions in a Bomb at Constant Volume", Cap. 3 da Ref. 197 .
- 204 - M. L. C. C. H. Ferrão, M. A. V. Ribeiro da Silva, S. Suradi, G. Pilcher e H. A. Skinner, J. Chem. Thermodynamics, 13, 567, (1981).
- 205 - W. D. Good, D. R. Doustin, D. W. Scott, A. George, J. L. Lacina, J. P. Dawson e G. Waddington, J. Phys. Chem., 63, 1133, (1959).
- 206 - J. M. Hacking e G. Pilcher, J. Chem. Thermodynamics, 11, 1015, (1979).
- 207 - H. A. Skinner e A. Snelson, Trans. Faraday Soc., 56, 1776, (1960).
- 208 - L. M. Winkler, Z. Anal. Chem., 102, 99, (1935).

- 209 - J. Coops, K. van Nes, A. Kentie, J. W. Dienske, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 66, 113, (1947).
- 210 - W. N. Hubbard, D. W. Scott e G. Waddington, J. Phys. Chem., 58, 152, (1954).
- 211 - R. S. Jessup, J. Res. Nat. Bur. Stand. 18, 115, (1937).
- 212 - H. M. Huffman, J. Am. Chem.Soc., 60, 1171, (1938).
- 213 - G. Pilcher, Proceedings of Summer School on Calorimetry, Nápoles, (1977).
- 214 - J. Coops, D. Melder, J. W. Dienske e J. Smittenberg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 65, 128, (1946).
- 215 - G. Pilcher, Programa DELTA-T-AD, Departamento de Química, Universidade de Manchester, (1979).
- 216 - E. N. Washburn, J. Res. Nat. Bur. Stand., 10, 525, (1933).
- 217 - S. Sunner, Ph. D. Thesis, University of Lund, (1949), citada na Ref. 199.
- 218 - E. J. Prosen, Nat. Bur. Stand. (U.S.), Report 1119, (1951), citado na Ref. 199.
- 219 - D. D. Wagman et al., "Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties", Technical Note 270-3, Nat. Bur. Stand., Washington, (1968).
- 220 - G. Pilcher, Programa WASH CHOW, Departamento de Química, Universidade de Manchester, (1979).
- 221 - G. R. Nicholson, J. Chem. Soc., 1957, 2431.

- 222 - M. P. Kozina, D. N. Shigorin, A. P. Skoldinov e S. M. Skuratov, Dokl. Aka. Nauk. S.S.S.R., 160, 135, (1965).
- 223 - R. J. Irving e I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 24, 589, (1970).
- 224 - R. J. Irving e M. A. V. Ribeiro da Silva, J. C. S. Dalton Trans., 1975, 798.
- 225 - H. A. Skinner, "Advances in Organometallic Chemistry", 2, 49, (1964).
- 226 - G. Pilcher, "Thermochemistry of Organometallic Compounds Containing Metal-Carbon Linkages" in "Thermochemistry and Thermodynamics", H. A. Skinner, editor, International Review of Science, Physical Chemistry, Series 2, Vol. 10, Butterworths, London, (1975).
- 227 - H. A. Skinner, J. Chem. Thermodynamics, 10, 309, (1978).
- 228 - J. C. Southard, Ind. Eng. Chem., 32, 442, (1940).
- 229 - F. E. Young, J. Am. Chem. Soc., 67, 257, (1945).
- 230 - J. P. Coughlin, J. Am. Chem. Soc., 77, 868, (1965).
- 231 - S. Sunner e I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 13, 97, (1959).
- 232 - A. S. Carson, K. Hartley e H. A. Skinner, Proc. Roy. Soc. (London), A195, 500, (1949).
- 233 - P. A. Fowell e C. T. Mortimer, J. Chem. Soc., 1961, 3793.
- 234 - F. A. Adedeji, K. J. Cavell, S. Cavell, J. A. Connor, G. Pilcher e M. T. Zafarani-Moattar, J. C. S. Faraday Trans I, 75, 603, (1979).
- 235 - K. J. Cavell, C. D. Garner, G. Pilcher e S. Parkes, J. C. S. Dalton, 1979, 1914.

- 236 - J. P. Pedley, H. A. Skinner e C. L. Chernick, Trans. Faraday Soc., 53, 1612, (1957).
- 237 - H. A. Skinner, Rec. Trav. Chim., 73, 991, (1954).
- 238 - K. Hartley, H. O. Pritchard e H. A. Skinner, Trans. Faraday Soc., 47, 254, (1951).
- 239 - J. E. Bennet e H. A. Skinner, J. Chem. Soc., 1961, 2472 .
- 240 - J. A. Connor, G. Pilcher, H. A. Skinner, M. H. Chrisolme, F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., 100, 7738, (1978).
- 241 - "LKB 8700-1 Precision Calorimetry System for Reaction and Solution Calorimetry", Instruction Manual, LKB - Producter AB, Stockolm, (1967).
- 242 - S. Sunner e I. Wadsö, Science Tools, 13, 1, (1966).
- 243 - M. A. V. Ribeiro de Silva, Ph. D. Thesis, University of Surrey, (1973).
- 244 - G. Bosson, F. Gutman e L. M. Simmons, J. Applied Phys., 21, 1267, (1950).
- 245 - I. Wadsö, Science Tools, 13, 33, (1966).
- 246 - S. R. Gunn, J. Phys. Chem. 69, 2902, (1965).
- 247 - D. L. Hansen, E. A. Lewis, J. Chem. Thermodynamics, 3, 35, (1971).
- 248 - A. E. van Til, D. C. Johnson, Thermochimica Acta, 20, 177, (1977).
- 249 - R. L. Montgomery, R. A. Melaugh, C. C. Lau, G. H. Meier, H.H. Chan e F. D. Rossini, J. Chem. Thermodynamics, 9, 915, (1977).

- 250 - T. E. Burchfield e L. G. Hepler, J. Chem. Thermodynamics, 13, 513, (1981).
- 251 - R. J. Irving e I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 18, 195, (1964).
- 252 - "Recomendation for Investigation of THAM as a Reference Substance for Solution Calorimetry", Standards Committee, U.S. Calorimetry Conference, (1967).
- 253 - W. F. Koch, D. L. Biggs e H. Diehl, Talanta, 22, 637, (1975).
- 254 - C. E. Vanderzee, D. H. Waugh e N. C. Haas, J. Chem. Thermodynamics, 13, 1, (1981).
- 255 - G. Ojelund e I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 21, 1838, (1967).
- 256 - J. O. Hill, G. Ojelund e I. Wadsö, J. Chem. Thermodynamics, 1, 111, (1969).
- 257 - S. R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 2, 535, (1970).
- 258 - M. V. Kilday e E. J. Prosen, J. Res. Nat. Bur. Stand., A77, 581, (1973).
- 259 - A. Weisberger, editor, "Physical Methods of Organic Chemistry", Vol. 1, Cap. 10, Interscience, New York, (1959).
- 260 - S. R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 3, 19, (1971).
- 261 - K. H. Gayer e J. Bartel, Thermochimica Acta, 3, 337, (1972).
- 262 - P. Borrel, Thermochimica Acta, 9, 89, (1974).
- 263 - B. Clare, Chemistry in Britain, 16, 24, (1980).

- 264 - F. E. Bartell e R. M. Suggit, J. Phys. Chem., 58, 36, (1954).
- 265 - R. A. Schultz, Ph. D. Thesis, University of London, (1970).
- 266 - T. Morimoto e M. Kiriki, Bull. Chem. Soc. Japan, 53, 3701, (1980).
- 267 - K. J. Cavell, Ph. D. Thesis, La Trobe University, Victoria, (1977).
- 268 - D. D. Wagman et al., "Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties", Technical Note 270-4, Nat. Bur. Stand., Washington, (1969).
- 269 - D. S. Barnes, "CATCH TABLES, Cr, Mo and W Compounds", University of Sussex, (1974).
- 270 - M. F. Koehler e J. P. Coughlin, J. Phys. Chem., 63, 605, (1959).
- 271 - A. Tian, Bull. Soc. Chim., 33, 427, (1923).
- 272 - M. Bérenger-Calvet, J. Chim. Phys., 24, 325, (1927).
- 273 - E. Calvet, C. R. Ac. des Sciences, 226, 1702, (1948).
- 274 - E. Calvet, "Recent Progress in Microcalorimetry", Cap. 17 da Ref. 198.
- 275 - E. Calvet e H. Prat, "Microcalorimétrie", Masson et Cie., Paris, (1956).
- 276 - E. Calvet, "Microcalorimetry of Slow Phenomena", Cap. 12 da Ref. 197.

- 277 - E. Calvet e H. Prat, "Recent Progrès en Microcalorimétrie", Dunod, Paris, (1958).
- 278 - E. Calvet, J. Chim. Phys., 30, 140 e 198, (1933).
- 279 - W. J. Canady, H. M. Papée e K. J. Laidler, Trans. Faraday Soc., 54, 502, (1958).
- 280 - T. W. Zawidzki, H. M. Papée e K. J. Laidler, Trans. Faraday Soc., 55, 1743, (1959).
- 281 - T. W. Zawidzki, H. M. Papée, W. J. Canady e K. J. Laidler, Trans. Faraday Soc., 55, 1738, (1959).
- 282 - H. A. Skinner e Y. Virmani, Rev. Romaine Chim., 17, 467, (1972).
- 283 - J. A. Connor, H. A. Skinner e Y. Virmani, J. C. S. Faraday Trans. I, 68, 1754, (1972).
- 284 - D. L. S. Brown, J. A. Connor e H. A. Skinner, J. C. S. Faraday Trans. I, 70, 1649, (1974).
- 285 - D. L. S. Brown, J. A. Connor, M. L. Leung, M. I. Paz-Andrade e H. A. Skinner, J. Organometal. Chem., 110, 79, (1976).
- 286 - M. T. Zafarani-Moattar, Ph. D. Thesis, University of Manchester, (1979).
- 287 - "Microcalorimètre Calvet, Modèle Haute Température Ambiente-1000°C", Notice d'utilisation, SETARAM, Lyon, France.
- 288 - F. A. Adedeji, D. L. S. Brown, J. A. Connor, M. L. Leung, M. I. Paz-Andrade e H. A. Skinner, J. Organometal Chem., 97, 221, (1975).

- 289 - D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr., e G. C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", Wiley, New York, (1969).
- 290 - I. Barin e O. Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, New York, (1973).
- 291 - G. Beech e R. M. Lintonbom, Thermochimica Acta, 3, 97, (1971).
- 292 - R. J. Irving e M. A. V. Ribeiro da Silva, "Proceedings of 3rd International Conference on Chemical Thermodynamics", Baden Near Viena, September, (1973).
- 293 - S. V. Volkov, E. A. Mazurenko, Zh. N. Bublik, Str., "Svoistva Primen. β -Diketonatov Met., [Mater.Vses.Sem.]", 3rd, 1977 (Publ. 1978), 119-22, editado por V. I. Spitsyn, Izd Nauka, Moscovo, citado em C. A., 91, 79727c, (1979).
- 294 - J. Sachinidis e J. O. Hill, Thermochimica Acta, 35, 59, (1980).
- 295 - R. Teghil, D. Ferro, L. Bencivenni e M. Pelino, Thermochimica Acta, 44, 213, (1981).
- 296 - R. Schulstad, "Determination of Vapour Pressures of Various β -Diketonate Metal Complexes", AD673847, Air Force Institute of Technology, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, (1968), citado na Ref. 99.
- 297 - T. P. Melia e R. Merrifield, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1819, (1970).
- 298 - T. P. Melia e R. Merrifield, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2573, (1970).
- 299 - S. J. Ashcroft, Thermochimica Acta, 2, 512, (1971).

- 300 - E. W. Berg e H. W. Dowling, J. Chem. Eng. Data, 6, 556, (1961).
- 301 - I. K. Igumenov, Yu. V. Chumachenko e S. V. Zemskov, Khim. Termodin. Termokhim., 1979, 65, editado por V. A. Tulupov, Izd. Nauka, Moscovo, citado em C.A., 91, 217803C, (1979).
- 302 - L. Malaspina, R. Gigli e G. Bardi, J. Chem. Thermodynamics, 3, 827, (1971).
- 303 - L. Malaspina, R. Gigli e G. Bardi, J. Chem. Phys., 59, 387, (1973).
- 304 - L. Malaspina, R. Gigli, G. Bardi e G. de Maria, J. Chem. Thermodynamics, 5, 699 e 845, (1973).
- 305 - R. E. Sievers, B. W. Ponder, M. L. Morris e R. W. Moshier, Inorg. Chem., 2, 693, (1963).
- 306 - K. J. Eisentraut e R. E. Sievers, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1931, (1967).
- 307 - W. R. Wolf, R. E. Sievers e G. H. Brown, Inorg. Chem., 11, 1995, (1972).
- 308 - D. R. Stull e H. Prophet, "JANAF Thermochemical Tables", 2.^a edição, NSRDS-NBS 37, Washington, (1971).
- 309 - J. A. Kerr, Chem. Rev., 66, 465, (1966).
- 310 - P. Natalise e J. L. Franklin, J. Phys. Chem., 69, 2943, (1965).
- 311 - C. A. Coulson, comunicação pessoal, (1973), na Ref. 243.

- 312 - A. Aihara, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1242, (1959).
- 313 - K. J. Cavell, C. D. Garner, J. A. Martinho Simões, G. Pilcher, H. Al-Samman, H. A. Skinner, G. Al-Tekhin, I. B. Walton e M. T. Zafarini-Moattar, J. C. S. Faraday Trans, 77, 2927, (1981).
- 314 - V. P. Glyshko, editor, "Thermochemical Constants of Chemical Substances", Vol. 7, Academy of Sciences, U.S.S.R., Moscow, (1974).
- 315 - V. P. Glyshko, editor, "Thermochemical Constants of Chemical Substances", Vol. 6, Academy of Sciences, U.S.S.R., Moscow, (1973).
- 316 - V. P. Glyshko, editor, "Thermochemical Constants of Chemical Substances", Vol. 8, Academy of Sciences, U.S.S.R., Moscow, (1979).
- 317 - B. J. Boyle, E. G. King e K. C. Conway, J. Am. Chem. Soc., 76, 3835, (1954).
- 318 - A. D. Mash, L. B. Pankratz, W. W. Weller e E. G. King, U. S. Bur. Mines Rept. Invest., No. 7026, (1967).
- 319 - W. D. Good e D. W. Scott, "Combustion in a Bomb of Organic Fluorine Compounds", Cap. 2 da Ref. 198.
- 320 - E. Greenberg e W. W. Hubbard, J. Phys. Chem., 72, 222, (1968).
- 321.- S. W. Benson e J. H. Buss, J. Chem. Phys., 29, 546, (1958).
- 322 - T. L. Allen, J. Chem. Phys., 31, 1039, (1959).
- 323 - G. W. Wheland, "Advanced Organic Chemistry", 3^a edição, John Wiley, New York, (1960).