MARIA DAS DORES MELO DA CRUZ RIBEIRO DA SILVA

LICENCIADA EM QUÍMICA (U. P.)

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO TERMOQUÍMICO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E ORGANOMETÁLICOS

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 5

MARIA DAS DORES MELO DA CRUZ RIBEIRO DA SILVA

LICENCIADA EM QUÍMICA (U. P.)

CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO TERMOQUÍMICO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E ORGANOMETÁLICOS

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 5

RESUMO

Planeou-se e construiu-se um calorímetro de combustão de bomba estática, de alta precisão, o qual foi calibrado com uma precisão de ± 0,004%, através de combustão de ácido benzóico.

Determinaram-se, por calorimetria de combustão em bomba estática, as entalpias de formação padrão molares de dezasseis compostos aromáticos cristalinos, a 298,15 K (valores registados na tabela 4.19, página 110 desta dissertação).

As entalpias de sublimação padrão molares destes compostos, a 298,15 K, foram determinadas por microcalorimetria de altas temperaturas (resultados na tabela 6.1, página 142 desta dissertação).

Os valores obtidos para as entalpias de formação dos compostos gasosos (valores registados na tabela 6.1, página 142 desta dissertação) foram comparados com valores estimados, usando esquemas de energias de ligação baseados na hipótese de que o incremento na entalpia de formação, por substituição de um grupo num anel benzénico (ou naftalénico), é constante. Concluiu-se da necessidade de alguns refinamentos ao modelo simples, tendo em conta as posições relativas dos substituintes no anel.

Montou-se um calorímetro de solução para trabalho com substâncias sensíveis ao ar, tendo-se determinado, por medições de entalpias de hidrólise, em solução ácida, a 298,15 K, as entalpias de formação padrão molares de cinco complexos cristalinos (valores regisistados na tabela 9.2, página 223 desta dissertação. As entalpias de sublimação dos respectivos com

postos foram estimadas, e, consequentemente, calculadas as contribuições médias das entalpias de ligação metal-oxigénio (resultados na tabela 9.3, página 225 desta dissertação). Comparando os valores obtidos com valores correspondentes de complexos semelhantes, concluiu-se que existe uma pequena energia de instabilização, devido a factores estereoquímicos na coordenação de ligandos do tipo catecol a átomos metálicos.

ABSTRACT

A new high-precision static bomb calorimeter was designed and constructed; it was calibrated using the combustion of benzoic acid to a precision of ± 0,004%.

The standard molar enthalpies of formation of sixteen crystalline aromatic solids, at 298.15 K, were derived from measurements of the enthalpies of combustion made by static bomb calorimetry (results in Table 4.19, page 110, of this thesis).

The standard molar enthalpies of sublimation of those solids, at 298.15 K, were determined by high-temperature microcalorimetry (results in Table 6.1, page 142 of this thesis).

The derived enthalpies of formation of the gaseous compounds (results in Table 6.1, page 142 of this thesis) were compared with values calculated using bond energy schemes based on the assumption that the increment in the enthalpy of formation upon substitution of a group into the benzene, or naphtalene, ring is constant. It was found that refinements to the simple scheme are necessary to take account of the relative positions of the substituents in the ring.

A solution calorimeter for work with air sensitive compounds was assembled, and the standard molar enthalpies of formation of five crystalline complexes, at 298.15 K, were derived from measurements of enthalpies of hydrolyses in acid solution (results in Table 9.2, page 223 of this thesis).

The enthalpies of sublimation of the complexes were estimated, and the mean bond enthalpy contributions of the me

tal-oxygen bonds, were derived (results in Table 9.3, page 225 of this thesis).

By comparasion with corresponding values in similar complexes it is apparent that there is a small steric strain energy in the binding of a catechol type ligand to a metal atom.

AGRADECIMENTOS

A concretização desta Dissertação, no âmbito da Linha 5 - Termoquímica - do Centro de Investigação em Química (U.P.), corresponde ao trabalho realizado ao longo de alguns anos durante os quais contei com o apoio e/ou amizade de instituições e pessoas que passo a enumerar:

- Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências (U.P.) agradeço o apoio para que me fosse concedida dispensa de serviço docente durante cerca de três anos;

- Ao I.N.I.C. agradeço a concessão de uma bolsa de estudo a tempo total, no País, durante o meu primeiro ano de dispensa de serviço, assim como as bolsas de estudo, de curta duração, concedidas para diversas deslocações e estadias em Inglaterra;

- Ao Magnífico Reitor da U.P. agradeço a autorização, ao abrigo do artigo 27º do Estatuto da Carreira Docente Universitária, para a minha dispensa do Serviço Docente nos dois últimos anos;

- Ao Professor Doutor A. Romão Dias agradeço as facilidades concedidas para trabalhar, sob a sua orientação, nos laboratórios do Centro de Química Estrutural (I.S.T. - Lisboa), durante a fase inicial do meu trabalho, para aprendizagem de técnicas de preparação de complexos organometálicos; aos seus colaboradores agradeço também o apoio e simpatia dispensados durante as minhas visitas a Lisboa;

- Ao Doutor G. Pilcher agradeço o encorajamento, a atenção constante e valiosa ajuda dispensadas, quer durante as minhas permanências no Departamento de Química da Universida-

de de Manchester, quer nas suas deslocações ao Porto;

- Ao Professor Doutor M.A.V. Ribeiro da Silva agradeço o apoio prestado no trabalho efectuado no Porto, no âmbito da sua linha de investigação, bem como o seu constante optimismo e encorajamento;

- Aos meus Colegas e a todo o Pessoal do Departamento de Química agradeço a amizade, a simpatia e a ajuda que de alguma forma me dispensaram. Em particular, aos meus colegas da Linha 5 - Termoquímica - agradeço o espírito de compreensão, com que frequentemente partilhamos o equipamento;

- Ao Sr. Carlos Torres do Departamento de Física (F.C.U.P.) agradeço toda a solicitude e empenhamento com que sempre me ajudou na montagem e manutenção da aparelhagem;

- Aos Srs. Carlos Nuno e Alberto Ribeiro, da oficina de vidro do Complexo Interdisciplinar (Lisboa), agradeço a boa vontade colocada na rápida preparação e reparação de todo o material de vidro;

- Aos meus Pais expresso uma grande gratidão pela incondicional ajuda com que sempre me atenderam;

- Ao meu Marido e aos meus Filhos expresso o meu enorme reconhecimento pela tolerância, compreensão e amizade que sempre me dispensaram;

- Finalmente para o meu supervisor, Professor Doutor Alberto Amaral, o agradecimento pelo encorajamento e atenção prestados sempre que necessário.

INDICES

INDICE GERAL

Pág.

RESUMO I

ABSTRACT III

AGRADECIMENTOS V

INDICE GERAL IX

INDICE DE TABELAS XXVII

INDICE DE FIGURAS XXV

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1. BREVE EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA TERMOQUÍMICA 3

1.2. ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO. MÉTODOS EXPERIMENTAIS EM CALORIMETRIA 5

1.3. ÂMBITO DO PRESENTE TRABALHO 11

1.4. UNIDADES 13

1.5. NOMENCLATURA 15

CAPÍTULO 2 - PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS

2.1. SÍNTESE DE COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS 23

2.1.1. Complexos do Tipo [M Cp ($O_2C_6H_4$)] 23

Pág.

2.1.2. Complexos do Tipo [$MCp_2(O_2C_{10}H_6)$] 24

2.1.3. Complexos do Tipo [$MCp_2(O_2C_{14}H_8)$] 24

2.2. PURIFICAÇÃO E PREPARAÇÃO DAS LIGANDOS 25

2.2.1. Purificação de ligandos 25

2.2.2. Preparação de 9,10-dihidroxifenantreno 27

2.3. PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE OUTROS REAGENTES E SOLVENTES .. 27

2.3.1. Reagentes e Solventes Utilizados nas Sínteses 27

2.3.2. Solventes Calorimétricos 28

2.3.3. Padrões Calorimétricos 28

2.4. CONTROLE DE PUREZA 29

CAPÍTULO 3 - CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO EM BOMBA

3.1. PRINCÍPIOS GERAIS 35

3.2. CALORÍMETROS DE COMBUSTÃO 37

3.2.1. Calorímetro de Combustão A 38

3.2.2. Calorímetro de Combustão B 39

3.2.3. Calorímetro de Combustão C 40

3.2.3.1. Bomba estática de combustão 40

3.2.3.2. Sistema calorimétrico 42

3.2.3.3. Banho termostático 42

3.2.3.4. Preparação e execução de uma experiência. 45

3.2.3.4.1. Aspectos gerais 45

Pág.

3.2.3.4.2. Registo de temperatura 46

3.2.3.4.3. Ignição da amostra 46

3.2.3.4.4. Detalhes finais 47

3.2.3.5. Recolha de dióxido de Carbono 48

3.2.3.6. Testes de funcionamento do calorímetro C . 50

3.3. CALIBRAÇÃO DOS CALORÍMETROS 51

3.3.1. Considerações Gerais 51

3.3.2. Cálculo do Equivalente Energético de um Calorímetro por Combustão de uma Amostra Padrão 52

3.3.3. O Ácido Benzóico como Padrão Termoquímico em Combustão 56

3.3.4. Determinação dos Equivalentes Energéticos dos Calorímetros Utilizados 60

3.3.4.1. Calorímetro de combustão A 63

3.3.4.2. Calorímetro de combustão B 63

3.3.4.3. Calorímetro de combustão C 64

3.4. CÁLCULO DE RESULTADOS NUMA EXPERIÊNCIA TÍPICA DE COMBUSTÃO. 67

3.4.1. Cálculo de ΔT_{ad} 67

3.4.2. Cálculo de Energia de Combustão e Formação Padrão . 72

3.4.2.1. Combustão numa bomba a volume constante : estados padrão e correcções 72

3.4.2.2. Energia de combustão padrão 76

3.4.2.2.1. Cálculo dos equivalentes energéticos dos conteúdos de bomba 78

Pág.

3.4.2.2.2. Cálculo das contribuições energéticas devidas a reacções laterais 79

3.4.2.2.3. Processamento dos cálculos .. 81

3.4.2.3. Entalpia de formação padrão 81

3.4.3. Cálculo de Incertezas Associadas 82

CAPÍTULO 4 - CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO: RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1. CERTIFICAÇÃO DE UMA AMOSTRA DE ÁCIDO BENZÓICO B.D.H., PADRÃO TERMOQUÍMICO (55504/01) 87

4.2. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENERGIAS DE COMBUSTÃO PADRÃO . 87

4.2.1. Recolha de Dióxido de Carbono Proveniente da Combustão 108

4.2.2. Tentativa de Combustão de 9,10-fenantrenodiol 109

4.3. DEDUÇÃO DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO NO ESTADO CRISTALINO 109

4.4. COMPARAÇÃO DE VALORES OBTIDOS COM OS DA LITERATURA 109

CAPÍTULO 5 - CALORIMETRIA **CALVET**: DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENTALPIAS DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO

5.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS 115

Pág.

5.1.1. Aplicação da Calorimetria CALVET à Medição de Entalpias de Sublimação 117

5.2. APARELHOS UTILIZADOS E SUA CALIBRAÇÃO 118

5.3. MÉTODO DE CÁLCULO 122

5.4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS 124

CAPÍTULO 6 - ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE ALGUNS COMPOSTOS AROMÁTICOS NO ESTADO GASOSO. TENTATIVAS DE OBTENÇÃO DE ESQUEMAS DE CORRELAÇÃO

6.1. PREVISÃO DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS . 135

6.1.1. Introdução 135

6.1.2. Perspectiva da Situação Actual 136

6.1.3. Análise de Dados Termoquímicos para Benzenos Substituídos 138

6.1.3.1. Aplicabilidade do modelo simples 139

6.1.3.2. Refinamento do modelo 140

6.2. DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO NO ESTADO GASOSO 141

6.3. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS 141

6.3.1. Catecol e Seus Derivados Alquilsubstituídos 143

6.3.2. Trihidroxibenzenos, 3-metoxicatecol e 4-nitrocatecol 146

6.3.3. Hidroxinaftalenos 148

Pág.

6.3.4. Tentativas de Correlação de Entalpias de Formação de Isómeros 151

CAPÍTULO 7 - CALORIMETRIA DE SOLUÇÃO - REACÇÃO

7.1. INTRODUÇÃO 157

7.2. MONTAGEM, CALIBRAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE UM CALORÍMETRO DE SOLUÇÃO - REACÇÃO 159

7.2.1. Descrição do Aparelho 159

7.2.2. Considerações Experimentais 164

7.2.2.1. Generalidades 164

7.2.2.2. Calibração do calorímetro 165

7.2.2.2.1. Calibração eléctrica 166

7.2.2.2.2. Testes químicos de calibração. 168

7.2.2.3. Determinação da variação de entalpia de reacção 171

7.2.3. Cálculo de ΔT_{ad} 173

7.2.4. Cálculo de Incertezas Associadas 177

CAPÍTULO 8 - CALORIMETRIA DE SOLUÇÃO - REACÇÃO: RESULTADOS EXPERIMENTAIS

8.1. REACÇÕES ESTUDADAS E ESCOLHA DE SOLVENTES CALORIMÉTRICOS .. 181

8.2. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS AUXILIARES 186

Pág.

8.3. TERMOQUÍMICA DE SOLUÇÃO DE DERIVADOS BIS-CICLOPENTADIENILO DE MOLIBDÉNIO 187

8.3.1. [Mo Cp_2 ($O_2C_6H_4$)] 187

8.3.2. [Mo Cp_2 ($O_2C_{10}H_6$)] 191

8.3.3. [Mo Cp_2 ($O_2C_{14}H_8$)] 193

8.4. TERMOQUÍMICA DE SOLUÇÃO DE [W Cp_2 ($O_2C_6H_4$)] 196

8.5. TERMOQUÍMICA DE SOLUÇÃO DE DERIVADOS BIS-CICLOPENTADIENILO DE TITÂNIO 198

8.5.1. [Ti Cp_2 ($O_2C_{14}H_8$)] 198

8.5.2. [Ti Cp_2 $(CO)_2$] 202

CAPÍTULO 9 - ENTALPIAS DE LIGAÇÃO METAL-OXIGÉNIO EM COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

9.1. DEFINIÇÕES TERMOQUÍMICAS DE FORÇA DE LIGAÇÃO 209

9.2. EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DE ENTALPIAS DE DISSOCIAÇÃO, $\bar{D}$, E TERMOS DE ENTALPIAS DE LIGAÇÃO, $\bar{E}$, EM COMPLEXOS [M Cp_2 L] . 213

9.3. PARÂMETROS AUXILIARES: ALGUNS CÁLCULOS E ESTIMATIVAS 216

9.3.1. Valores das Energias de Reorganização ER_1 e ER_3 ... 216

9.3.2. Valores de E(M - Cl) e $\bar{D}$(M - Cl) 217

9.3.3. Valores de $\Delta H_f^\circ(L^*, g)$. Algumas Considerações sobre $\Delta H_f^\circ(L, g)$ 218

9.3.4. Valores de Entalpias de Sublimação dos Complexos .. 221

Pág.

9.3.5. Entalpias de Formação Padrão dos Complexos, no Estado Gasoso 222

9.4. CÁLCULO DE E(M - O) e $\overline{D}$(M - O) - $\overline{D}$(O - H). DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 223

APÊNDICES

APÊNDICE I 229

APÊNDICE II 231

BIBLIOGRAFIA 235

INDICE DE TABELAS

Pág.

Tabela 1.1 - Correspondência de fórmulas e nomes de compostos .. 16

Tabela 2.1 - Ligandos purificados por sublimação a pressão reduzida 26

Tabela 2.2 - Resultados de análises elementares para os complexos 30

Tabela 2.3 - Resultados de análises elementares para os ligandos 31

Tabela 3.1 - Energias de combustão do ácido benzóico, a 298,15K .. 57

Tabela 3.2 - Calibração do calorímetro B com ácido benzóico NBS 39i 65

Tabela 3.3 - Calibração do calorímetro C com ácido benzóico B.D.H. 55504/01 66

Tabela 4.1 - Determinação da energia de combustão de uma amostra de ácido benzóico B.D.H., 55504/01 88

Tabela 4.2 - Compostos orgânicos estudados por calorimetria de combustão 90

Tabela 4.3 - Energia de combustão do catecol 91

Tabela 4.4 - Energia de combustão do 3-metilcatecol 92

Pág.

Tabela 4.5 - Energia de combustão do 4-metilcatecol 93

Tabela 4.6 - Energia de combustão de 3-isopropilcatecol 94

Tabela 4.7 - Energia de combustão de 4-*terc*butilcatecol 95

Tabela 4.8 - Energia de combustão de 3-metil-6-isopropilcatecol. 96

Tabela 4.9 - Energia de combustão de 3,5-di*terc*butilcatecol 97

Tabela 4.10 - Energia de combustão de 1,2,3-trihidroxibenzeno ... 98

Tabela 4.11 - Energia de combustão de 1,2,4-trihidroxibenzeno ... 99

Tabela 4.12 - Energia de combustão de 1,3,5-trihidroxibenzeno ... 100

Tabela 4.13 - Energia de combustão de 3-metoxicatecol 101

Tabela 4.14 - Energia de combustão de 4-nitrocatecol 102

Tabela 4.15 - Energia de combustão de 1,2-dihidroxinaftaleno 103

Tabela 4.16 - Energia de combustão de 2,3-dihidroxinaftaleno 104

Tabela 4.17 - Energia de combustão de 1-hidroxinaftaleno 105

Tabela 4.18 - Energia de combustão de 2-hidroxinaftaleno 106

Tabela 4.19 - Dedução de valores padrão molares a 298,15 K e 101,325 kPa 110

Pág.

Tabela 4.20 - Comparação de alguns valores obtidos com os da literatura 111

Tabela 5.1 - Constantes de calibração do microcalorímetro CALVET 122

Tabela 5.2 - Entalpia de sublimação de catecol 125

Tabela 5.3 - Entalpia de sublimação de 3-metilcatecol 125

Tabela 5.4 - Entalpia de sublimação de 4-metilcatecol 126

Tabela 5.5 - Entalpia de sublimação de 3-isopropilcatecol 126

Tabela 5.6 - Entalpia de sublimação de 4-*terc*butilcatecol 127

Tabela 5.7 - Entalpia de sublimação de 3-metil-6-isopropilcatecol 127

Tabela 5.8 - Entalpia de sublimação de 3,5-di*terc*butilcatecol .. 128

Tabela 5.9 - Entalpia de sublimação de 1,2,3-trihidroxibenzeno . 128

Tabela 5.10 - Entalpia de sublimação de 1,2,4-trihidroxibenzeno . 129

Tabela 5.11 - Entalpia de sublimação de 1,3,5-trihidroxibenzeno . 129

Tabela 5.12 - Entalpia de sublimação de 3-metoxicatecol 130

Tabela 5.13 - Entalpia de sublimação de 4-nitrocatecol 130

Tabela 5.14 - Entalpia de sublimação de 1,2-dihidroxinaftaleno .. 131

Pág.

Tabela 5.15 - Entalpia de sublimação de 2,3-dihidroxinaftaleno .. 131

Tabela 6.1 - Entalpias de formação no estado gasoso, a 298,15 K e 101,325 kPa 142

Tabela 6.2 - Valores experimentais e estimados de entalpias de formação, a 298,15 K 144

Tabela 6.3 - Valores experimentais e estimados de entalpias de formação, a 298,15 K 147

Tabela 6.4 - Valores experimentais e estimados de entalpias de formação, a 298,15 K 149

Tabela 7.1 - Entalpia de reacção de THAM com HCl 0,1 mol dm^{-3} .. 171

Tabela 7.2 - Valores de variação de entalpia da reacção de THAM com HCl 0,1 mol dm^{-3} 172

Tabela 8.1 - Valores de entalpias de formação padrão 186

Tabela 8.2 - Entalpia de dissolução de HCl (aq; 8,3 M) na solução [HCl (aq; 8,3 M)/acetona] (1:1) 188

Tabela 8.3 - Entalpia de dissolução de [Mo Cp_2 ($O_2C_6H_4$)] na solução [HCl (aq; 8,3 M)/acetona] (1:1), contendo HCl .. 189

Tabela 8.4 - Entalpia de dissolução de H_2O na solução de [HCl (aq; 8,3 M)/acetona] (1:1) 189

Pág.

Tabela 8.5 - Entalpia de dissolução de $C_6H_4(OH)_2$ na solução de [HCl (aq; 8,3 M)/acetona] (1:1), contendo H_2O 190

Tabela 8.6 - Entalpia de dissolução [$MoCp_2Cl_2$] na solução de [HCl (aq; 8,3 M)/acetona] (1:1), contendo H_2O e $C_6H_4(OH)_2$ 190

Tabela 8.7 - Entalpia de dissolução na solução de [HCl (aq; 8,3 M)/ /acetona] (1:1), contendo HCl 192

Tabela 8.8 - Entalpia de dissolução de $C_{10}H_6(OH)_2$ na solução de [HCl (aq; 8,3 M)/acetona] (1:1), contendo H_2O 192

Tabela 8.9 - Entalpia de dissolução de [$MoCp_2Cl_2$] na solução de [HCl (aq; 8,3 M)/acetona] (1:1), contendo H_2O e $C_{10}H_6(OH)_2$ 193

Tabela 8.10 - Entalpia de dissolução de $MoCp_2(O_2C_{14}H_8)$ na solução [HCl (aq; 8,3 M)/acetona] (1:1) contendo HCl 194

Tabela 8.11 - Entalpia de dissolução de $C_{14}H_8(OH)_2$ na solução [HCl (aq; 8,3 M)/acetona] (1:1), contendo H_2O 195

Tabela 8.12 - Entalpia de dissolução de [$MoCp_2Cl_2$] na solução [HCl (aq; 8,3 M)/acetona] (1:1), contendo H_2O e $C_{14}H_8(OH)_2$ 195

Tabela 8.13 - Entalpia de dissolução de $WCp_2(O_2C_6H_4)$ na solução [HCl (aq; 8,3 M)/acetona] (1:1), contendo HCl 197

Tabela 8.14 - Entalpia de dissolução de [WCp_2Cl_2] na solução [HCl (aq; 8,3 M)/acetona] (1:1), contendo H_2O e $C_6H_4(OH)_2$ 197

Pág.

Tabela 8.15 - Entalpia de dissolução de HCl (aq; 10,0 M) na solução [HCl (aq; 10,0 M)/acetona] (1:2) 199

Tabela 8.16 - Entalpia de dissolução/reação de $[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)]$ na solução [HCl (aq; 10,0 M)/acetona] (1:2), contendo HCl 200

Tabela 8.17 - Entalpia de dissolução de H_2O na solução [HCl (aq; 10,0 M)/acetona] (1:2) 201

Tabela 8.18 - Entalpia de dissolução de $C_{14}H_8(OH)_2$ na solução [HCl (aq; 10,0 M)/acetona] (1:2), contendo H_2O 201

Tabela 8.19 - Entalpia de dissolução de $[TiCp_2Cl_2]$ na solução [HCl (aq; 10,0 M)/acetona] (1:2), contendo H_2O e $C_{14}H_8(OH)_2$ 202

Tabela 8.20 - Entalpia de dissolução de $C_{14}H_8O_2$ em tolueno 204

Tabela 8.21 - Entalpia de dissolução/reacção de $Cp_2Ti(CO)_2$ em tolueno, contendo $C_{14}H_8O_2$ 205

Tabela 8.22 - Entalpia de dissolução de $[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)]$ em tolueno 205

Tabela 9.1 - Entalpias de formação, no estado gasoso, de radicais orgânicos 220

Tabela 9.2 - Dedução de entalpias de formação padrão no estado gasoso, a 298,15 K e 101,325 kPa 223

Pág.

Tabela 9.3 - Parâmetros energéticos da ligação M-O em complexos $[MCp_2L]$. Outros valores para fins comparativos 225

INDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 3.1 - Bomba estática de combustão (modelo 1105) - Parr Instruments 41

Figura 3.2 - Sistema calorimétrico e banho termostático - corte longitudinal 43

Figura 3.3 - Sistema calorimétrico - vista do topo 44

Figura 3.4 - Esquema de um tubo de absorção 50

Figura 3.5 - Curva típica da temperatura = f (tempo), numa experiência de combustão 69

Figura 7.1 - Calorímetro de solução - reacção 160

Figura 7.2 - Unidade de calibração eléctrica 162

Figura 7.3 - Esquema de uma curva típica de uma reacção exotérmica em calorimetria de solução - reacção 175

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - BREVE EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA TERMOQUÍMICA

A Termoquímica constitui um ramo da Termodinâmica em que se estudam variações de energia de reacções químicas e de processos físicos associados, envolvendo substâncias de composição definida. Estes objectivos remontam ao século XVIII, nos primórdios do qual surgiu como grande problema físico "a natureza do calor", cuja tentativa de compreensão, e respectiva medição, fez envolver muitos cientistas da época. Surgem, assim, nomes como os de LAVOISIER, LAPLACE (descreveram um calorímetro de gelo em 1784) e HESS (utilizou um calorímetro de reacção rotativo em 1839) ligados à medição das primeiras quantidades de calor libertadas em reacções químicas. Mais tarde, merecem especial destaque nomes como os de THOMSEN (1851 a 1885) e BERTHELOT (1864 a 1885), cujos esforços, no desenvolvimento de novos calorímetros, culminaram com a possibilidade de medição de um elevado número de valores relativos ao calor envolvido em muitas reacções químicas.

Apesar de este período corresponder a uma época de trabalho relativamente intenso, técnicas e aparelhos estavam no seu início, pelo que não será de estranhar que os resultados termoquímicos existentes nos princípios deste século não fossem da melhor qualidade, em particular devido à necessidade da sua utilização com fins aplicados. Começa, então, a surgir o interesse por valores mais exactos e precisos, com a correspondente transformação da aparelhagem, o que resultou numa melhoria qualitativa do trabalho produzido e também numa diminuição do mesmo. A situação relativa aos dados termoquímicos existentes nos fins da terceira década deste século está resumida numa compilação intitulada "International Critical Tables [1] e num artigo de revisão de KARASCH [2], continuando a sua exactidão a ser muito fraca para utilização em balanços energéticos referentes a processos com interesse tecnológico, ou pa

ra o cálculo de constantes de equilíbrio com o mínimo de significado. A necessidade, cada vez mais urgente, de obtenção de valores com qualidade para aplicações industriais e tecnológicas (as indústrias petrolífera e a dos transportes tiveram um papel preponderante), marca o fim do chamado "Período Clássico da Termoquímica" e consequente desenvolvimento acelerado do "Período Moderno", em que critérios de exactidão e precisão são totalmente novos. Como exemplo típico do tipo de trabalho efectuado a partir desta nova época, pode citar-se que ROSSINI publicou, em 1931, o valor da entalpia de formação da água [3], obtido por experiências tão precisas e exactas que o mesmo valor, depois de corrigido para o estado padrão [4] e para as massas atómicas de 1961, continua a ser o valor aceite.

A Termoquímica tem-se desenvolvido tentando não só responder a interesses puramente químicos das diferentes épocas, como também às necessidades da indústria química, da metalurgia, da bioquímica, da medicina, da biologia ou de outras aplicações (explosivos, combustíveis, etc.). Ao longo deste "Período Moderno", com cerca de sessenta anos, o desenvolvimento alcançado na, já citada, qualidade e ainda no número de resultados tem sido notável, fundamentalmente devido à evolução técnica do equipamento científico disponível e ao trabalho de alguns laboratórios oficiais (entre estes citam-se os seguintes: National Bureau of Standards-Washington D.C., E.U.A.; Bartlesville Energy Research Centre-Oklahoma, E.U.A.; Argonne National Laboratory-Illinois, E.U.A.; National Physical Laboratory--Teddington, Inglaterra; Academia das Ciências-Moscovo, U.R.S.S.) ou de Universidades de vários países (Suécia, União Soviética, Inglaterra, Estados Unidos da América, Japão, etc.).

Em 1935, ROSSINI definia os principais objectivos da Termoquímica através da frase, frequentemente citada [5,6]:

"To provide the experimental data for compiling a table of values from which may be calculated the heat of every possible chemical reaction".

Passados aproximadamente cinquenta anos a Termoquímica continua a manter estes interesses, expandindo-os noutras direcções; assim, para além das aplicações já indicadas, é de salientar a sua importante contribuição para a Química Física, com o estabelecimento de relações entre as entalpias de formação dos compostos e as suas características estruturais, para o que são requeridos valores termoquímicos no estado de gás ideal, com o fim de remover efeitos de forças intermoleculares. Actualmente, a Termoquímica não se limita a tentar melhorar a qualidade dos valores existentes, mas a expandir os seus resultados para conseguir informação acerca de numerosos compostos para os quais ainda não se efectuaram medições; tal objectivo pode ser atingido quer pela execução das medições necessárias (quando isso é possível), quer pelo estabelecimento de esquemas de previsão devidamente fundamentados em resultados de boa qualidade já existentes para compostos análogos.

1.2 - ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO. MÉTODOS EXPERIMENTAIS EM CALORIMETRIA

A determinação de entalpias de formação de compostos orgânicos é fundamental e habitualmente feita por calorimetria de combustão. Numerosos investigadores provaram que o calorímetro de bomba estática é um instrumento satisfatório para compostos contendo apenas carbono, hidrogénio e oxigénio, uma vez que numa combustão bem planeada se convertem quantitativamente em dióxido de carbono e água; para compostos em que, além dos elementos indicados, exista azoto, a calorimetria de combustão em bomba estática continua a ser satisfatória, pois obtem-se o azoto, fundamentalmente na forma molecular, conjuntamente com uma pequena quantidade de ácido nítrico.

Contudo, os interesses termoquímicos não se restrin

gem a esta classe limitada de compostos, havendo necessidade de determinar entalpias de formação de uma grande variedade de outros. Assim, é de referir o interesse dos termoquímicos, desde 1945, pelo estudo de compostos organometálicos, como resposta à actividade dos químicos preparativos e ao desconhecimento desta área de investigação. Os resultados conseguidos por por combustão em bomba estática foram normalmente desencorajadores, tendo-se concluído que este método apresenta, genericamente, sérias limitações quando aplicado a compostos em cuja composição existem outros elementos que não sejam carbono, hidrogénio, oxigénio ou azoto. O insucesso justifica-se pelo facto de a entalpia de combustão medida ter de ser identificada com uma reacção específica, em que reagentes e produtos de reacção tem de ser caracterizados e o seu estado termodinâmico bem definido. Na realidade, a combustão de compostos organometálicos em bomba estática resulta, de uma forma geral, na formação de um resíduo inorgânico, proveniente do constituinte metálico do composto, além dos produtos provenientes da parte orgânica. Frequentemente o resíduo inorgânico é uma mistura complexa de metal e de um ou mais óxidos metálicos, com diferentes graus de oxidação; nalguns casos obtém-se também vestígios de nitratos (provenientes do azoto que constitui uma impureza do oxigénio usado no enchimento da bomba), de hidróxidos e de carbonatos. A execução de análises quantitativas destas misturas é, normalmente, difícil, demorada e muitos vezes impossível. A situação pode eventualmente ser ainda mais complicada, por exemplo, pela presença de produtos em diferentes estados alotrópicos, pela combustão incompleta da parte orgânica da molécula, pelo depósito nas paredes da bomba de produtos sólidos de composição variável ou pela obtenção de soluções não homogéneas. Como resultado de todos estes problemas, não é razoável esperar que, com algumas excepções, os valores de entalpias de combustão de compostos organometálicos obtidos por combustão em bomba estática, sejam de confiança; os primitivos valores assim obtidos para este tipo de compostos apresentam, com frequência,

resultados diferindo em mais de 100 kJ mol^{-1} do valor real.

É de referir, contudo, que o desenvolvimento dos métodos de análise e de técnicas de combustão (uso de auxiliares de combustão) já tem permitido a utilização da calorimetria de combustão em bomba estática, com êxito, em alguns compostos metálicos, como por exemplo: derivados dialquilados de zinco [7], derivados trialquilados de boro [7,8], derivados alquilados ou arilados de mercúrio [9,10,11] e estanho [12], acetilacetonatos de alumínio (III), gálio (III) e índio (III) [13], e compostos como $[Mo(CO)_6]$ [14], $[W(CO)_6]$ [15], $[Ni(CO)_4]$ [16] e $[Fe(CO)_5]$ [17]. Algumas das dificuldades de combustão de compostos organometálicos, em calorímetros de bomba estática, têm sido ultrapassadas pela técnica de queimar quantidades relativamente pequenas de composto, com uma grande quantidade de um material auxiliar (ácido benzóico ou polietileno). Este procedimento apresenta uma diminuição de precisão, mas tal facto é de certo modo compensado por o material auxiliar promover a combustão completa do composto; como exemplo demonstrativo, pode citar-se o estudo de $[Cr(C_6H_6)_2]$ por RABINOVICH [18], que obteve um valor para a entalpia de formação deste composto posteriormente confirmado por outros métodos [19]. Outra técnica utilizada consiste no uso de uma camada de parafina como protecção das amostras de compostos que reagem espontâneamente no seio de oxigénio; tal procedimento impede o contacto da amostra com o oxigénio, antes da combustão, e funciona como um auxiliar de combustão, com as vantagens e inconvenientes já referidos; TEL'NOI [20] tentou deste modo o estudo de compostos como $[Ti(C_5H_5)_2]$ e $[V(C_5H_5)_2]$. Note-se que a utilização de auxiliares de combustão, melhorando significativamente alguns processos de oxidação (combustão) incompleta, tem conduzido a alguns resultados bons, como prova a sua concordância com valores determinados por outros métodos. Tal êxito depende, em grande extensão, do metal em questão, o que implica que a calorimetria de combustão em bomba estática não seja o processo de conseguir a resolução genérica dos problemas inerentes a qualquer composto deste tipo.

A técnica de combustão apropriada para o estudo de compostos organometálicos, ou mesmo compostos orgânicos contendo enxofre e halogéneos, é a calorimetria de bomba rotativa. O calorímetro de combustão de bomba rotativa foi inicialmente desenvolvido por SUNNER [21], para a combustão de compostos orgânicos contendo enxofre, uma vez que por rotação da bomba e seus conteúdos após a combustão, a solução de ácido sulfúrico produzida apresenta concentração uniforme. Da aplicação deste método a compostos organometálicos resultam problemas químicos, associados às reacções de combustão, específicos de cada elemento, pelo que são resolvidos individualmente. A utilização deste método, comparativamente com as técnicas de combustão convencionais, fornece resultados de melhor qualidade, como provam os resultados obtidos, por exemplo, com os seguintes compostos: compostos alquilados e arilados de germânio [22,23,24], de chumbo [25,26,27] e silício [28,29], derivados arilados de arsénio [30], bismuto [31] e selénio [32], o composto $[Mn_2(CO)_{10}]$ [33] e um grande número de compostos orgânicos halogenados [34].

Outro factor determinante do tipo de medições termoquímicas possíveis, particularmente em compostos organometálicos de metais de transição, é a limitação imposta pela quantidade de composto disponível, pois que muitos destes compostos são normalmente obtidos em quantidades muito pequenas, surgindo a necessidade de métodos de medição em microescala. MANSSON [35], na Universidade de Lund (Suécia), e PILCHER [36], na Universidade de Manchester (Reino Unido), desenvolveram uma minibomba rotativa, que poderá constituir um meio de ultrapassar as deficiências e limitações de outros calorímetros de combustão, permitindo a medição da energia de combustão de pequenas amostras (cerca de 10 mg) de uma larga gama de compostos organometálicos de metais de transição. Outros modelos de bombas rotativas de combustão, utilizando quantidades relativamente pequenas de amostra (cerca de 50 mg [37] ou 500 mg [38]), apareceram recente

mente na literatura, não existindo ainda, contudo, um número de trabalhos que permita avaliar a sua aplicabilidade.

Para finalizar as considerações sobre calorimetria de combustão, será de notar que o anteriormente exposto se refere a compostos sólidos ou líquidos de baixa ou moderada volatilidade. As energias de combustão de gases ou líquidos muito voláteis, à temperatura ambiente, têm sido determinadas com calorímetros de chama; ROSSINI e PILCHER determinaram, por este método, as entalpias de combustão de muitas espécies, como por exemplo: hidrogénio [3], metanol, etanol e hidrocarbonetos alifáticos de cadeia curta [39] ou éteres [40,41].

A determinação experimental de entalpias de formação padrão tem também sido conseguida por outros métodos independentes das técnicas de combustão; assim, a microcalorimetria CALVET de altas temperaturas, a análise calorimétrica diferencial (DSC) e a calorimetria de solução-reacção têm sido extensivamente usadas com essa finalidade.

Um grande número de compostos organometálicos decompõe-se, a temperaturas elevadas, em produtos mais simples, estáveis e termodinâmicamente bem definidos. Neste caso, a medição das entalpias de decomposição fornece um método apropriado para a determinação das respectivas entalpias de formação. Este processo requer ou um calorímetro capaz de trabalhar a temperaturas elevadas ou um calorímetro que à temperatura ambiente contenha uma pequena região com temperatura elevada ("hot-zone"). O microcalorímetro CALVET, de altas temperaturas, tem sido usado com sucesso, fundamentalmente na Universidade de Manchester, para a medição de entalpias de decomposição de carbonilos de alguns metais de transição [42,43] e compostos semelhantes [19,44], assim como para a medição de entalpias de iodinação [45] e bromination [46]. O microcalorímetro CALVET, de altas temperaturas, tem sido também utilizado na determinação de entalpias de sublimação de compostos diversos, como alguns compos-

tos organometálicos [47] e até compostos orgânicos como acontece neste trabalho (ver capítulo 5).

A análise calorimétrica diferencial tem sido usada em estudos de decomposição térmica de um considerável número de complexos metálicos. Esta técnica apresenta também a vantagem de usar amostras muito pequenas (alguns miligramas) e poder ser aplicada na gama aproximada de temperaturas - 175°C/ + 725°C, normalmente com a temperatura a variar programadamente. Na grande maioria dos casos, os valores relativos a esta técnica, referidos na literatura, são valores de entalpias de decomposição e, apenas em poucos casos, se conseguiram calcular os correspondentes valores de entalpias de formação padrão dos complexos, a 298,15 K; contudo, muitas informações acerca das ligações metal-ligando têm sido obtidas por este método. Esta técnica e suas aplicações estão descritas na literatura, em dois trabalhos de revisão publicados por MORTIMER [48,49] na última dezena de anos.

A calorimetria de solução-reacção tem sido usada na determinação de entalpias de reacção de compostos inorgânicos, orgânicos e organometálicos, permitindo o cálculo de entalpias de formação padrão dos respectivos compostos. Os tipos de reacção utilizados são muito diversos, dependendo das características do composto em causa. Pode apontar-se como exemplo dos principais tipos de reacção estudados, reacções de hidrólise, halogenação, redistribuição e borinação, de que existe um enorme número de trabalhos publicados. É de salientar, por ligação estreita com este trabalho, que os calorímetros de solução-reacção têm sido frequentemente utilizados na Universidade de Manchester, para estudo termoquímico de compostos de metais de transição (por exemplo, compostos com ligações múltiplas metal-metal como $[Mo_2(O_2CMe)_4]$ [50], $[Mo_2(OiPr)_6]$ e $[Mo_2(OiPr)_8]$ [51]) e no I.S.T. (Lisboa), para estudo de derivados bis-ciclopentadienilo de molibdénio [52,53], tungsténio [52,54], e titânio [54,55].

Uma excelente panorâmica, sob o ponto de vista termoquímico, dos resultados referentes aos diversos tipos de composto já estudados, pode ser conseguida em trabalhos de síntese e revisão crítica existentes na literatura e de que se destacam os seguintes: SKINNER [56], STEELE [57], PILCHER [58], SKINNER [59], JONES e SKINNER [60,61], PILCHER e SKINNER [62], MONDAL e BLAKE [63], BURKINSHAW e MORTIMER [64]; para o caso particular de compostos orgânicos, os valores de propriedades termodinâmicas, existentes na literatura para uma grande variedade dos mesmos, encontram-se fundamentalmente compilados em COX e PILCHER [5] e PEDLEY E RYLANCE [65].

1.3 - ÂMBITO DO PRESENTE TRABALHO

Este trabalho teve como origem um projecto conjunto do Grupo de Termoquímica do Centro de Investigação em Química (U.P.) com o Grupo de Complexos Organometálicos do Centro de Química Estrutural (I.S.T.). Iniciou-se tendo como objectivo o estudo termoquímico de complexos organometálicos do tipo $[MCp_2L]$, em que M = molibdnénio, tungsténio ou titânio, Cp = ciclopentadienilo e H_2L = catecol (1,2-benzenodiol), seus derivados alquilados ou outros compostos aromáticos com dois substituintes - OH, em posição orto; além dos parâmetros termoquímicos de base para os referidos compostos, pretendia-se estudar, sob o ponto de vista energético, as ligações metal-oxigénio.

Desde a criação do Grupo de Termoquímica do Porto até há cerca de três anos, todas as determinações calorimétricas de solução-reacção foram efectuadas usando um calorímetro de precisão comercializado (LKB 8700), que não é conveniente para trabalho com este tipo de compostos ou outros, desde que tal trabalho imponha a existência de uma atmosfera inerte, utili-

zação de solventes corrosivos ou a conveniência de seguir visualmente o evoluir da reacção. Construiu-se, por isso, um calorímetro de solução-reacção, tipo Dewar, à semelhança do calorímetro da Universidade de Manchester [46] e seu idêntico modelo do Instituto Superior Técnico [52]. A construção e montagem deste calorímetro está sumariamente descrita no Capítulo 7 desta dissertação.

A determinação das entalpias de formação padrão dos referidos complexos metálicos cristalinos, por calorimetria de solução-reacção, pressupõe o conhecimento dos valores das entalpias de formação dos respectivos ligandos, H_2L. Cedo se constatou que os valores de tais parâmetros existentes na literatura eram escassos e, nalguns casos, mesmo duvidosos, pelo que foi necessário proceder à sua determinação experimental. Com o desenrolar do trabalho, verificou-se que o número de metalocenos dobrados do tipo indicado que se conseguiria estudar era reduzido (ver capítulo 8), comparativamente com o inicialmente projectado, devido a dificuldades adiante indicadas (ver capítulo 2).

Achou-se, portanto, conveniente desenvolver o trabalho de determinação de entalpias de formação dos ligandos tipo H_2L já indicados; esta opção é justificável pelo facto de, para tal classe de compostos, além de o número de valores disponíveis ser praticamente inexistente (ver Capítulo 4), não se dispôr, na literatura, de um esquema de cálculo que permitisse efectuar previsões de entalpias de formação aceitáveis. As determinações efectuaram-se ainda para alguns compostos de tipo diferente, mas cujos resultados constituiriam, conjuntamente com os anteriores, uma série de valores que permitisse comparações entre si, ou, eventualmente, permitisse encontrar um esquema de previsões, por cálculo, de entalpias de formação para outros compostos análogos.

Estes resultados combinados com os valores das entalpias de sublimação padrão destes mesmos compostos, determi

nados por microcalorimetria CALVET (ver capítulo 5), constituem uma contribuição significativa no domínio de valores termodinâmicos duma das áreas de compostos orgânicos deficiente em tais parâmetros; na realidade, embora a literatura possua já bastantes estudos termoquímicos de compostos aromáticos (particularmente benzénicos com substituintes em diferentes posições), para anéis benzénicos, ou outros anéis aromáticos, com dois substituintes -OH, em posição orto, tais dados são praticamente inexistentes ou com interesse puramente histórico (ver capítulo 6). A investigação sistemática efectuada, para estes compostos, permitiu interpretar a influência dos efeitos polares e estereoquímicos na estabilidade termoquímica dessas moléculas.

O trabalho experimental de combustão e sublimação iniciou-se na Universidade de Manchester, por falta, nessa altura, de equipamento específico para a realização do trabalho no País. Contudo, devido ao interesse surgido por um número cada vez maior de compostos, e à possibilidade de construção local de equipamento adequado, montou-se, no Porto, um calorímetro de bomba estática (ver capítulo 3) e procedeu-se à instalação de equipamento para adaptar um microcalorímetro CALVET, de altas temperaturas, a trabalho de sublimação (ver capítulo 5).

1.4 - UNIDADES

Ao longo deste trabalho usam-se, com pequenas excepções, unidades do Sistema Internacional (SI). Assim, a unidade de energia usada é o joule (J), pelo que os valores de dados auxiliares expressos na literatura em calorias (cal) foram convertidos em joules pela relação

1 cal = 4,184 J.

A principal excepção ao uso de unidades SI verifica-se com a unidade de pressão, pois que se utilizou frequentemente a atmosfera (atm) em vez do pascal (Pa), devido ao facto de aquela ser uma unidade de uso corrente e de os manómetros usados na medição de pressões estarem, muitas vezes, graduados em atmosferas; as duas unidades estão relacionadas por

1 atm = 101,325 kPa.

Os valores de temperaturas registados nesta dissertação são referidos à Escala Prática Internacional de Temperaturas de 1968 (IPTS - 1968), cujos princípios básicos, símbolos e nomenclatura incluem o seguinte:

1 - a temperatura termodinâmica absoluta é representada pelo símbolo T;

2 - a unidade de temperatura termodinâmica desta escala absoluta é o Kelvin (K);

3 - a temperatura da escala Celsius é representada por t;

4 - a unidade de temperatura da escala Celsius é o grau Celsius (^{o}C);

5 - as unidades de temperatura na escala Celsius e na escala termodinâmica absoluta são exactamen- iguais:

$$1\,^{o}C = 1K;$$

6 - as duas escalas referidas relacionam-se por

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

Note-se que os valores de temperatura registados neste trabalho são na maioria das vezes expressos em Kelvin, usando-se, contudo, a escala Celsius para referir valores de temperatura relativos à síntese ou purificação de compostos ou mesmo temperaturas do ambiente.

Os valores das massas atómicas utilizados foram os da "Tabela de Massas Atómicas Relativas de 1979" [66].

As massas de compostos, utilizadas em determinações de índole termoquímica, foram, sempre que possível, corrigidas para vácuo [67].

1.5 - NOMENCLATURA

Neste trabalho surgem frequentemente nomes triviais para designar os compostos orgânicos estudaddos, em vez dos nomes recomendados pelas Regras de Nomenclatura da IUPAC [68]. Tal facto deve-se a que, de acordo com aquelas regras, os nomes dos compostos são por vezes complexos e de utilização pouco cómoda, além de que, em muitos casos, não é facil fazer-lhes corresponder abreviaturas que os identifiquem rapidamente.

A Tabela 1.1 resume as fórmulas de estrutura e moleculares dos diversos compostos orgânicos estudados, conjuntamente com os respectivos nomes sistemáticos (de acordo com regras da IUPAC) e triviais, assim como as abreviaturas adoptadas para os mesmos.

O radical ciclopentadienilo ($\eta^5 - C_5H_5$) é, frequentemente, designado pela abreviatura Cp.

Tabela 1.1 - Correspondência de fórmulas e nomes de compostos

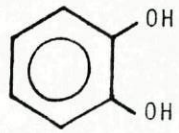
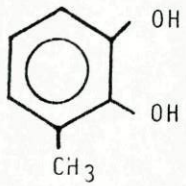
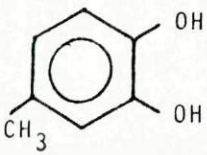
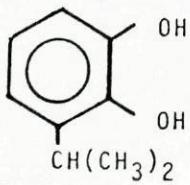
FÓRMULA ESTRUTURAL	FÓRMULA MOLECULAR	NOME SISTEMÁTICO	NOME TRIVIAL	ABREVIATURA USADA
	$C_6H_6O_2$	1,2-benzenodiol	Pirocatecol Catecol	Cat
	$C_7H_8O_2$	3-metil-1,2-benzenodiol	3-metilcatecol	3MeCat
	$C_7H_8O_2$	4-metil-1,2-benzenodiol	4-metilcatecol	4MeCat
	$C_9H_{12}O_2$	3-isopropil-1,2-benzenodiol	3-isopropilcatecol	3^{i}PrCat

Tabela 1.1 - Continuação

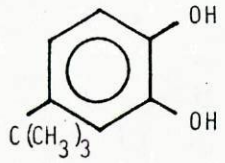
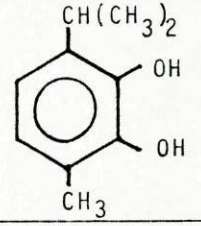
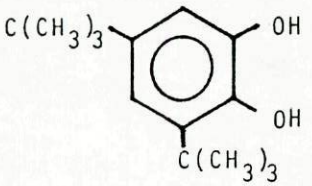
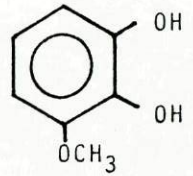
FÓRMULA ESTRUTURAL	FÓRMULA MOLECULAR	NOME SISTEMÁTICO	NOME TRIVIAL	ABREVIATURA USADA
	$C_{10}H_{14}O_2$	4-*terc*-butil-1,2-benzenodiol	4-*terc*-butilcatecol	4^tBuCat
	$C_{10}H_{14}O_2$	3-metil-6-isopropil-1,2-benzenodiol	3-metil-6-isopropilcatecol	$3Me6^iPrCat$
	$C_{14}H_{22}O_2$	3,5-bis-*terc*-butil-1,2-benzenodiol	3,5-di-*terc*-butilcatecol	$3,5D^tBuCat$
	$C_7H_8O_3$	3-metoxi-1,2-benzenodiol	3-metoxicatecol	3MeOCat

Tabela 1.1 - Continuação

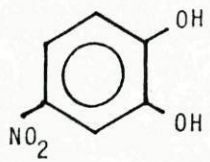
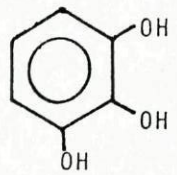
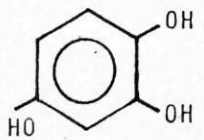
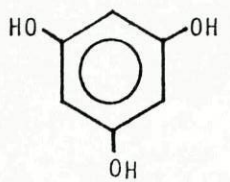
FÓRMULA ESTRUTURAL	FÓRMULA MOLECULAR	NOME SISTEMÁTICO	NOME TRIVIAL	ABREVIATURA USADA
	$C_6H_5O_4N$	4-nitro-1,2-benzenodiol	4-nitrocatecol	$4NO_2Cat$
	$C_6H_6O_3$	1,2,3-benzenotriol	pirogalhol 1,2,3-trihidroxibenzeno	1,2,3THB
	$C_6H_6O_3$	1,2,4-benzenotriol	hidroxiquinol 1,2,4-trihidroxibenzeno	1,2,4THB
	$C_6H_6O_3$	1,3,5-benzenotriol	floroglucinol 1,3,5-trihidroxibenzeno	1,3,5THB

Tabela 1.1 - Continuação

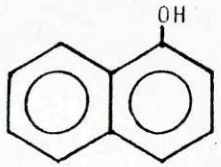
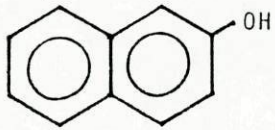
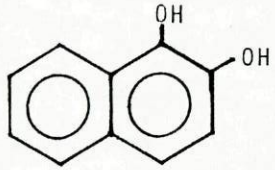
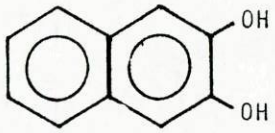
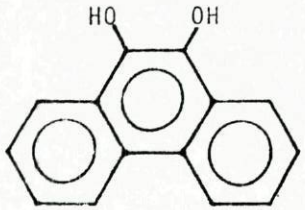
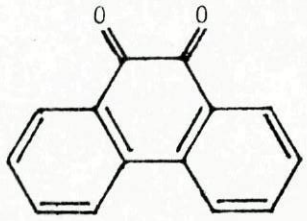
FÓRMULA ESTRUTURAL	FÓRMULA MOLECULAR	NOME SISTEMÁTICO	NOME TRIVIAL	ABREVIATURA USADA
	$C_{10}H_8O$	1-naftalenol	1-naftol 1-hidroxinaftaleno	1HNaf
	$C_{10}H_8O$	2-naftalenol	2-naftol 2-hidroxinaftaleno	2HNaf
	$C_{10}H_8O_2$	1,2-naftalenodiol	1,2-dihidroxinaftaleno	1,2DHNaf
	$C_{10}H_8O_2$	2,3-naftalenodiol	2,3-dihidroxinaftaleno	2,3DHNaf

Tabela 1.1 - Continuação

FÓRMULA ESTRUTURAL	FÓRMULA MOLECULAR	NOME SISTEMÁTICO	NOME TRIVIAL	ABREVIATURA USADA
	$C_{14}H_{10}O_2$	9,10-fenantrenodiol	——	——
	$C_{14}H_8O_2$	9,10-fenantrenoquinona	——	——

CAPITULO 2

PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS

2.1 - SÍNTESE DE COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS

Os derivados bis-ciclopentadienilo de molibdénio, tungsténio e titânio, objecto de estudo calorimétrico no âmbito desta dissertação, foram, na sua maioria, sintetizados segundo métodos descritos na literatura ou, por adaptação destes nos restantes casos. As diferentes fases de preparação e manuseamento dos compostos foram executadas em atmosfera inerte, utilizando tubos de Schlenck e uma linha de vácuo e azoto [69,70].

Genericamente, os complexos de molibdénio e de tungsténio, "matéria prima" de outras sínteses, foram preparados partindo dos respectivos cloretos metálicos, $MoCl_5$ e WCl_6, com a obtenção intermediária de $[MCp_2H_2]$ (M = Mo,W), segundo o método descrito por GREEN [71]; os dicloretos $[MCp_2Cl_2]$, M = Mo ou W, foram preparados por adição de tetracloreto de carbono [72] à uma solução de $[MCp_2H_2]$ em acetona ou tolueno. Na preparação dos complexos de titânio, preparou-se o intermediário $[TiCp_2Cl_2]$, a partir de $TiCl_4$, segundo um método descrito na literatura [73]; o complexo $[TiCp_2(CO)_2]$ foi obtido por redução do dicloreto $[TiCp_2Cl_2]$ com limalha de alumínio, na presença de monóxido de carbono [74].

2.1.1 - COMPLEXOS DO TIPO $[MCp_2(O_2C_6H_4)]$

Os catecolatos de molibdénio e tungsténio foram preparados por reacção de $[MCp_2Cl_2]$ com catecol, em solução, de acordo com o método descrito na literatura [75]. Os complexos, depois de purificados [75], foram caracterizados por análises elementares de carbono e hidrogénio (ver tabela 2.2, em 2.4) e espectroscopias de infravermelho e ressonância magnética nuclear.

O catecolato de titânio não se conseguiu preparar, embora a sua preparação esteja descrita na literatura [76]. Com

efeito; nas várias sínteses tentadas, o composto obtido, após várias recristalizações, apresentou resultados de análise elementar intermédios entre o composto de partida, $[Cp_2TiCl_2]$, e o pretendido.

2.1.2 - COMPLEXOS DO TIPO $[MCp_2(O_2C_{10}H_6)]$

Na literatura não se encontrou qualquer referência à síntese destes complexos. Tentou-se a sua preparação por analogia com os compostos anteriormente referidos em 2.1.1, fazendo reagir o respectivo dicloreto $[MCp_2Cl_2]$ com 2,3-naftalenodiol. Apenas se conseguiu, com êxito, a síntese (rendimento ~13%) e caracterização do complexo de molibdénio,

$$[MoCp_2(O_2C_{10}H_6)],$$

de cor castanho avermelhada (evidência experimental por análises elementares de carbono e hidrogénio, espectroscopias de infravermelho e ressonância magnética nuclear; ver 2.4).

No caso do complexo de tungsténio, além dos muito baixos rendimentos obtidos, as análises apresentavam valores próximos dos esperados, indicando a presença de impurezas que não se conseguiram eliminar totalmente.

2.1.3 - COMPLEXOS DO TIPO $[MCp_2(O_2C_{14}H_8)]$

Na literatura encontra-se descrita a preparação dos complexos $[WCp_2(O_2C_{14}H_8)]$ [77] e $[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)]$ [78]. Embora se tivesse conseguido isolar e caracterizar, por técnicas de infravermelho, ressonância magnética nuclear e análises elementares (ver tabela 2.2, em 2.4), o primeiro destes compostos, o seu rendimento foi mínimo (~ 3%), tendo sido frustradas todas as posteriores tentativas de preparação; por tal não foi possível o seu estudo termoquímico.

Contudo, o complexo análogo de molibdénio, que não se encontrou referido na literatura, foi preparado pelo mesmo método, seguido de separação cromatográfica e várias recristalizações com diclorometano, obtendo-se (rendimento ~12%) um composto castanho avermelhado; a sua caracterização foi feita pelas técnicas anteriormente referidas (evidência experimental em 2.4).

O complexo $[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)]$, cuja tentativa de preparação a partir de $[TiCp_2Cl_2]$ não teve sucesso, foi obtido, de forma bastante simples, partindo de $[TiCp_2(CO)_2]$, de acordo com a referência citada [78].

2.2 - PURIFICAÇÃO E PREPARAÇÃO DOS LIGANDOS

2.2.1 - PURIFICAÇÃO DE LIGANDOS

Todos os ligandos, com excepção de 9,10-fenantrenodiol, foram adquiridos comercialmente (ver tabela 2.1), sendo o catecol, 2,3-naftalenodiol e 9,10-fenantrenoquinona utilizados na síntese de complexos sem qualquer prévia purificação. Contudo, os ligandos, usados directamente em estudos calorimétricos, foram previamente purificados.

Numa fase inicial do trabalho, pensou-se que o método de "recristalização por fusão de zonas" seria o ideal, pelo que foi tentado na purificação do catecol, 4-*terc*butilcatecol e 4-metilcatecol; embora, nos dois primeiros casos se obtivesse um grau de pureza aceitável, o processo era demasiado lento, pelo que se tentou a sublimação, como método de purificação. Assim, todos os ligandos, com excepção do 1,2,4-trihidroxibenzeno, foram submetidos a sublimações consecutivas, a pressão reduzida; o composto 1,2,4-trihidroxibenzeno, que apresen

Tabela 2.1 - Ligandos purificados por sublimação a pressão reduzida

COMPOSTO	MARCA	PUREZA INDICADA	PONTO DE FUSÃO/°C	TEMPERATURA DE SUBLIMAÇÃO/°C
Catecol	Aldrich Europe	+ 99%	105	90
3-metilcatecol	Lancaster Synthesis, Ltd.	-	68	49-50
4-metilcatecol	Aldrich Europe	99%	67-9	60
3-isopropilcatecol	Aldrich Europe	-	45-9	48*
4-*terc*butilcatecol	BHD Chemicals	G.P.R.	52-5	52-53*
3,5-di*terc*butilcatecol	Aldrich Europe	-	98-9	94
3-metil-6-isopropilcatecol	Coalite, Inglaterra	-	48	45
3-metoxicatecol	Janssen Chimica	+ 99%	43	43*
4-nitrocatecol	Janssen Chimica	97%	174-6	155
1,2,3-trihidroxibenzeno	Janssen Chimica	-	133-4	105
1,2,4-trihidroxibenzeno	Janssen Chimica	99%	140-1	**
1,3,5-trihidroxibenzeno	Janssen Chimica	-	218-9	162
1-hidroxinaftaleno	Janssen Chimica	+ 99%	96	90
2-hidroxinaftaleno	Janssen Chimica	99%	123-4	100
1,2-dihidroxinaftaleno	Janssen Chimica	Tech.	103-4	84-86
2,3-dihidroxinaftaleno	Aldrich Europe	98%	163-4	152
9,10-fenantrenoquinona	Merck	para síntese	200-2	170

* funde antes de sublimar

** decompõe-se ao sublimar

ta decomposição por sublimação, foi usado sem prévia purificação.

O grau de pureza das amostras foi confirmado por técnicas indicadas em 2.4. Os ligandos purificados foram sempre guardados em exsicador, sobre gel de sílica e óxido de fósforo (V); em alguns casos foi necessário protegê-los da luz e, sempre que existia a possibilidade de oxidação rápida, guardaram-se sob azoto.

2.2.2 - PREPARAÇÃO DE 9,10-FENANTRENODIOL

Este composto foi obtido por redução de 9,10-fenantrenoquinona com zinco em pó, em ácido acético glacial [79]. Caracterizou-se por determinação do ponto de fusão, espectroscopias de infravermelho e ressonância magnética nuclear e análises elementares (ver tabela 2.3). Guardou-se, protegido da luz, num exsicador com gel de sílica, sob azoto.

Nas diferentes preparações efectuadas para obtenção deste composto, verificou-se que o grau de pureza conseguido dependia da quantidade preparada, só se conseguindo um elevado grau de pureza nas preparações em pequena escala.

2.3 - PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE OUTROS REAGENTES E SOLVENTES

2.3.1 - REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS NAS SÍNTESES

Os cloretos de molibdénio (V) e tungsténio (VI) foram, na fase inicial do trabalho, obtidos por reacção directa, em atmosfera inerte, de cloro com o metal pulverizado, num forno a temperatura adequada (350°C para o $MoCl_5$ e 550°C para o

WCl_6); posteriormente, estes cloretos, tal como o cloreto de titânio (IV), ($TiCl_4$), foram adquiridos comercialmente da Aldrich.

Os solventes foram geralmente secos e purificados antes da sua utilização, por métodos da literatura [80]. Assim tetrahidrofurano, tolueno e éter etílico foram destilados sobre sódio e benzofenona, e, o diclorometano e éter de petróleo sobre hidreto de cálcio. A acetona, clorofórmio e tetracloreto de carbono foram secos sobre filtros moleculares de $4A^{o}$.

As separações cromatográficas efectuaram-se, sob azoto, em alumína conveniente (ácida, basica ou neutra, conforme os casos), Macherey Nagel.

2.3.2 - SOLVENTES CALORIMÉTRICOS

As soluções de ácido clorídrico 8,3 mol dm^{-3} e 10,0 mol dm^{-3}, usadas nos ensaios calorimétricos, foram preparadas por diluição de ácido clorídrico concentrado (Merck, p.a.) com água desionizada e bidestilada; as respectivas concentrações foram determinadas, periodicamente, por volumetria de ácido-base com bórax [81], após conveniente diluição. Soluções padrão de ácido clorídrico 0,1000 M foram preparadas por diluição em água (desionizada e bidestilada) de ampolas TITRISOL, Merck.

Acetona, B.D.H. AnalaR, foi usada sem qualquer purificação. Tolueno, B.D.H. AnalaR, foi refluxado sobre sódio e destilado.

2.3.3 - PADRÕES CALORIMÉTRICOS

Tris-hidroximetilaminometano (THAM), "ARISTAR" BDH Chemicals Ltd (pureza superior a 99,9%), usado como padrão calorimétrico (ver capítulo 7) foi seco em vácuo, sobre óxido de fósforo (V).

Ácidos Benzoicos Padrão, "NBS 39i" e BDH "Thermochemical Standard" (amostra nº 55504/01), usados como padrões calorimétricos (ver capítulo 3), foram utilizados sem qualquer purificação.

Ácido benzoico, E.Merck Darmastad, usado como padrão calorimétrico no microcalorímetro Calvet, da Universidade do Porto, foi purificado por sublimações sucessivas.

2.4 - CONTROLO DE PUREZA

O controlo de pureza dos diferentes complexos e ligandos foi sempre efectuado através de técnicas de espectroscopia de infravermelho e análises elementares de carbono, hidrogénio e azoto; para alguns complexos e um ligando fez-se ainda o controlo por espectroscopia de ressonância magnética nuclear; no caso dos ligandos, sempre que surgiram dúvidas sobre eventual contaminação de isómeros, fez-se análise por cromatografia líquida de alta pressão (H.P.L.C.) para confirmação da pureza. Sempre que possível, fez-se comparação dos valores obtidos com os valores dessas propriedades registados na literatura ou calculados.

As análises elementares de carbono, hidrogénio e azoto foram efectuadas em diferentes laboratórios: Centro de Química Estrutural do Complexo Interdisciplinar, I.S.T. (Lisboa), Departamento de Química da Universidade de Manchester (Inglaterra) ou no Departamento de Química da Universidade de Santiago de Compostela (Espanha). Os valores obtidos encontram-se registados na tabela 2.2 (complexos) e na tabela 2.3 (ligandos).

Os espectros de infravermelho foram traçados num espectrofotómetro Perkin Elmer , modelo 457, calibrado com poliestireno, usando pastilhas de brometo de potássio ou suspen

sões em nujol.

Tabela 2.2 - Resultados de análises elementares para os complexos

Composto	Calculado		Experimental	
	%C	%H	%C	%H
$[MoCp_2Cl_2]$	40,5	3,4	41,2	3,7
$[MoCp_2(O_2C_6H_4)]$	57,5	4,2	56,8	4,2
$[MoCp_2(O_2C_{10}H_6)]$	61,3	4,2	62,5	4,2
$[MoCp_2(O_2C_{14}H_8)]$	66,4	4,2	66,9	4,0
$[WCp_2Cl_2]$	31,2	2,6	31,0	2,6
$[WCp_2(O_2C_6H_4)]$	45,5	3,4	45,4	3,5
$[WCp_2(O_2C_{14}H_8)]$	55,2	3,5	55,5	3,5
$[TiCp_2Cl_2]$	48,2	4,1	48,1	4,1
$[TiCp_2(CO)_2]$	61,6	4,3	59,7	4,5
$[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)]$	74,6	4,7	75,0	4,8

Tabela 2.3 - Resultados de análises elementares para os ligandos

Composto	Calculado			Experimental		
	%C	%H	%N	%C	%H	%N
Cat	65,4	5,5	-	65,6	5,5	-
3MeCat	67,7	6,5	-	67,8	6,6	-
4MeCat	67,7	6,5	-	67,7	6,5	-
3^{i}PrCat	71,0	8,0	-	71,2	7,9	-
4^{t}BuCat	72,3	8,5	-	72,4	8,7	-
3,5D^{t}BuCat	75,6	10,0	-	75,6	10,1	-
3Me6^{i}PrCat	72,3	8,7	-	71,8	8,8	-
3MeOCat	60,0	5,8	-	60,2	5,8	-
$4NO_2$Cat	46,5	3,3	9,0	46,5	3,2	9,0
1,2,3THB	57,1	4,8	-	57,6	4,9	-
1,2,4THB	57,1	4,8	-	57,2	4,8	-
1,3,5THB	57,1	4,8	-	55,0	4,8	-
1HNaf	83,3	5,6	-	83,4	5,4	-
2HNaf	83,3	5,6	-	83,2	5,6	-
1,2DHNaf	75,0	5,0	-	74,7	5,0	-
2,3DHNaf	75,0	5,0	-	74,8	5,0	-
9,10-fenantrenoquinona	80,7	3,9	-	81,0	3,7	-
9,10-fenantrenodiol	80,0	4,8	-	80,9	4,8	-

Os espectros de ressonância magnética nuclear (protões) foram traçados num Japan Optics Laboratory CO. Instrument, modelo 100 PFT (100 MHZ), usando tetrametilsilano como referência interna.

Os cromatogramas de H.P.L.C. foram realizados num cromatógrafo Varian, modelo 5000, com detector ultravioleta/visível.

No caso particular dos dois complexos preparados, de que não se conhece descrição na literatura, os parâmetros registados por ressonância magnética nuclear são os seguintes:

$[MoCp_2(O_2C_{10}H_6)]$ em $CDCl_3$: τ4,43(10H, singleto, $(\eta - C_5H_5)_2$); τ3,17 - 2,54 (6H, bandas complexas, $O_2C_{10}H_6$)

$[MoCp_2(O_2C_{14}H_8)]$ em $CDCl_3$: τ4,45(10H, singleto, $(\eta - C_5H_5)_2$); τ2,70 - 1,81 (8H, bandas complexas, $O_2C_{14}H_8$)

sendo, para o segundo complexo, bastante idênticos aos referidos na literatura para o análogo de tungstênio. Os respectivos espectros de infravermelho evidenciam também bandas características neste tipo de compostos.

CAPITULO 3

CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO EM BOMBA

3.1 - PRINCÍPIOS GERAIS

O cálculo das entalpias de formação padrão, de um grande número de compostos, tem sido efectuado com base na determinação de entalpias de reacções de diversos tipos (halogenação, hidrogenação, hidrólise, etc.), de acordo com a reacção mais conveniente para cada um dos compostos em causa. Na grande maioria dos casos, contudo, é necessário o conhecimento das entalpias de formação padrão de outros compostos que participam na respectiva reacção, as quais são, normalmente, derivadas a partir de determinações de entalpias de combustão.

A calorimetria de combustão, no seio de oxigénio a elevada pressão e volume constante, é, assim, um método fundamental, largamente utilizado, na determinação de entalpias de formação padrão de compostos orgânicos, sólidos ou líquidos, sendo o mesmo o método mais apropriado para compostos de pequena reactividade.

O primeiro calorímetro de combustão em bomba, de alta precisão, foi concebido por DICKINSON [82] em 1915 e, desde então, têm sido introduzidas modificações diversas, com vista ao desenvolvimento e expansão da técnica de calorimetria de bomba. A descrição pormenorizada dos diversos métodos experimentais, que têm vindo a ser utilizados em diferentes laboratórios, encontra-se na literatura, em especial em três volumes intitulados "Experimental Thermochemistry" [83,84] (volumes I e II) e "Combustion Calorimetry" [85]. As modificações mais significativas, relativamente ao desenho original do calorímetro de DICKINSON, foram as seguintes: a possibilidade do uso de termómetros de quartzo em vez dos de resistência de platina, a utilização do agitador central introduzido por COOPS [86], o desenvolvimento do calorímetro de bomba aneróide por MAGNUS [87] e a introdução, por SUNNER [21], do calorímetro de bomba rotativa. Contudo, quando a comparação é possível, verifica-se que estes de-

senvolvimentos não têm motivado uma melhoria significativa relativamente à exactidão e precisão dos resultados conseguidos originalmente; parece, assim, poder-se concluir que o factor limitante da exactidão global do processo não é a medição calorimétrica da energia, mas a precisão com que a química da reacção de combustão possa ser analisada e definida.

Tal como é injustificável fazer medições de calorimetria de alta precisão em amostras cuja pureza não esteja bem estabelecida, também não se justifica medir, com elevada precisão, a energia de um processo que não seja possível definir bem, em termos químicos e termodinâmicos. Assim, para que a determinação de uma energia de combustão tenha significado é essencial que, além da pureza do composto a queimar, as quantidades e estados físicos de todos os produtos da reacção sejam bem conhecidos; além disso, esta composição e descrição do estado final devem manter-se inalteradas desde o fim do período reaccional até à fase de análise dos produtos. Estes requisitos fazem com que, num processo de combustão, seja indesejável obteram-se produtos no estado sólido, enquanto que os líquidos, se se produziram, devem constituir uma solução homogénea. Daí que, quando for caso disso, o líquido (ou solução), previamente colocado na bomba, seja escolhido de forma a dissolver completamente quaisquer produtos de combustão sólidos, dando origem à formação de uma solução homogénea, de mais fácil caracterização. A necessidade de assegurar a homogeneidade de um líquido levou, historicamente, à já referida criação e desenvolvimento dos calorímetros de bomba rotativa.

O presente trabalho restringe-se ao uso de calorímetros de combustão de bomba estática, pois que para a classe de compostos estudados os resultados obtidos, com este tipo de calorímetro, são perfeitamente satisfatórios. O estado inicial, no interior da bomba, é assim constituido pela amostra sólida ou líquida (de elevado grau de pureza e numa só fase), o oxigé-

nio (que pode conter um pouco de azoto, como impureza) e a água inicialmente colocada na bomba. A entalpia de combustão molar padrão, ΔH_c^o, é calculada a partir da relação

$$\Delta H_c^o = \Delta U_c^o + \Delta nRT, \qquad (3.1)$$

em que ΔU_c^o é a energia interna de combustão molar padrão e Δn a variação do número de moles das espécies gasosas, na reacção de combustão representada por

$$C_aH_bO_cN_d(c \text{ ou } l) + \{a + b/4 - c/2\}\ O_2(g) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow a\ CO_2(g) + b/2\ H_2O(l) + d/2\ N_2(g)$$

Nos compostos contendo azoto, a sua combustão dá lugar a que cerca de 90% desse elemento se apresente nos produtos de combustão sob a forma elementar [34], enquanto o restante forma ácido nítrico aquoso [88], de acordo com:

$$1/2\ N_2(g) + 5/4\ O_2(g) + 1/2\ H_2O(l) \longrightarrow HNO_3(aq.)$$

3.2 CALORÍMETROS DE COMBUSTÃO

Na realização do trabalho experimental de combustão, referente a esta dissertação, utilizaram-se três calorímetros de bomba estática distintos, do tipo convencional [82], em que a bomba está colocada num recipiente (calorímetro) contendo água, agitada com eficácia, a temperatura da qual é medida por um termómetro estável e sensível. Estes calorímetros, desde que colocados em salas de temperatura constante, permitem medições com precisão superior a ±0,01%, precisão essa necessária para a determinação de pequenas diferenças de entalpias de for-

mação, as quais são calculadas a partir das entalpias de combustão dos compostos e das entalpias de formação dos produtos de combustão, $CO_2(g)$ e $H_2O(l)$.

As técnicas experimentais estão adaptadas de forma a minimizar erros sistemáticos. As diferentes operações são efectuadas seguindo um procedimento sistemático, pelo que eventuais erros experimentais, envolvidos na técnica, devem existir, igualmente, nas experiências de calibração.

3.2.1 - CALORÍMETRO DE COMBUSTÃO A

A designação de "calorímetro de combustão A" usar-se-á para identificar um calorímetro, original da Universidade de Manchester, cuja montagem, equipamento acessório e técnica de utilização foram inicialmente descritos por FAIRBROTHER e SKINNER [11]. BARNES e PILCHER [89] efectuaram várias modificações no calorímetro, a mais importante das quais corresponde à substituição do termómetro de resistência de platina por um termómetro de quartzo acoplado a um registador digital. Uma descrição pormenorizada do aparelho foi feita recentemente por FERRÃO [90], sendo da salientar, contudo, dois pontos que, por não serem semelhantes nos outros calorímetros a seguir descritos, se destacam. O primeiro diz respeito à massa de água utilizada no calorímetro, que aqui tem um valor fixo em todas as experiências (exactamente 3 kg, medidos com precisão de 10^{-2} g), fazendo com que o equivalente energético do calorimetro (ε_{cal}, ver 3.3.2 e 3.3.4) se mantenha constante; o segundo refere-se à hipótese considerada de que a quantidade de energia envolvida na ignição é constante, o que embora não seja correcto, origina um erro muito pequeno, ignorado e englobado nos erros experimentais inerentes ao processo de combustão (identifica-se a energia de ignição com a energia de combustão do fio de algodão).

3.2.2 - CALORÍMETRO DE COMBUSTÃO B

Este calorímetro corresponde ao originalmente construído por CHALLONER [91] no National Physical Laboratory (N.P.L.), Reino Unido, redesenhado e modificado por GUNDRY [92] no sentido de melhorar a agitação de água, no vaso calorimétrico. Após esta modificação, foi aumentada a linearidade das curvas de temperatura em função do tempo nas experiências de calibração eléctrica, assim como se conseguiram reduzir as correcções necessárias à obtenção de reproducibilidade da variação de temperatura com o tempo, nas experiências de combustão e de calibração eléctrica.

Em 1982, este calorímetro foi transferido para a Universidade de Manchester, onde passou a ser usado de forma idêntica à anteriormente usada no N.P.L.: a variação de temperatura continua a ser medida com um termómetro de resistência de platina, enquanto que a utilização de algum equipamento auxiliar diferente faz com que pequenas alterações tenham sido introduzidas na técnica de trabalho [93]. Assim, a água passou a ser adicionada ao calorímetro com um recipiente de vidro previamente pesado, pelo que diferindo ligeiramente a massa de água utilizada em cada experiência, resulta que o equivalente energético do calorímetro (ε_{cal}, ver 3.3.2 e 3.3.4) varia também. O valor médio da massa de água adicionada é de 2897,0 g e as experiências de calibração são corrigidas para dar um equivalente energético correspondente aquele valor. Nas medições, o equivalente energético (ε_{cal}) de cada experiência é corrigido para o desvio da massa de água adicionada relativamente a 2897,0 g.

A energia da ignição é determinada pela variação de potencial provocada pela descarga de um condensador de 1281 μF, quando se descarrega no fio de platina que inicia a ignição.

Na Universidade de Manchester, este calorímetro passou a ser calibrado através da combustão de ácido benzóico, por

impossibilidade técnica de efectuar calibrações eléctricas.

3.2.3 - CALORÍMETROS DE COMBUSTÃO C

Um novo calorímetro de bomba estática de alta precisão, baseado no desenho de DICKINSON [82] foi construído no Porto. Descreve-se, seguidamente, a montagem e utilização deste aparelho.

3.2.3.1 - Bomba estática de combustão

A bomba de combustão utilizada é uma bomba de válvulas gémeas, modelo 1105 comercializado por Parr Instruments Company, Illinois, E.U.A.. A bomba (fig. 3.1) é construída num bloco de aço inoxidável, tem um volume interno de 0,34 dm^3 e uma espessura de paredes de 6,7 mm, suficiente para suportar uma pressão superior a 200 atm [94].

A cabeça da bomba está equipada com duas válvulas, uma de entrada A e outra de saída B, e dois eléctrodos C e D; este último está ligado a um terminal exterior, E, constituindo um conjunto electricamente isolado do resto da bomba. O eléctrodo C e a cabeça da bomba estão electricamente ligados, possibilitando a ligação à terra. À válvula A está adaptado um tubo F, através do qual se faz a entrada do oxigénio, pela parte inferior do cadinho de combustão, de forma a minimizar eventuais efeitos perturbadores do conteúdo do cadinho, durante o enchimento ou desarejamento da bomba. Para a ignição, os dois eléctrodos são ligados por um fio de platina (0,05 mm de diâmetro). A amostra é colocada num cadinho de platina, suportado num anel G (10% platina/irídio) fixado perto da extremidade inferior do tubo F.

A bomba é fechada por adaptação da tampa ao "corpo" da bomba, seguida de rotação do colar H, na rosca do corpo da bomba, até aperto manual. Embora a eficácia da vedação entre

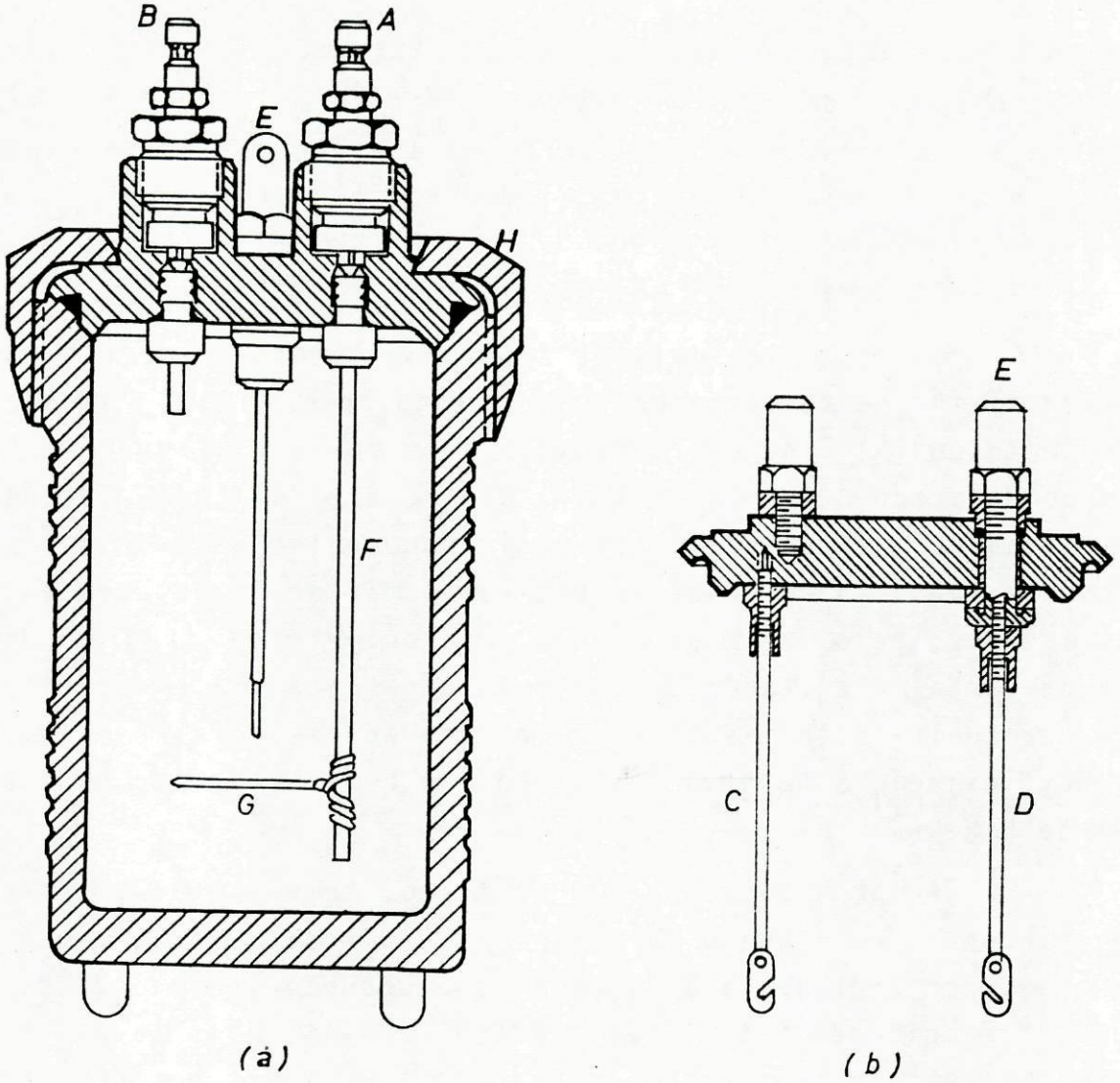


Fig. 3.1 - Bomba estática de combustão (modelo 1105 - Parr Instruments)

a) corte longitudinal pelo plano que contém as válvulas

b) corte longitudinal da tampa pelo plano dos eléctrodos, mostrando estes em pormenor

as duas partes seja garantida por um anel de neopreno, quando se faz o aperto do colar, H, há um contacto metal/metal entre a cabeça e o corpo da bomba, de forma a assegurar que o anel vedante seja protegido da chama, durante a combustão.

3.2.3.2 - Sistema Calorimétrico

O sistema calorimétrico, conjuntamente com o banho termostático, está representado nas figuras 3.2 e 3.3. O vaso calorimétrico (A) é de cobre cromado, tem forma cilíndrica (≃14 cm de diâmetro, 26 cm de altura) e apresenta um tubo lateral vertical, com comunicação com o cilindro principal no topo e fundo do vaso; o agitador de pás (B) está localizado neste tubo lateral, pelo que a água no vaso calorimétrico circula à volta da bomba. O agitador possui duas pás (cada uma é constituida por quatro palhetas afiadas) e está acoplado, através de um tubo flexível, a um motor síncrono que o faz rodar à velocidade de 8 Hz.

A tampa do vaso calorimétrico, também em cobre cromado, contém um pequeno orifício (isolado com uma anilha de borracha), por onde passa a ligação do eléctrodo isolado da bomba (C) à unidade de ignição, e outro orifício mais largo, para introduzir o termómetro de quartzo (D). Um tubo de cobre (1,5 cm de diâmetro e 18 cm de altura), soldado na parte inferior da tampa, contém uma resistência eléctrica (320 Ω) interna (E), de aquecimento do calorímetro.

A bomba (C) está assente numa posição central fixa, através de uma base de latão (F), colocada no fundo do vaso.

3.2.3.3 - Banho termostático

Um vaso de latão cromado (G), com a superfície exterior polida, mantido a temperatura constante, funciona como uma "camisa" para o calorímetro. Tem a mesma forma do vaso calorimétrico, mas as suas dimensões globais são 2 cm superiores às

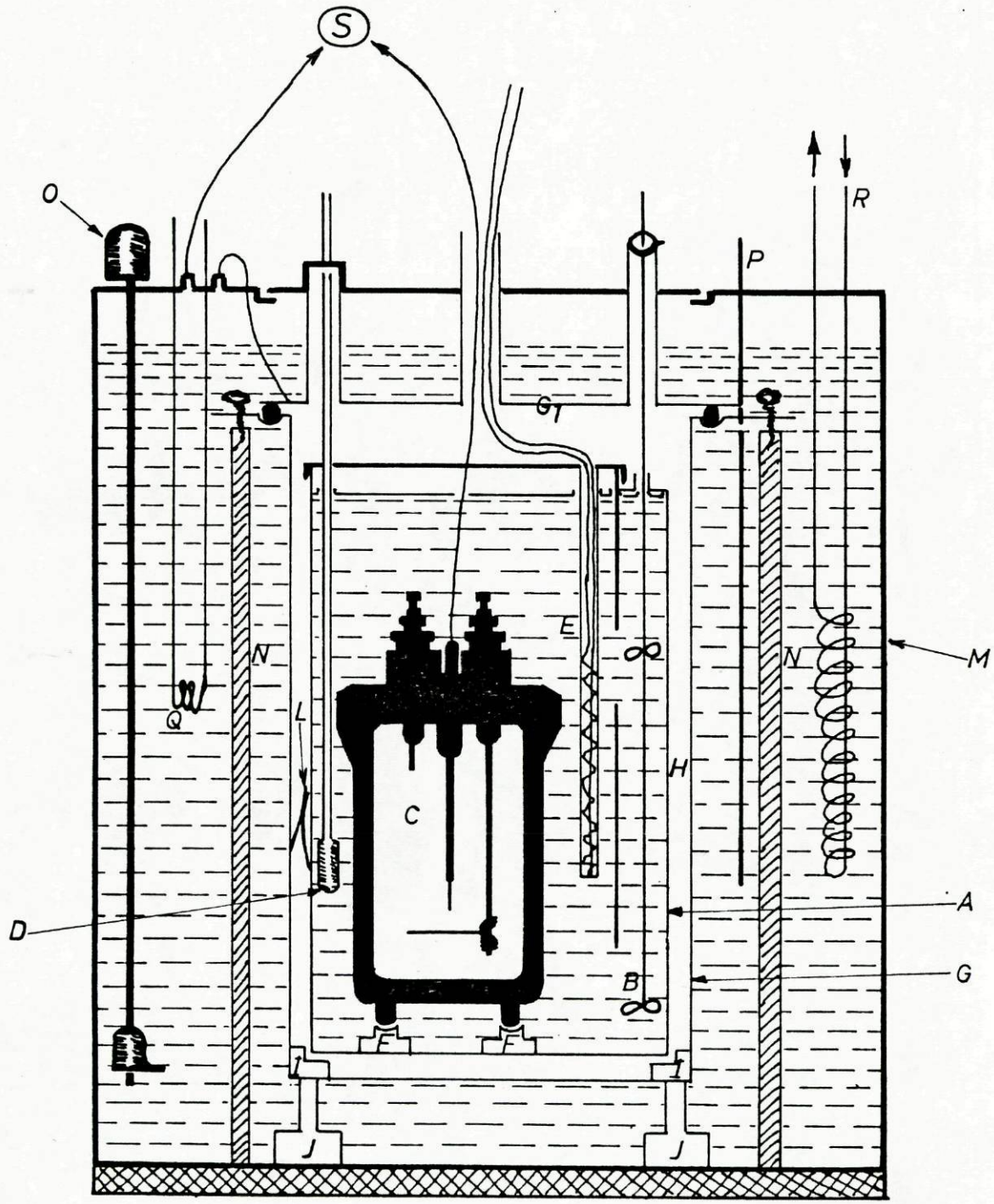


Fig. 3.2 - Sistema calorimétrico e banho termostático - corte longitudinal

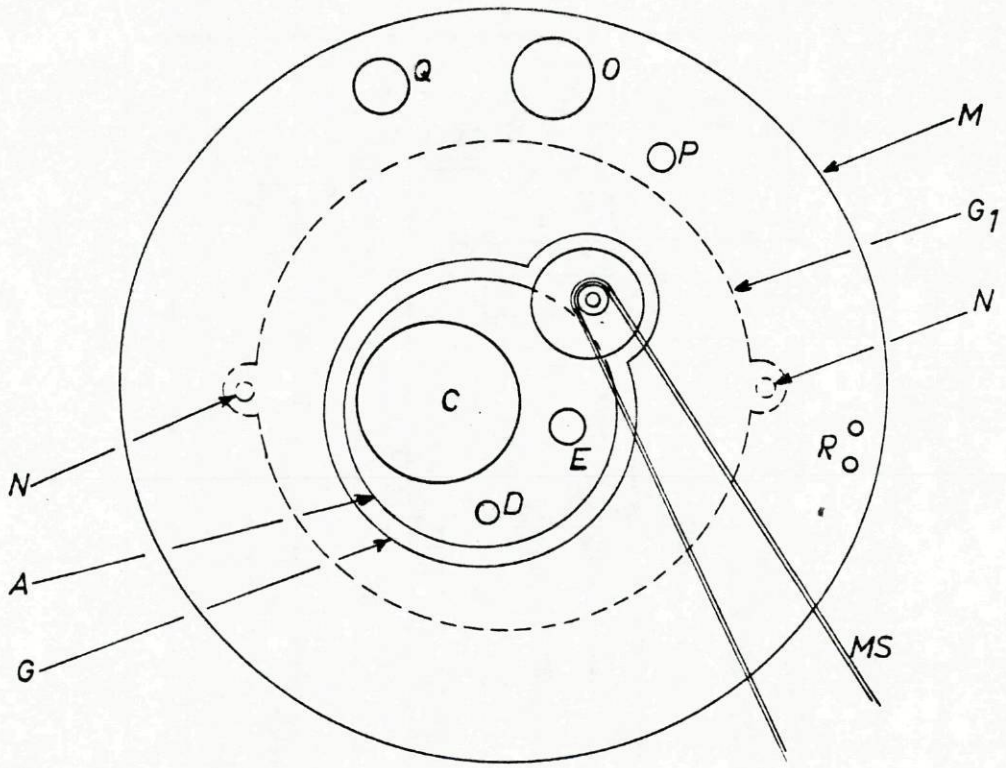


Fig. 3.3 - Sistema calorimétrico - vista do topo

do calorímetro, para originar um interespaço (H), uniforme, de 1 cm, para todas as superfícies. Este vaso contém interiormente três pés de perspex (I), fixos no fundo, para apoio do calorímetro, e possui exteriormente três pés metálicos (J). Uma pequena "mola" de aço (L), colocada entre o calorímetro e a "camisa", estabelece o retorno à terra para o circuito de ignição.

A tampa G_1 fecha o vaso através do aperto de oito parafusos com porca, garantindo-se a vedação do sistema através de um anel de neopreno. Nesta tampa existem três tubos, um para introdução do termómetro de quartzo (D), outro para o agitador (B) e outro para passagem dos fios dos circuitos eléctricos de ignição da amostra e pré-aquecimento do calorímetro.

Este vaso, colocado num recipiente cilíndrico (M) de termostatização (40 cm de diâmetro e 40 cm de altura) e contendo cerca de 40 dm^3 de água, pode ser deslocado verticalmente usando dois parafusos, cada um dos quais está assente num pilar metálico fixo (N). Assim, depois de devidamente preparado, o vaso pode ser imerso na água termostatizada. Uma bomba centrífuga (O) faz circular a água no recipiente M, sendo a temperatura do banho controlada a cerca de 301,5 K, com precisão de $\pm 10^{-4}$K, com um controlador de temperatura, Tronac PTC41, por meio de uma probe (P), uma resistência auxiliar de aquecimento (Q) e uma serpentina de refrigeração (R).

Nas figuras 3.2 e 3.3, S e MS representam, respectivamente, a unidade de ignição e um motor síncrono.

3.2.3.4 - Preparação e execução de uma experiência

3.2.3.4.1 - Aspectos gerais

A amostra sólida é prensada, sob a forma de pastilha, e pesada (balança Mettler H54, precisão $\pm 10^{-5}$g) dentro do cadinho de platina onde será feita a sua combustão. Um fio de algodão (pesado com precisão $\pm 10^{-5}$g) é preso, por uma das

extremidades, ao fio de platina (ver 3.2.3.1), sendo a outra extremidade colocada sob a pastilha do composto, ou seja, entre esta e o cadinho. Após colocação de 1 cm^3 de água no fundo da bomba, esta é fechada e de seguida "desarejada" duas vezes com oxigénio à pressão de 10 atmosferas; por fim, procede-se ao enchimento da bomba com oxigénio, até à pressão de 30 atmosferas, à temperatura ambiente. É de notar que o oxigénio, utilizado sem qualquer purificação prévia, é fornecido à bomba por um cilindro comercial através de um manómetro com adaptador especial à válvula A (fig. 3.1).

A bomba é então colocada, na respectiva base, dentro do calorímetro contendo 3119,6 g (balança Mettler PC8000) de água (ver 3.3.4.3) e, depois da confirmação da não existência de fugas, o calorímetro é introduzido no vaso isotérmico (ver 3.2.3.3) o qual é, seguidamente, imerso no banho termostático. A temperatura do calorímetro é elevada a 297,7 K, usando a resistência interna de aquecimento, e de seguida o sistema é deixado a equilibrar durante cerca de 20 minutos.

3.2.3.4.2 - Registo de temperatura

A temperatura do calorímetro é medida com precisão de $\pm 10^{-4}$ K, em intervalos de 20 segundos, usando um termómetro de quartzo Hewlett-Packard (HP-2804A) e registada num impressor térmico (HP-5150A). Os registos de temperatura de cada experiência são divididos, como é habitual, em três partes: período inicial, período principal e período final, com a duração aproximada de 14, 10 e 14 minutos, respectivamente. O cálculo de ΔT_{ad}, elevação de temperatura que ocorreria, no calorímetro, se o sistema fosse adiabático e sem trabalho de agitação, é efectuado de acordo com o método descrito por COOPS, JESSUP e VAN NES [95] (ver 3.4.1).

3.2.3.4.3 - Ignição da amostra

A unidade fundamental do sistema de ignição é um acu

mulador de carga contendo um condensador com a capacidade de 1400μF, construído na oficina de electrónica do C.I.F.U.P., que está ligado ao terminal E (fig. 3.1) da bomba de combustão, fechando-se o circuito eléctrico por ligação a um terminal colocado na superfície exterior do banho termostático M (fig.3.2). A amostra é queimada a 298,150 ± 0,002 K, por descarga de uma certa quantidade de energia eléctrica, através do fio de platina, que funciona como fusível; o súbito aquecimento deste, faz com que o fio de algodão arda, propagando a chama à amostra.

A energia de ignição é determinada pela variação de potencial no acumulador, cuja voltagem inicial é cerca de 41V.

3.2.3.4.4 - Detalhes finais

No fim de cada experiência calorimétrica, o sistema é desmontado e a bomba retirada do interior do calorímetro, para se proceder à análise dos produtos de combustão.

Nas experiências de combustão de compostos, em geral, e em algumas experiências da calibração, para teste do método analítico, fez-se a evacuação do gás contido na bomba através de um sistema de dois tubos de absorção (ver 3.2.3.5); quando a pressão de gás no interior da bomba iguala a pressão exterior expelem-se os gases, ainda aí existentes, pela passagem, através da bomba, de uma corrente de oxigénio durante 30 minutos, após o que se retiram os tubos, colocam-se as respectivas tampas e deixam-se a estabilizar várias horas, para posterior pesagem.

Procede-se, então, à abertura da bomba e pesquisa de eventuais resíduos de combustão deficiente (carbono e/ou composto). Sempre que se observa um resíduo de composto não queimado ou uma quantidade apreciável de carbono, despreza-se a experiência; no caso de o resíduo de carbono ser pequeno e contido no cadinho a sua quantidade é determinada, com razoável exactidão, pela diferença dos valores de pesagem do cadinho se

co, imediatamente após a experiência e depois de calcinado ao rubro numa chama. A experiência tem provado [96] que, numa combustão limpa, não se forma monóxido de carbono, enquanto que um grande resíduo de carbono está associado à sua formação.

A tampa e a parede interior da bomba são sempre lavadas com água destilada, sendo a quantidade de ácido nítrico formado determinada por volumetria de ácido-base, usando, como titulante, uma solução de hidróxido de sódio de concentração $\simeq 0{,}04$ mol dm^{-3}. De acordo com o já referido em 3.1 [34], após a combustão de um composto do tipo $C_aH_bO_cN_d$, cerca de 10% do azoto existente no composto forma, conjuntamente com o azoto de que o oxigénio vem contaminado, ácido nítrico aquoso, de acordo com uma equação aí referida. JESSUP [97] mostra que, colocando $1cm^3$ de água na bomba, não se perde uma quantidade apreciável de ácido nítrico, quando se baixa lentamente a pressão da bomba, ou se desareja com oxigénio puro. WADDINGTON [98] provou que a formação de ácido nitroso era geralmente desprezável, mas podia ser determinada [67].

No fim de cada ensaio, o cadinho é sempre calcinado, independentemente da existência ou não de resíduos de carbono, para se garantir a sua perfeita limpeza.

3.2.3.5 - Recolha de dióxido de carbono

A quantidade de substância queimada pode ser determinada pela massa de composto, admitindo a combustão completa, ou, alternadamente, com base na massa de dióxido de carbono formado na combustão, depois de se fazer a correcção correspondente à combustão de substâncias auxiliares (algodão usado como rastilho de ignição, etc.). Este método devido a JESSUP [97], PROSEN e ROSSINI [99] é o mais vulgarmente usado, pois possui a vantagem de minimizar erros sistemáticos, inerentes a impurezas da amostra.

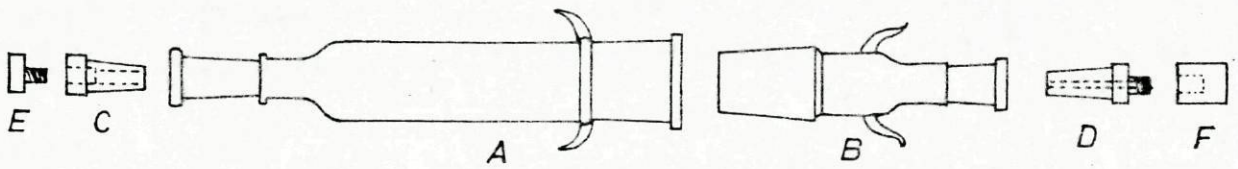
Neste trabalho avalia-se a extensão da reacção de com

bustão pela determinação da quantidade de dióxido de carbono, produzido pela combustão da amostra. Assim, é necessário proceder à recolha dos gases contidos no interior da bomba por um processo de adequado.

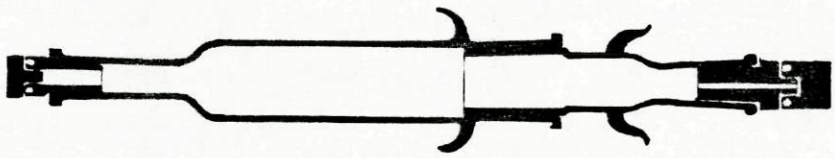
Para isso, foram construídos tubos de absorção, em pyrex, do tipo esquematizado na fig. 3.4: constam de duas partes, o corpo de absorção A e a tampa B, nos esmerilados extremos das quais estão colados, com Araldite, cones de alumínio C e D. Os cones de alumínio possuem roscas, anilhas de neopreno e tampas E e F que, depois de retiradas estas últimas, permitem a ligação dos tubos em série, com vedação eficaz.

O corpo, A, do tubo é cheio com Carbosorb (B.D.H. 12-20 mesh, com autoindicador), tendo o cuidado de colocar tampões de lã de vidro no topo e fundo da coluna formada, para impedir bloqueamento do orifício em C ou queda do absorvente na outra extremidade. O carbosorb expande-se na absorção do dióxido de carbono, pelo que se coloca um cordão de lã de vidro através do absorvente para impedir o bloqueamento. A tampa, B, é cheia com perclorato de magnésio (B.D.H. 14-22 mesh), igualmente colocado entre tampões, para absorção da água libertada quando o carbosorb absorve dióxido de carbono. As duas partes do tubo de absorção ajustam-se através de esmerilados que se selam com "Apiezon" negro.

Os tubos de absorção são desarejados com oxigénio e todas as suas pesagens são efectuadas com os tubos cheios com oxigénio. Os tubos são pesados numa balança Mettler H54, com precisão $\pm 10^{-5}$ g, após prolongado equilíbrio com a atmosfera da caixa da balança. Na montagem do sistema para saída de gás da bomba, adaptou-se, à valvula B (fig. 3.1) da bomba, um tubo largo de vidro, dobrado em U e contendo exsicante (perclorato de magnésio), seguido de dois tubos absorventes e uma ligação a um manómetro (líquido manométrico-ftalato de butilo). A velocidade de saída de gás é de cerca de 150 cm^3 min^{-1}, à pressão atmosférica. Quando a pressão de gás, no interior da bomba, iguala



(a)



(b)

Fig. 3.4 - Esquema de um tubo de absorção: (a) peças componentes; (b) tubo montado.

a pressão atmosférica, faz-se passar uma corrente de oxigénio ($\tilde{=}150$ cm^3 min^{-1}) durante 30 minutos para remover restos de dióxido de carbono, ainda existentes na bomba. Retiram-se depois os tubos fecham-se e deixam-se estabilizar até ao dia seguinte. A massa de dióxido de carbono recolhida é calculada com base no aumento de peso dos tubos multiplicado pelo factor 1,0045, determinado de acordo com trabalho de ROSSINI [3].

3.2.3.6 - Testes de funcionamento do calorímetro C

O funcionamento do calorímetro de combustão de bomba estática, construído e montado no Porto, foi testado quan

to à sua exactidão através da determinação da energia de combustão de uma amostra de 3-metilcatecol, independentemente, neste calorímetro (calorímetro C) e no calorímetro B, da Universidade de Manchester. Os resultados destas determinações independentes (ver capítulo 4, tabela 4.4) confirmam as boas condições de exactidão do calorímetro C. Como se poderá ver, com mais pormenor no capítulo 4, outras determinações no decorrer do trabalho confirmaram, também, tal facto.

3.3 - CALIBRAÇÃO DOS CALORÍMETROS

3.3.1 - CONSIDERAIS GERAIS

A energia equivalente de um calorímetro, vulgarmente chamada constante de calibração ou equivalente energético do calorímetro, é definida por

$$\text{energia equivalente} = \frac{\text{calor fornecido}}{\text{elevação de temperatura}},$$

significando, portanto, a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura do calorímetro de uma unidade. Assim, um calorímetro é calibrado pela libertação de uma quantidade de calor conhecida e pela medição da elevação de temperatura respectiva. A unidade de temperatura pode ser escolhida arbitrariamente, tendo sido utilizado o Kelvin, no caso dos calorímetros A e C, e, indirectamente, o ohm, no caso do calorímetro B.

Uma quantidade de energia previamente conhecida pode ser fornecida ao calorímetro de duas formas diferentes: eléctrica ou quimicamente. No caso particular do calorímetro B, enquanto a trabalhar no N.P.L., a calibração costumava ser feita electricamente, mas, após a sua mudança para a Universidade de Manches-

ter, tal deixou de ser possível, por falta de equipamento auxiliar adequado. Por isso, a determinação da energia equivalente dos três calorímetros de combustão, aqui referidos, foi, para este trabalho, baseada no conhecimento de quantidades de calor fornecidas pela combustão de amostras, de massa conhecida, de ácido benzóico padrão.

As condições experimentais de calibração foram mantidas tão próximo quanto possível das de medição, ou seja, as temperaturas inicial e final e a extensão da experiência de calibração foram idênticas às utilizadas nas medições referentes aos compostos.

3.3.2 - CÁLCULO DO EQUIVALENTE ENERGÉTICO DE UM CALORÍMETRO POR COMBUSTÃO DE UMA AMOSTRA PADRÃO

A adição de uma quantidade de energia Q, a um calorímetro, provoca uma elevação de temperatura corrigida, ΔT_{ad}, calculada por (ver definição em 3.2.3.4.2 e cálculo em 3.4.1):

$$\Delta T_{ad} = T_f - T_i + \Delta T \qquad (3.2)$$

Assim, o equivalente energético do calorímetro (sistema) é, por definição (ver 3.3.1), calculado por

$$E = \frac{Q}{\Delta T_{ad}} \qquad (3.3)$$

Se a elevação de temperatura do calorímetro é produzida como resultado de uma combustão na bomba, a situação é ligeiramente diferente da implícita no parágrafo anterior. Na realidade, há que considerar o seguinte:

1) o sistema calorimétrico não se mantém fixo, uma vez que os reagentes na bomba são substituidos pelos produtos da reacção de combustão e, portanto,

em geral, o equivalente energético do sistema varia;

2) a variação de energia do sistema correspondente à elevação de temperatura corrigida, ΔT_{ad}, é nula, uma vez que, na expressão (3.2), ΔT corrige para o efeito de qualquer energia adicionada ou removida;

3) a combustão, dentro da bomba, tem lugar numa gama de temperaturas e não a uma temperatura fixa.

Por estas razões, surge a necessidade de serem definidas, exacta e inequívocamente, condições em que o significado de E não seja ambíguo ou impreciso.

Considere-se, então, o sistema calorimétrico, inicialmente constituido pelo vaso calorimétrico (com a respectiva água) e a bomba com o seu conteúdo (neste englobam-se os reagentes, a água adicionada, o cadinho e o oxigénio em excesso). A quantidade de calor libertada por este sistema, no processo em que se realiza a combustão e a temperatura varia de T_i a $T_f + \Delta T$, é zero, uma vez que ΔT corrige para os efeitos de perda ou ganho de calor pelo sistema. Simultâneamente, como o pressão externa (atmosférica) se mantém constante, a quantidade de calor libertada pelo sistema, para qualquer processo real ou hipotético em que aquele evolua do seu estado inicial (temperatura T_i) até ao seu estado final (temperatura $T_f + \Delta T$), será também nula. Por exemplo, pode considerar-se o processo hipotético em que:

1º - o sistema é inicialmente aquecido de T_i a $T_f + \Delta T$;

2º - a reacção de combustão tem então lugar e a quantidade de calor, $Q_{(T_f + \Delta T)}$ é removida do sis-

tema, de modo a que a sua temperatura final seja novamente $T_f + \Delta T$.

Uma vez que a quantidade total de calor libertada pelo sistema neste processo é nula, a quantidade de calor inicialmente fornecida para elevar a temperatura de T_i a $T_f + \Delta T$ é igual à quantidade de calor removida ao sistema, $Q_{(T_f + \Delta T)}$, para reduzir a sua temperatura final a $T_f + \Delta T$, ou seja

$$Q_{(T_f + \Delta T)} = E_i(T_f - T_i + \Delta T) = E_i \Delta T_{ad} \qquad (3.4)$$

em que E_i é o equivalente energético do sistema calorimétrico, nas condições iniciais.

Analogamente, demonstra-se que

$$Q_{(T_i)} = E_f(T_f - T_i + \Delta T) = E_f \Delta T_{ad} \qquad (3.5)$$

em que

E_f é o equivalente energético do sistema calorimétrico, nas condições finais,

e

$Q_{(T_i)}$ é a quantidade de calor que seria libertada pelo sistema, se a combustão se iniciasse a T_i e a temperatura, depois da combustão, fosse reduzida à temperatura T_i.

Do anteriormente exposto resulta que numa experiência de calibração, em que um padrão é queimado na bomba e a elevação de temperatura corrigida é ΔT_{ad}, o equivalente energético do calorímetro, nas condições iniciais (isto é, se a combustão se iniciar à temperatura $T_f + \Delta T$) é dado por

$$E_i = \frac{Q_{(T_f + \Delta T)}}{\Delta T_{ad}}, \qquad (3.6)$$

enquanto que o equivalente energético do calorímetro, nas condições finais (isto é, se a combustão se iniciar à temperatura T_i) é dado por

$$E_f = \frac{Q_{(T_i)}}{\Delta T_{ad}}, \tag{3.7}$$

Se m_a gramas de amostra padrão são queimadas na bomba, a uma temperatura constante T, os valores dos equivalentes energéticos do calorímetro, nas condições iniciais e finais, são dados, respectivamente, por:

$$E_i = \frac{m_a(-\Delta u_{P(T_f + \Delta T)}) + \Delta U_{ign} + \Sigma[-\Delta U(i)]}{\Delta T_{ad}} \tag{3.8}$$

$$E_f = \frac{m_a(-\Delta u_{P(T_i)}) + \Delta U_{ign} + \Sigma[-\Delta U(i)]}{\Delta T_{ad}} \tag{3.9}$$

em que

- $\Delta u_{P(T)}$ - calor de combustão, por grama, da amostra padrão, à temperatura T, nas condições do processo de bomba;

ΔU_{ign} - energia eléctrica de ignição;

$\Sigma[-\Delta U(i)]$ é a soma de pequenas quantidades de energia associadas a reacções laterais de pequena extensão, tais como formação de ácido nítrico, eventual formação de pequenas quantidades de carbono, combustão do algodão, etc.

Por razões de simplicidade de execução de cálculos, o equivalente energético do calorímetro (E) é, geralmente, considerado como a soma de duas parcelas: ε_{cal} - equivalente energético do vaso calorimétrico contendo a água e a bomba de com

bustão (vazia ou contendo o cadinho de platina, o fusível de platina, a carga inicial de oxigénio e a água colocada dentro dela) - e ε_c - equivalente energético do conteúdo da bomba (calculado, para cada experiência, como a soma das capacidades caloríficas de todas as espécies contidas na bomba e, que não tinham sido consideradas na definição adoptada para ε_{cal}). Desta forma, é possivel e necessário definir dois equivalentes energéticos do conteúdo da bomba, conforme se considere a bomba contendo os produtos da reacção (ε_f) ou a bomba contendo os reagentes (ε_i). Daqui resulta que

$$E_f = \varepsilon_{cal} + \varepsilon_f \qquad (3.10)$$

e

$$E_i = \varepsilon_{cal} + \varepsilon_i \qquad (3.11)$$

3.3.3 - O ÁCIDO BENZÓICO COMO PADRÃO TERMOQUÍMICO EM COMBUSTÃO

A utilização do ácido benzóico, como calibrante de calorímetros de bomba, traduz uma prática corrente desde 1934 ("Premier Rapport de la Commission Permanente de Thermochimie, Union International, Paris, 1934), altura em que, pelas suas características, foi aceite como tal. Por este motivo, a sua energia de combustão tem sido medida numerosas vezes por diversos investigadores, geralmente por referência a valores de calibrações eléctricas dos respectivos calorímetros de bomba. A tabela 3.1 apresenta valores da energia de combustão do ácido benzóico, em condições padrão, sendo de salientar que existem poucas substâncias para as quais seja possível encontrar um tão elevado número de valores reprodutíveis.

O método usado para estas determinações costuma ser preparar uma quantidade grande de composto, muito puro, e de-

Tabela 3.1 - Energias de combustão do ácido benzóico, a 298,15K

AUTOR (ANO) [REF.a]	$-\Delta u_B$/J g^{-1}
JESSUP e GREEN (1934)[100]	26432±3
JESSUP (1942)[101]	26434±2
PROSEN E ROSSINI (1944)[102]	26435±4
CHALLONER, GUNDRY e MEETHAM (1955)[91]	26436±4
COOPS e ADRIAANSE (1956)[103]	26435±6
GUNDRY e MEETHAM (1958)[104]	26436±3
MEETHAM e NICHOLLS (1960)[105]	26432±2
HU, YEN E GENG (1966)[106]	26433±5
PETERS e TAPPE (1967)[107]	26433±3
CHURNEY e ARMSTRONG (1968)[108]	26434±3
MOSSELMAN E DEKKER (1969)[109]	26432±2
GUNDRY, HARROP, HEAD e LEWIS (1969)[92]	26434±1

terminar a energia de combustão num calorímetro de bomba, calibrado electricamente por um laboratório de certificação oficial; há, assim, a transferência da unidade de energia eléctrica "do laboratório" para o investigador individual. No National Bureau of Standards, Washington, D.C., E.U.A., costumam ser preparadas as amostras e efectuadas as respectivas determinações das energias de combustão, sendo as mais recentes rotuladas com a referência 39i. No Reino Unido, laboratórios comer-

ciais, como a B.D.H., preparam amostras de ácido benzóico, cuja energia de combustão era, regularmente, certificada pelo National Physical Laboratory, Teddington. Contudo, o facto de a Secção de Calorimetria daquele Laboratório ter sido encerrada e os calorímetros terem sido transferidos para a Universidade de Manchester, fez com que a certificação da energia de combustão do ácido benzóico B.D.H., padrão termoquímico, tenha passado a ser feita por este último laboratório.

A não existência, na Universidade de Manchester, de equipamento capaz de efectuar a calibração eléctrica do calorímetro, com a precisão absoluta necessária, fez com que tivesse de ser adoptado um método indirecto, diferente: a energia de combustão da amostra B.D.H. é comparada com a energia de combustão de uma amostra NBS 39i. Assim, os valores das energias de combustão dos padrões termoquímicos NBS 39i e B.D.H. são indirectamente relacionados pela mesma unidade de energia eléctrica, isto é, a usada pelo National Bureau of Standards, Washington, D.C.

O valor certificado para a energia de combustão do ácido benzóico, Δu_B^c, refere-se à combustão realizada em condições perfeitamente definidas:

1) a amostra padrão é queimada numa bomba, a volume constante, à pressão inicial de 30 atmosferas de oxigénio puro e à temperatura de 298,15K;

2) a massa, expressa em gramas, de amostra de ácido benzóico a queimar, deve ser numericamente igual a três vezes o volume interno da bomba, expresso em decímetros cúbicos

$$m_a/g = 3V/dm^3;$$

3) a massa de água, expressa em gramas, colocada ini

cialmente dentro da bomba, deve ser numericamente igual a três vezes o volume interno da bomba, expresso em decímetros cúbicos,

$$m_{\bar{a}g}/g = 3V/dm^3;$$

4) a reacção de combustão é referida à temperatura de 298,15K.

Pequenos desvios destas condições podem ser corrigidos, sendo o valor calorífico, Δu_B, calculado multiplicando o valor certificado por um factor $f(\Delta u_B = \Delta u_B^c \times f)$, dado por [95]

$$f = 1 + 10^{-6}[20(P - 30) + 42(m_a/V - 3) + 30(m_{\bar{a}g}/V - 3) - 45\ (T - 298,15)] \qquad (3.12)$$

sendo

P - pressão inicial de oxigénio, em atmosferas

m_a - massa de amostra, em gramas

$m_{\bar{a}g}$ - massa de água, colocada inicialmente na bomba, em gramas

V - volume interno da bomba, em decímetros cúbicos

T - temperatura absoluta, Kelvin, a que a combustão deve ser referida

O erro [95] de f não será superior a 10^{-6} se

$20 < P < 40$

$2 < m_a/V < 4$

$2 < m_{\bar{a}g}/V < 4$

$293,15 < T < 313,15.$

Se os desvios das condições experimentais usadas na certificação excederem estes limites, o erro intrínseco ao factor f cresce muito rapidamente e, nessas condições experimentais, o valor do calor de combustão deve ser calculado usando os métodos descritos por WASHBURN [110]. Note-se que, o calor de combustão calculado em quaisquer condições experimentais, pressupõe sempre que se atingiu o equilíbrio entre as fases líquida e gasosa, dentro da bomba.

No decorrer do trabalho experimental desta dissertação determinou-se, no calorímetro B, o valor de certificação da energia de combustão de uma amostra de ácido benzóico B.D.H., amostra nº 55504/01, por comparação com uma amostra padrão NBS 39i, de valor certificado 26434±3 J g^{-1}. As determinações experimentais, inerentes a este trabalho, foram efectuadas em condições de validade de aplicação do factor correctivo f (expressão 3.12).

Os resultados experimentais de certificação desta amostra encontram-se registados no capítulo 4 (ver tabela 4.1).

3.3.4 - DETERMINAÇÃO DOS EQUIVALENTES ENERGÉTICOS DOS CALORÍTROS UTILIZADOS.

Quando a reacção de combustão é iniciada a 298,15 K (casos dos calorímetros referidos nesta dissertação como calorímetros A e C), a energia de ignição é fornecida à bomba a esta temperatura e, o equivalente energético do conteúdo da bomba refere-se ao sistema no seu estado final, ε_f. Se o equivalente energético ε_{cal} for definido considerando a bomba vazia (caso deste trabalho), o equivalente energético do conteúdo da bomba, no seu estado final, ε_f, será calculado a partir das capacidades ca-

lorímicas do cadinho, oxigénio, dióxido de carbono (proveniente da combustão do ácido benzóico), água na bomba, assim como calores específicos e variações de massa de todos os outros materiais, eventualmente presentes na bomba. Assim, ε_f, nas condições indicadas, será calculado [95] como

$$\varepsilon_f/J\,K^{-1} = 21,0\,n_{O_2} + 4,18m_{\bar{a}g} + 2,28m_a + 0,136m_{Pt} \qquad (3.13)$$

em que:

n_{O_2} - número de moles de óxigénio inicialmente presentes na bomba,

$m_{\bar{a}g}$ - massa (em gramas) de água inicialmente presente na bomba,

m_a - massa (em gramas) da amostra de ácido benzóico,

m_{Pt} - massa (em gramas) do cadinho de platina.

Quando a reacção de combustão é iniciada a uma temperatura T, inferior a 298,15 K, tal que a temperatura do calorímetro no fim da reacção seja 298,15 K (caso do calorímetro B), a energia de ignição é fornecida à bomba à temperatura T e, o equivalente energético do conteúdo da bomba refere-se ao sistema no seu estado inicial, ε_i. Se o equivalente energético ε_{cal} for definido considerando a bomba vazia, então o equivalente energético do conteúdo da bomba, no seu estado inicial, ε_i, será calculado como anteriormente (expressão 3.13), com a diferença de ser necessário considerar a capacidade calorífica da amostra de ácido benzóico, na bomba, igual a $1,21m_a$ (calor específico do ácido benzóico, a 298,15 K, = 1,21 $J\,g^{-1}\,K^{-1}$), em vez da capacidade calorífica do dióxido de carbono ($2,28m_a$) proveniente da combustão da amostra de ácido benzóico.

Muitos laboratórios, que trabalham com bombas de combustão nestas últimas condições experimentais, definem o seu

ε_{cal} não relativamente à situação de bomba calorimétrica vazia, mas à situação da bomba calorimétrica conter um "conteúdo padrão", constituido pelo cadinho de platina usado na combustão, o fusível de platina, uma carga inicial de oxigênio e uma determinada quantidade de água colocada dentro da bomba, pelo que o equivalente energético dos conteúdos, referente ao estado inicial, será calculado como resultado da variação das capacidades caloríficas daqueles costituintes, nas condições de cada experiência relativamente às condições usadas na definição ε_{cal}. Neste caso, portanto, ε_i será calculado [95] como

$$\varepsilon_i/J\,K^{-1} = 1,21m_a + 21,0\Delta n_{O_2} + 0,136\Delta m_{Pt} + 4,18\Delta m_{\bar{a}g} \qquad (3.14)$$

em que

Δn_{O_2} - excesso do número de moles de oxigênio inicialmente presentes, relativamente às condições de definição do conteúdo padrão da bomba;

Δm_{Pt}, $\Delta m_{\bar{a}g}$ - respectivamente, os excessos da massa de platina e água, na bomba, relativamente às massas das respectivas espécies, consideradas nas condições do conteúdo padrão da bomba

Saliente-se que as expressões (3.13) e (3.14) para o cálculo de ε_f e ε_i só são válidas para medições em que o material queimado seja o ácido benzóico. No caso da combustão de um outro reagente, outras expressões (ver 3.4.2.2.1) são deduzidas.

Genericamente, a combinação das equações (3.8) (ou (3.9)) e (3.11) (ou (3.10)) conduzem a

$$[\varepsilon_{cal} + \varepsilon_c]\Delta T_{ad} = m_a(-\Delta u_B) + \Delta U_{ign} + \Sigma[-\Delta U(i)], \qquad (3.15)$$

que permite o cálculo da energia equivalente do calorímetro. Na expressão anterior, $(-\Delta u_B)$ refere-se ao calor de combustão, por grama, da amostra padrão de ácido benzóico e

$$\Sigma\,[-\Delta U(i)] = \Delta U_{(alg.)} + \Delta U_{(HNO_3)} - \Delta U_{(carb.)}, \qquad (3.16)$$

em que

$\Delta U_{(alg.)}$ - energia de combustão do fio de algodão

$\Delta U_{(HNO_3)}$ - correcção para a energia de formação do ácido nítrico

$\Delta U_{(carb.)}$ - correcção para a energia associada à eventual formação de um pequeno resíduo de carbono no cadinho de combustão

O cálculo destas correcções é apresentado em 3.4.2.2.2.

Indica-se, seguidamente, a maneira como os três calorímetros de combustão A, B e C, usados no trabalho contido nesta dissertação, foram calibrados.

3.3.4.1 - Calorímetro de combustão A

A energia equivalente deste calorímetro foi determinada, por outros investigadores, por combustão de ácido benzóico, amostra referência padrão NBS 39i, com uma energia de combustão específica, nas condições padrão, de $26434 \pm 3\ J\ g^{-1}$. Das oito experiências realizadas obtiveram um valor para o equivalente energético [111] $\varepsilon_{cal} = 15389{,}7 \pm 0{,}7\ J\ K^{-1}$, em que a incerteza é o desvio padrão da média.

3.3.4.2 - Calorímetro de combustão B

Este calorímetro foi calibrado no decorrer deste tra

balho [112], usando ácido benzóico NBS 39i, cujo valor certificado é $26434 \pm 3\ J\ g^{-1}$, em que o erro é duas vezes o desvio padrão da média. Tendo a bomba N.P.L. um volume interno de $0{,}277\ dm^3$, adicionando-se $1\ cm^3$ de água no interior da bomba e sendo a temperatura de referência 298,15 K, o ácido benzóico NBS 39i, passa a ter uma energia de combustão específica $26435{,}7\ J\ g^{-1}$.

Os resultados das oito experiências de calibração estão apresentados na tabela 3.2, em que Δm é o desvio da massa de água adicionada ao calorímetro relativamente ao valor médio 2897,0g (ver 3.2.2).

No caso particular das determinações efectuadas com este calorímetro, a temperatura final de cada experiência foi muito próxima de 298,15 K, referindo-se portanto o equivalente energético do calorímetro ao seu estado inicial, E_i. O valor médio obtido para ε_{cal}, afectado do respectivo desvio padrão da média é

$$\varepsilon_{cal} = 15298{,}99 \pm 0{,}56\ J\ K^{-1}$$

3.3.4.3 - Calorímetro de combustão C

A energia equivalente deste calorímetro foi determinada por combustão de ácido benzóico, padrão calorimétrico, B.D.H. (amostra nº 55504/01), cuja energia de combustão, nas condições de certificação é

$$\Delta u_B^C = -26433{,}9 \pm 3{,}6\ J\ K^{-1}\ [112]$$

Efectuaram-se oito experiências de calibração, cujos resultados estão registados na tabela 3.3, em que os símbolos já estão definidos anteriormente e Δm é o desvio da massa de água usada no calorímetro, relativamente ao valor médio 3119,6 g, a que o equivalente energético do calorímetro se refere. Assim, o valor médio do equivalente energético e respectivo desvio padrão da média são

Tabela 3.2 - Calibração do calorímetro B com ácido benzóico NBS 39i

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6	7	8
m_a(Ac. benzoico)/g	1,119086	1,067536	1,101469	1,065662	1,167383	1,107250	1,144559	1,135599
m'(algodão)/g	0,002632	0,002714	0,002704	0,002778	0,003409	0,002557	0,002914	0,002710
ΔT_{ad}/K	1,93644	1,84714	1,90590	1,84714	2,02011	1,91515	1,97971	1,96351
ε_i/J K^{-1}	13,40	13,32	13,34	13,30	13,45	13,37	13,41	13,41
$\Delta m(H_2O)$/g	0,0	0,1	0,0	- 0,2	0,0	0,1	0,1	0,2
-ΔU(Ac. benzoico)/J	29583,82	28221,06	29118,10	28171,52	30860,59	29270,93	30257,22	30020,35
-ΔU(algodão)/J	42,74	44,08	43,91	45,11	55,36	41,53	47,32	44,01
$-\Delta U(HNO_3)$/J	27,14	20,42	17,06	19,07	14,92	14,73	14,18	6,05
ΔU(ignição)/J	0,41	0,42	0,42	0,45	0,46	0,42	0,40	0,44
ΔU(carbono)/J	0,00	0,00	0,00	0,00	3,30	1,00	1,65	0,00
ΔU(total)/J	29654,11	28285,98	29179,49	28236,15	30928,03	29326,61	30317,47	30070,85
$(\varepsilon_{cal} + \varepsilon_i)$/J K^{-1}	15313,72	15313,39	15310,08	15311,03	15310,07	15312,96	15314,10	15314,84
ε_{cal}/J K^{-1}	15300,32	15299,65	15296,74	15298,57	15296,62	15299,17	15300,27	15300,59

Valor médio e desvio padrão da média ε_{cal} = 15298,99 ± 0,56 J K^{-1}

(± 0,00037%)

Tabela 3.3 - Calibração do calorímetro C com ácido benzóico
B.D.H. 55504/01

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6	7	8
m_a(Ac. benzoico)/g	1,15376	1,16271	0,96045	1,03541	0,95964	0,99587	0,94996	0,99770
m'(algodão)/g	0,00550	0,00469	0,00407	0,00534	0,00406	0,00436	0,00451	0,00405
ΔT_{ad}/K	1,92133	1,93515	1,59858	1,72483	1,59726	1,65787	1,58203	1,66062
ε_f/J K^{-1}	17,4	17,6	17,1	17,3	17,1	17,2	17,1	17,2
$\Delta m(H_2O)$/g	0,0	0,1	0,2	0,0	0,2	0,3	0,1	0,0
$-\Delta U$(Ac. benzoico)/J	30498,4	30735,0	25388,4	27369,9	25367,0	26325,1	25111,1	26373,1
$-\Delta U$(algodão)/J	89,3	76,2	66,1	86,7	65,9	70,8	73,2	65,8
$-\Delta U(HNO_3)$/J	4,4	2,6	1,7	1,9	1,9	4,0	2,4	2,7
ΔU(ignição)/J	0,5	0,6	0,8	0,6	0,6	0,4	0,5	0,6
ΔU(carbono)/J	0,0	6,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
ΔU(total)/J	30592,6	30807,8	25457,0	27459,1	25435,4	26400,3	25187,2	26442,2
$(\varepsilon_{cal} + \varepsilon_f)$/J K^{-1}	15922,6	15920,1	15924,8	15919,9	15924,4	15924,2	15920,8	15923,1
ε_{cal}/J K^{-1}	15905,2	15902,1	15906,8	15902,6	15906,5	15905,8	15903,3	15905,9

Valor médio e desvio padrão da média ε_{cal} = 15904,8 ± 0,6 J K^{-1}

(± 0,004%)

$$\varepsilon_{cal} = 15904,8 \pm 0,6 \text{ J K}^{-1}$$

Embora já referido de forma implícita, é de salientar que neste calorímetro, além de as experiências de calibração serem corrigidas, para o valor médio 3119,6g, para a massa de água no calorímetro, também, nas medições, o equivalente energético (ε_{cal}) de cada experiência é corrigido para o desvio de massa de água adicionada, relativamente a 3119,6g.

3.4 - CÁLCULO DE RESULTADOS NUMA EXPERIÊNCIA TÍPICA DE COMBUSTÃO

3.4.1 - CÁLCULO DE ΔT_{ad}

No decurso de uma experiência, o líquido calorimétrico (água) deve ser eficientemente agitado para se obter uniformidade de temperatura, não devendo ser, contudo, a velocidade de agitação demasiado elevada, afim de não se produzirem, por atrito, quantidades de calor excessivas. O calor desenvolvido pela agitação tem de ser considerado no cálculo dos resultados de cada experiência, sendo necessário para tal que a velocidade de agitação seja rigorosamente constante, produzindo uma quantidade de calor uniforme, na unidade de tempo.

Existem diversas formas de calcular [113] a elevação de temperatura ocorrida no calorímetro, ΔT_{ad}, se o sistema fosse adiabático (sem trocas de calor entre o calorímetro e o banho termostático) e não existisse produção de trabalho com a agitação. Seguidamente, descreve-se, de uma forma sumária, o processo de cálculo mais vulgar, utilizado para esse fim em calorimetria de bomba, o qual se utiliza neste trabalho e se baseia no método de COOPS, JESSUP e VAN NES [95]. Neste método,

cada experiência é dividida em três períodos:

(a) - período inicial - a variação de temperatura é exclusivamente devida ao calor de agitação e à transferência de calor entre o calorímetro e o banho termostático ("fuga térmica");

(b) - período principal - a elevação de temperatura é fundamentalmente o resultado da combustão, no interior da bomba;

(c) - período final - a variação de temperatura é, de novo, exclusivamente devida à "fuga térmica" e ao calor de agitação.

Representando por T_i e T_f as temperaturas do calorímetro respectivamente no início e fim do período principal, (b), a elevação de temperatura $(T_f - T_i)$ não se identifica com ΔT_{ad}, como anteriormente definido, mas verifica-se ser possível escrever

$$\Delta T_{ad} = (T_f - T_i) + \Delta T, \qquad (3.17)$$

em que a correcção ΔT tem de ser adicionada para eliminar os efeitos do calor de agitação e de "fuga térmica".

Na fig. 3.5 apresenta-se uma curva típica de variação da temperatura da água do calorímetro em função do tempo, numa experiência de combustão.

Nos períodos (a) e (c) a variação de temperatura devida aos dois efeitos já referidos pode ser traduzida por

$$\frac{dT}{dt} = g = k + G(T_a - T), \qquad (3.18)$$

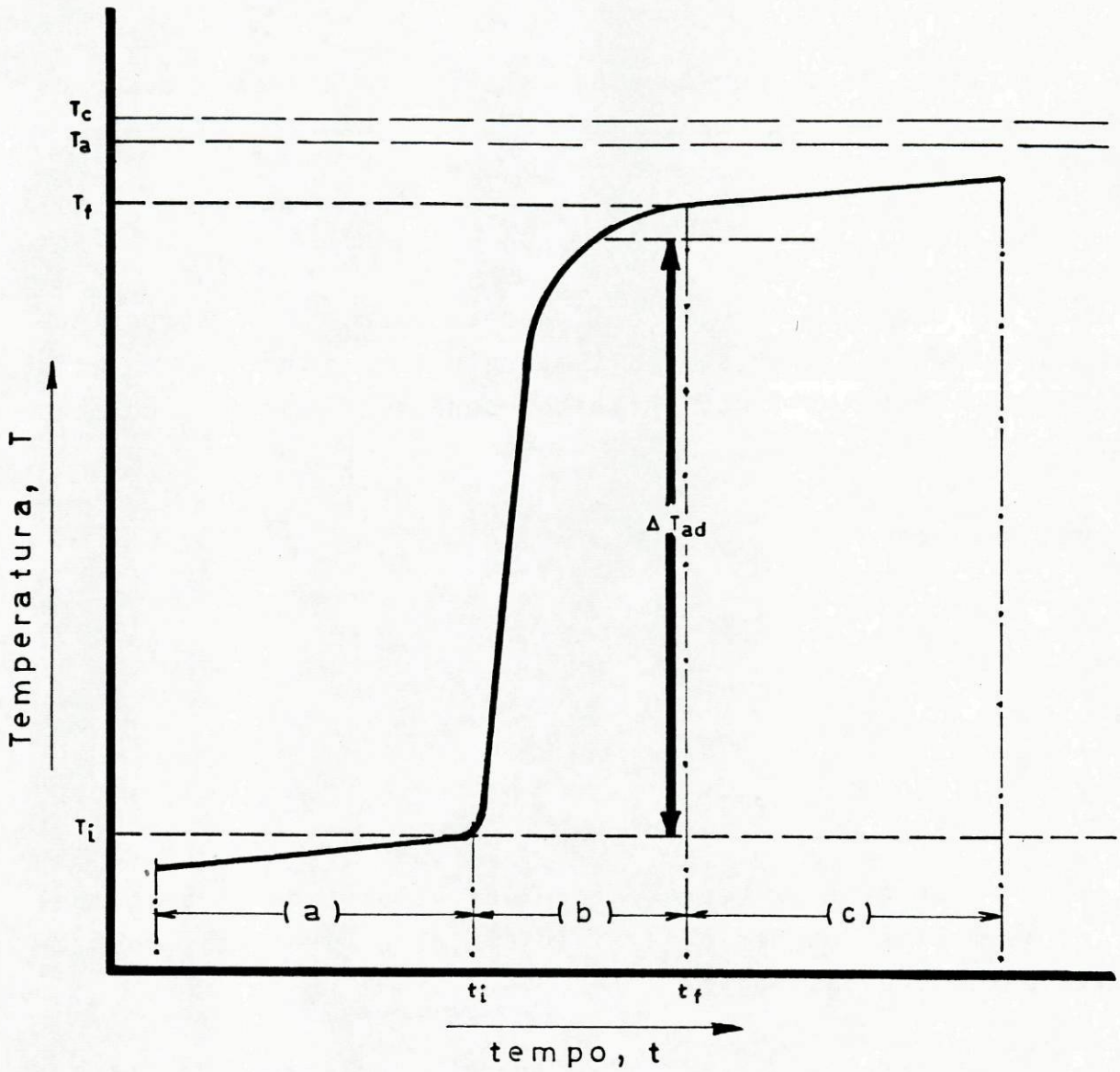


Fig. 3.5 - Curva típica de temperatura = f(tempo), numa experiência de combustão

sendo

T - temperatura do calorímetro considerada uniforme;

T_a - temperatura do banho termostático;

k - variação de temperatura do calorímetro devida ao calor de agitação (constante);

G - constante de arrefecimento ou "constante de fuga térmica" *, [114].

Quando $\frac{dT}{dt} = 0$, $T = T_c$ representando T_c a temperatura de convergência ou seja a temperatura que o calorímetro atingiria ao fim de um tempo infinito, considerando k e T_a constantes.

Daqui resulta que

$$T_a = T_c - \frac{k}{G} \tag{3.19}$$

e

$$\frac{dT}{dt} = G(T_c - T) \tag{3.20}$$

Se g_1 e g_2 representarem os valores de $\frac{dT}{dt}$ às temperaturas médias dos períodos inicial (a) e final (c), respectivamente T_1 e T_2, então

$$G = (g_1 - g_2)/(T_2 - T_1) \tag{3.21}$$

e

$$T_c = T_1 + g_1/G = T_2 + g_2/G \tag{3.22}$$

Representando as coordenadas dos pontos, que definem o início e fim do período principal (b) por respectiva-

---

* - Pela lei de arrefecimento de Newton, a variação de temperatura devida à "fuga térmica" é proporcional à diferença das temperaturas do calorímetro e do banho termostático.

mente, (t_i, T_i) e (t_f, T_f), resulta por ΔT para este período pode ser obtido por integração de (3.18) ou (3.20), resultando pela expressão (3.17)

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

$$= T_f - T_i + G(t_f - t_i)\,(T_c - T_m) \qquad (3.23)$$

sendo

$$T_m = \frac{1}{t_f - t_i}\int_{t_i}^{t_f} T\, dt$$

T_m representa a temperatura média do período principal (b), cujo valor, não existindo nenhuma relação simples que traduza $T = f(t)$, é calculável da referida curva por um método de integração numérica. No decurso deste trabalho utilizou-se o método de REGNAULT-PFAUNDLER[95,114] (regra dos trapézios), uma vez que se efectuaram n registos de temperatura, T_r, a intervalos de tempo Δt iguais, durante o período principal. A temperatura média T_m é dada por:

$$T_m = \left\{\sum_{r=2}^{n-1} T_r + \frac{T_i + T_f}{2}\right\}\frac{\Delta t}{t_f - t_i}$$

$$= \left\{\sum_{r=2}^{n-1} T_r + \frac{T_i + T_f}{2}\right\}\frac{1}{n-1} \qquad (3.24)$$

Admitindo que nos períodos inicial (a) e final (c), a variação de $T = f(t)$ pode ser considerada linear, determinaram-se os valores de g_1 e g_2, pelo método dos mínimos quadrados, e os valores de T_i e T_f, por extrapolação numérica. Note-se que, na realidade, as curvas $T = f(t)$ correspondentes aos períodos inicial e final não são exactamente lineares, mas exponenciais; contudo, o erro introduzido nesta aproximação não é

importante, visto que o seu efeito é compensado desde que se use o mesmo método de cálculo e a mesma gama de temperaturas, quer para as calibrações, quer para as combustões propriamente ditas.

Os valores de ΔT_{ad} foram determinados usando um programa originário do Grupo de Termoquímica da Universidade de Manchester, para cálculo de resultados no caso do calorímetro A. Tal programa sofreu modificações quando da utilização do calorímetro B, pois que sendo o termómetro usado um termómetro de resistência de platina, os valores de temperatura (obtidos indirectamente por equilíbrio da ponte) não são medidos com intervalos de tempo exactamente iguais; assim, os valores de T_r, usados no cálculo dos resultados, são valores interpolados para intervalos de Δt iguais, através da modificação introduzida no programa.

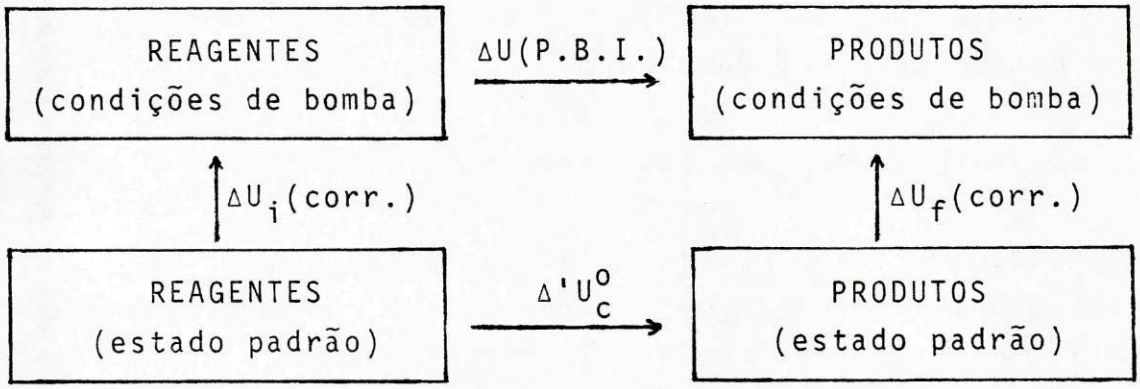
No Porto, a utilização de um termómetro de quartzo facilitou de novo os cálculos, pois que obtendo-se leituras de temperaturas, a intervalos de tempo fixos e iguais, apenas houve que adaptar o programa original para uso num mini-computador Commodore 8096; atendendo a que o calorímetro C tem um tempo de equilíbrio mais rápido que o calorímetro A, o número de leituras reduziu-se apenas a 110 (30 do período principal e 40 de cada um dos outros períodos) comparativamente com as 200 necessárias para o primeiro calorímetro.

3.4.2 - CÁLCULO DE ENERGIAS DE COMBUSTÃO E FORMAÇÃO PADRÃO

3.4.2.1 - Combustão numa bomba a volume constante: estados padrão e correcções

A energia de combustão padrão de um composto, ΔU_c^o, é a energia da reacção de combustão desse composto, em que quer os reagentes, quer os produtos de reacção estão nos respecti-

vos estados padrão. Na realidade, o valor medido directamente numa experiência de combustão refere-se a um processo diferente deste, pois que os reagentes e produtos da combustão estão nas condições experimentais usadas ("condições de bomba") e não nos respectivos estados padrão. Surge, assim, a necessidade de o valor medido ser convertido, através de correcções apropriadas obtidas por cálculo, para o respectivo valor padrão. O esquema seguinte indica, genericamente, as correcções a efectuar, para uma dada temperatura de referência T (neste trabalho 298,15 K):



donde

$$\Delta' U_c^o = \Delta U(P.B.I.) + \{\Delta U_i(corr.) - \Delta U_f(corr.)\} \qquad (3.25)$$

em que

$\Delta' U_c^o$ - energia de combustão padrão;

$\Delta U(P.B.I.)$ - energia de combustão no processo de bomba isotérmico, à temperatura de referência;

$\Delta U_i(corr.)$ e $\Delta U_f(corr.)$ - são as variações de energia dos conteúdos de bomba, entre os estados padrão e os estados reais na bomba, respectivamente para os reagentes e produtos da reacção.

WASHBURN [110] propôs um método de cálculo de correcções, restringindo-o, na altura, a compostos de fórmula geral $C_aH_bO_c$. A necessidade de determinação de energias de combustão de compostos contendo outros elementos, nomeadamente azoto, enxofre ou halogéneos, fez com que tal processo de cálculo fosse desenvolvido, por outros autores, de forma a que as correcções para os estados padrão passassem a ser extensivas a esta classe mais vasta de compostos [98,115]. Este método de cálculo de correcções costuma ser chamado, de uma forma geral, "Correcções de Washburn" ou "Reduções de Washburn".

A expressão (3.25) mostra que a correcção total, para o estado padrão, é dada por:

$$\Delta U_{\Sigma} = \{\Delta U_i(\text{corr.}) - \Delta U_f(\text{corr.})\} \qquad (3.26)$$

sendo, de uma forma geral, relativamente pequena, por na expressão anterior os termos correctivos de reagentes (estado inicial) e produtos (estado final) terem sinais opostos. Note-se, contudo, que individualmente os termos de correcções podem ter um valor elevado, resultante das seguintes contribuições energéticas:

1) energias de compressão, de 1 a 30 atmosferas, do conteúdo da bomba antes da combustão, nomeadamente gases, água, amostra e cadinho;

2) energias de descompressão, até 1 atmosfera, de líquidos, gases, cadinho e sólidos (eventuais resíduoas não queimados) existentes na bomba, depois da combustão;

3) energia de evaporação da água, contida na bomba, para saturar a fase gasosa, antes da combustão;

4) energia de condensação da água presente na fase

gasosa, depois da combustão;

5) energias de solução dos gases nas fases líquidas presentes na bomba, em particular, dissolução do oxigênio na água;

6) remoção de gases da fase líquida final, depois da combustão: oxigênio e dióxido de carbono;

7) diluição da fase líquida final até se obter uma solução 0,1 mol dm^{-3} em ácido nítrico.

Estas quantidades, incluidas no termo genérico ΔU_{Σ}, podem ser calculadas com base no método de HUBBARD [98,115], sendo particularmente difícil a determinação da energia de compressão da amostra, pois que normalmente desconhece-se a função $(\partial U/\partial p)_T$.

Contudo, WASHBURN [110], com base na relação termodinâmica

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad , \tag{3.27}$$

estabelece uma relação aproximada:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad , \tag{3.28}$$

demonstrando que o erro cometido nesta aproximação é, na maioria dos casos, desprezável. O valor de $(\partial V/\partial T)_p$ é calculável a partir dos valores de massa específica do composto, a diferentes temperaturas.

A energia de vaporização da substância a queimar deve ser muito pequena, o que é possível conseguir-se fechando a amostra de substância num recipiente apropriado (por exemplo, um saco de melinex) ou, no caso de tal não ser possível,

tem de ser considerada a correcção correspondente nos cálculos. Na prática, qualquer substância cuja pressão de vapor, à temperatura de trabalho, seja superior a 1 mmHg deve ser protegida, como atrás se expôs.

É importante notar que na redução aos estados padrão, a reacção a considerar é a referente ao processo global realizado na bomba, isto é, não só a reacção de combustão principal, mas também todas as reacções laterais e reacções de materiais auxiliares que tem lugar na bomba. Todos estes processos são simultâneamente convertidos nas respectivas reacções padrão, com uma variação total de energia $\Delta U(P.B.I.) + \Delta U_{\Sigma}$. Posteriormente, no cálculo (ver 3.4.2.2), quando todas as energias padrão para as reacções laterais e para a combustão de materiais auxiliares forem subtraídas, obtém-se a variação de energia padrão para a reacção de combustão de composto (ΔU_c^o) em estudo. Todos os processos envolvidos são isotérmicos, à temperatura de referência considerada.

3.4.2.2 - Energia de combustão padrão

De acordo com o estabelecido por HUBBARD e colaboradores [115], a variação de energia no processo de bomba isotérmico, à temperatura de referência de 298,15 K, é calculada por

$$\Delta U(P.B.I.) = -\varepsilon_{cal}\Delta T_{ad} + (T_i - 298{,}15)\varepsilon_i + (298{,}15 - T_f + \Delta T)\varepsilon_f \qquad (3.29)$$

em que

ΔT_{ad} - variação de temperatura corrigida (calculada pela expressão (3.23) deste trabalho);

T_i e T_f - temperatura do calorímetro, respectivamente no início e fim do período principal (ver parte 3.4.1 deste trabalho);

ΔT - correcção da elevação de temperatura (definida na expressão (3.17) deste trabalho);

ε_i - equivalente energético dos conteúdos da bomba no estado inicial (ver parte 3.4.2.2.1 deste trabalho);

ε_f - equivalente energético dos conteúdos da bomba no estado final (ver parte 3.4.2.2.1 deste trabalho)

Os valores das energias de combustão padrão, apresentadas nesta dissertação, foram calculadas pelo método descrito por HUBBARD e colaboradores [98]. Para cada experiência, as correcções calorimétricas e termoquímicas efectuadas (resumidas na equação (3.30)), permitem o cálculo da energia de combustão padrão específica da amostra:

$$\Delta U_c^o/M = \Delta u_c^o = [\Delta U(P.B.I.) + \Delta U_{ign} + \Delta U_{(alg.)} + \Delta U_{(HNO_3)} + \Delta U_{\Sigma} - \Delta U_{(carb.)}]/m_a \qquad (3.30)$$

em que

ΔU_c^o - energia de combustão padrão molar da amostra

M - massa molar da amostra

Δu_c^o - energia de combustão padrão específica da amostra

m_a - massa (gramas) da amostra de composto, calculada através da massa de dióxido de carbono recolhida após queima.

ΔU_{ign} - trabalho eléctrico de ignição (ver ponto 3.2.3.4.3 deste trabalho)

$\Delta U_{(alg.)}$ - energia de combustão do fio de algodão (ver ponto 3.4.2.2.2 deste trabalho)

$\Delta U_{(HNO_3)}$ - energia de formação da solução de ácido nítrico (ver

ponto 3.4.2.2.2 deste trabalho)

ΔU_{Σ} - correcções de energia para o estado padrão: correcções de Washburn (ver ponto 3.4.2.1 deste trabalho)

$\Delta U_{(carb.)}$ - energia de combustão do carbono (ver ponto 3.4.2.2.2 deste trabalho).

3.4.2.2.1 - Cálculo dos equivalentes energéticos dos conteúdos de bomba

Os equivalentes energéticos dos conteúdos de bomba numa experiência de combustão, referidos aos conteúdos, respectivamente, nos estados inicial e final, ε_i e ε_f, são calculados somando as capacidades caloríficas de todos os conteúdos da bomba, no estado apropriado. HUBBARD e colaboradores [115] apresentam explicitamente o processo mais usual para a obtenção destes equivalentes energéticos.

No trabalho realizado para esta dissertação com o calorímetro C, os referidos valores são calculados através das seguintes expressões:

$$\varepsilon_i/J\,K^{-1} = 21,154n_1(O_2) + 4,171v_i(H_2O) + B_1m_a + 1,2m' + 0,136m_{Pt} \qquad (3.31)$$

$$\varepsilon_f/J\,K^{-1} = 21,154n_2(O_2) + 30,34n_f(CO_2) + 10,58[d - n_f(HNO_3)] + 0,136m_{Pt} + 4,171(1 - 0,29m_2)[m_f(sol.) + 18n_g(H_2O)] \qquad (3.32)$$

sendo,

$n_1(O_2)$, $n_2(O_2)$ - número de moles de oxigénio gasoso existentes na bomba, respectivamente, antes e depois da combustão

$v_i(H_2O)$ - volume (cm^3) de água inicialmente colocada na bomba

B_1 - calor específico da amostra

m_a - massa (gramas) da amostra

m' - massa (gramas) de algodão usado para a ignição da amostra

m_{Pt} - massa (gramas) do cadinho de platina

$n_f(CO_2)$ - número de moles de dióxido de carbono formado, na combustão

d - número de átomos de azoto existente na fórmula molecular do composto

$n_f(HNO_3)$ - número de moles de HNO_3 formado

m_2 - percentagem de massa de HNO_3 na solução

$m_f(sol.)$ - massa (gramas) de solução depois da combustão

$n_g(H_2O)$ - número de moles de vapor de água, depois da combustão.

No caso de se usarem auxiliares de combustão (ácido benzóico, óleo, melinex, etc.) ou cadinhos de outros materiais, as respectivas capacidades caloríficas devem ser adicionadas, conforme apropriado, nas expressões respectivas.

3.4.2.2.2 - Cálculo das contribuições energéticas devidas a reacções laterais.

O cálculo da energia de combustão padrão de um composto (expressão (3.30)) envolve algumas parcelas, correspondentes a quantidades de energia devidas a reacções laterais, que têm de ser, como já foi referido, devidamente contabilizadas.

A - Energia de combustão do algodão

A energia de combustão do fio de algodão, $\Delta U_{(alg.)}$, usado para "incendiar" a amostra, é calculada por

$$\Delta U_{(alg.)} = - m'(\Delta U^{o}_{c}/M,(algodão)) = - m'(\Delta u^{o}_{c}(algodão)) \quad (3.33)$$

em que m' é a massa de algodão usado e $[\Delta U^{o}_{c}/M,(algodão)]$ é a energia de combustão específica do algodão. Admite-se, para o algodão, a fórmula empírica $C H_{1,686} O_{0,843}$ e uma energia de combustão específica $[\Delta U^{o}_{c}/M, (algodão)] = -16240\ J\ g^{-1}$ [95].

B - Energia de formação padrão da solução de ácido nítrico

Durante o processo de combustão, formam-se sempre óxidos de azoto (por oxidação de parte do azoto de constituição do composto, se existir, ou do azoto que contamina o oxigénio de enchimento da bomba), que reagem com a água dando origem à formação de uma solução de ácido nítrico (ver 3.1).

$$1/2\ N_2(g) + 5/4\ O_2(g) + 1/2\ H_2O(l) \longrightarrow HNO_3(aq.)$$

A quantidade de ácido nítrico formada é determinada, na solução final, por volumetria de ácido-base, usando uma solução de hidróxido (ver 3.2.3.4.4) com titulante.

A correcção a introduzir, $\Delta U_{(HNO_3)}$, é baseada na energia de formação padrão molar de uma solução de HNO_3 0,1 mol dm^{-3} [88], a partir da equação anterior

$$\Delta U^{o}_{(HNO_3)} = - 59,7\ kJ\ mol^{-1}.$$

C - Formação de carbono por combustão incompleta

Quando se forma um pequeno resíduo de carbono no cadinho, proveniente de uma combustão incompleta, é necessário efectuar-se a correcção respectiva, que corresponderia à energia de combustão do carbono [116].

$$\Delta u^{o}_{(carb)} = -33 \text{ kJ g}^{-1}$$

3.4.2.2.3 - Processamento dos cálculos

O conjunto das diversas fases de cálculo do valor de uma energia de combustão traduz um processo bastante longo e moroso. Por esta razão, usam-se, frequentemente, programas escritos para mini-computadores, o que torna a execução dos cálculos mais simples e menos susceptível de afectação por erros. O programa utilizado no Porto, foi adaptado para um mini-computador Commodore 8096, a partir de outro programa originário da Universidade de Manchester [117]; este programa permite o cálculo de todos os processos energéticos referidos e ainda calcula as entalpias de combustão e formação molares padrão (ver 3.4.2.3).

3.4.2.3 - Entalpia de formação padrão

As entalpias de combustão padrão (ΔH^{o}_{c}) são calculadas com base na já referida equação (3.1):

$$\Delta H^{o}_{c} = \Delta U^{o}_{c} + \Delta nRT,$$

em que Δn representa a variação do número de moles gasosos para a reacção de combustão, genericamente representada por

$$C_aH_bO_cN_d(c) + \left(\frac{4a + b - 2c}{4}\right)O_2(g) \longrightarrow a\,CO_2(g) + \frac{b}{2}H_2O(l) + \frac{d}{2}N_2(g)$$

Por aplicação da Lei de Hess, as entalpias de formação padrão são calculadas por:

$$\Delta H_f^o [C_aH_bO_cN_d,c] = a\ \Delta H_f^o(CO_2,g) + \frac{b}{2}\ \Delta H_f^o(H_2O,l) - \Delta H_c^o \qquad (3.34)$$

usando os seguintes valores auxiliares, recomendados pela CODATA [116],

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

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

3.4.3 - CÁLCULO DE INCERTEZAS ASSOCIADAS

Os resultados de medições termoquímicas, efectuadas em diferentes laboratórios, devem poder ser comparados pelo que é indispensável exprimi-los de forma uniforme [118]. Vários investigadores, como ROSSINI [119] e OLOFSSON [120], têm discutido este problema, com particular atenção para a calorimetria de combustão.

Neste trabalho, calculou-se o desvio padrão total do valor médio de uma energia de combustão, incluindo incertezas associadas às calibrações, de acordo com

$$\sigma = \sqrt{(\sigma_{\varepsilon_{cal}})^2 + (\sigma_{\Delta u_B^o})^2 + (\sigma_{\Delta u_c^o})^2} \qquad (3.35)$$

em que:

$\sigma_{\varepsilon_{cal}}$ - desvio padrão da média, do equivalente energético do calorímetro;

$\sigma_{\Delta u_c^o}$ - desvio padrão da média, da energia de combustão padrão do ácido benzóico usado como calibrante;

$\sigma_{\Delta u_c^o}$ - desvio padrão da média, da energia de combustão padrão do composto.

Os intervalos de confiança associados aos valores das entalpias de combustão e formação padrão são, de acordo com a prática termoquímica tradicional, duas vezes o desvio padrão da média (esta corresponde a pelo menos cinco determinações independentes), e incluem, além das incertezas associadas às calibrações, incertezas associadas aos parâmetros termodinâmicos auxiliares.

CAPITULO 4

CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO: RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 - CERTIFICAÇÃO DE UMA AMOSTRA DE ÁCIDO BENZÓICO B.D.H., PADRÃO TERMOQUÍMICO (55504/01)

De acordo com o que se referiu no Capítulo 3 (ver 3.3.3), no decorrer deste trabalho foi determinado experimentalmente, com o calorímetro B, o valor da energia de combustão padrão de uma amostra de ácido benzóico B.D.H., para utilização como padrão termoquímico. Os resultados, que se apresentam na tabela 4.1, correspondem a um total de 12 experiências, 4 de cada uma das subamostras colhidas em diferentes posições do lote de fabricação da B.D.H.. Não se observou diferença significativa entre os resultados obtidos com as diferentes amostras, pelo que se concluiu que o valor da energia de combustão era uniforme, para o lote de fabricação, e de 26435,58 $\pm$ 0,34 J g^{-1} [112], nas condições experimentais

Este valor foi corrigido para as condições de certificação padrão e a incerteza total calculada a partir dos desvios padrão da média de: energia de combustão da amostra padrão NBS 39i ($\pm$ 0,0056%), calibração do calorímetro ($\pm$ 0,0037%) e medições referentes à amostra BDH ($\pm$ 0,0013%). O desvio padrão total é de $\pm$ 0,0068%, valor este que foi duplicado para o ácido benzóico B.D.H. certificado (lote B.D.H. nº 55504/01) obtendo-se

$$-\Delta u_B^c = 26433,9 \pm 3,6 \text{ J g}^{-1}$$

4.2 - DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENERGIAS DE COMBUSTÃO PADRÃO

As combustões dos diversos compostos foram realizadas nos três calorímetros já citados e designados A, B e C (ver

Tabela 4.1 - Determinação da energia de combustão de uma amostra de ácido benzóico B.D.H., nº 55504/01

EXPERIÊNCIA Nº	1(T)	2(T)	3(T)	4(T)	5(M)	6(M)	7(M)	8(M)	9(F)	10(F)	11(F)	12(F)
m_a(Ac. benzoico)/g	1,094112	1,068528	1,058924	1,062105	1,098169	1,109195	1,086787	1,086907	1,147575	1,145578	1,132997	1,139112
m'(algodão)/g	0,002743	0,002891	0,002642	0,002871	0,002866	0,002845	0,002942	0,002838	0,002705	0,002877	0,002908	0,002745
ΔT_{ad}/K	1,89194	1,84793	1,83088	1,83705	1,89916	1,91811	1,87955	1,87969	1,98425	1,98087	1,95906	1,96983
ε_i/J K^{-1}	13,36	13,33	13,31	13,32	13,36	13,38	13,35	13,35	13,42	13,42	13,40	13,41
$\Delta_m(H_2O)$/g	0,1	0,2	0,3	- 0,1	- 0,3	0,0	- 0,1	- 0,1	0,0	- 0,1	0,1	0,0
-ΔU(P.B.I.)/J	28970,84	28297,64	28037,28	28128,71	29078,22	29370,81	28779,52	28781,67	30383,65	30331,06	29998,71	30162,82
ΔU(algodão)/J	44,54	46,95	42,91	46,63	46,54	46,20	47,78	46,09	43,93	46,72	47,23	44,58
$\Delta U(HNO_3)$/J	3,12	2,63	1,34	2,51	2,75	3,36	2,17	1,90	2,81	2,57	2,20	3,55
ΔU(ignição)/J	0,41	0,43	0,41	0,44	0,41	0,44	0,42	0,35	0,44	0,32	0,46	0,43
ΔU(carbono)/J	1,00	0,66	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,65	0,00
$-m_a\Delta u$(Ac. benzoico)/J	28923,77	28248,29	27993,62	28079,13	29028,52	29320,81	28730,15	28734,33	30336,47	30282,45	29950,47	30114,26
-Δu(Ac. benzoico)/J g^{-1}	26435,84	26436,64	26435,91	26437,24	26433,56	26434,31	26435,86	26436,79	26435,28	26434,21	26434,73	26436,61

T - topo do lote

M - meio do lote

F - fundo do lote

Energia de combustão específica do ácido benzóico Δu_B = - 26435,58 ± 0,34 J g^{-1}

(± 0,0013%)

capítulo 3 deste trabalho). Na tabela 4.2 indica-se em que calorímetro foi estudado cada composto (referenciado pela abreviatura introduzida em 1.5), assim como a percentagem média de recolha de dióxido de carbono nas diferentes experiências efectuadas com cada composto.

Os resultados obtidos nas diferentes determinações experimentais efectuadas com os dezasseis compostos estudados, nesta dissertação, encontram-se detalhadamente registados nas tabelas 4.3 a 4.18, em que os símbolos usados têm o significado já anteriormente definido (ver capítulo 3 deste trabalho). Para cada composto é apresentado, na respectiva tabela, o valor médio da energia de combustão padrão específica, bem como o respectivo desvio padrão da média.

Como se verifica da análise dos resultados contidos nas diferentes tabelas, para dois dos compostos (3-metilcatecol - tabela 4.4 e 2,3-dihidroxinaftaleno - tabela 4.16) foram efectuadas medições experimentais em dois calorímetros diferentes: calorímetros B ou A (Manchester) e calorímetro C (Porto). Isto permitiu efectuar um teste de exactidão ao calorímetro C, construído e montado no decorrer deste trabalho; note-se que, após a calibração do calorímetro C com ácido benzóico, o primeiro composto a ser estudado, com a finalidade de comprovar a exactidão do calorímetro, foi precisamente o 3-metil catecol (5 determinações experimentais), que anterior e recentemente tinha sido estudado no calorímetro B (4 determinações experimentais). As determinações efectuadas com o 2,3-dihidroxinaftaleno, no calorímetro C, devem-se fundamentalmente ao facto de terminar trabalho anteriormente iniciado no calorímetro A, mas para o qual não se possuía ainda um número suficiente de determinações experimentais; apesar de o mesmo composto ter sido estudado em dois calorímetros, os resultados obtidos individualmente em ambos foram concordantes, o que vem também confirmar as condições de exactidão de trabalho do calorímetro C.

Tabela 4.2 - Compostos orgânicos estudados por calorimetria de combustão

ABREVIATURA DO COMPOSTO (ver Cap. A)	CALORÍMETRO USADO	MASSA CO_2 OBSERVADA / MASSA CO_2 CALCULADA
Cat	A	0,9981±0,0003
3MeCat	B	0,9996±0,0001
	C	Sem recolha CO_2
4MeCat	B	0,9997±0,0001
3^{i}PrCat	C	0,9997±0,0004
4^{t}BuCat	C	1,0000±0,0002
3Me6^{i}PrCat	C	0,9997±0,0001
3,5D^{t}BuCat	A	0,9978±0,0002
1,2,3THB	C	0,9999±0,0001
1,2,4THB	C	1,0000±0,0001
1,3,5THB	C	0,9997±0,0001
3MeOCat	C	1,0001±0,0000
$4NO_2$Cat	C	0,9998±0,0002
1,2DHNaf	C	0,9997±0,0002
2,3DHNaf	A	0,9970±0,0009
	C	
1HNaf	C	1,0000±0,0001
2HNaf	C	1,0000±0,0001

Tabela 4.3 - Energia de combustão do catecol

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2,total)/g$	3,66450	3,59914	3,57534	3,51681	3,61306	3,33723
$m_a(composto)/g$	1,52646	1,49917	1,48915	1,46498	1,50501	1,39021
m'(algodão)/g	0,00242	0,00247	0,00261	0,00226	0,00242	0,00209
$\Delta T_{ad}/K$	2,58007	2,53520	2,51903	2,47651	2,54555	2,35017
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	18,1	18,0	18,0	18,0	18,0	17,8
$-\Delta U(P.B.I.)/J$	39753,2	39061,6	38812,5	38157,3	39221,1	36210,2
$\Delta U(HNO_3)/J$	3,4	0,6	6,3	7,6	7,5	4,5
$\Delta U(carbono)/J$	-	-	-	-	-	-
$\Delta U_\Sigma/J$	29,7	29,1	28,8	28,3	29,2	26,6
$\Delta U(algodão)/J$	39,3	40,1	42,4	36,7	39,3	33,9
$-\Delta U_c^0/M(composto)/J\ g^{-1}$	25995,3	26008,9	26011,5	25996,7	26009,9	25999,8

média e desvio padrão da média Δu_c^0 = - 26003,7 ± 3,0 J g^{-1}

(± 0,011%)

Tabela 4.4 - Energia de combustão de 3-metilcatecol

EXPERIÊNCIA Nº	1*	2*	3*	4*	5**	6**	7**	8**	9**
$m(CO_2,total)/g$	2,79184	2,52083	2,72785	2,45187	-	-	-	-	-
$m_a(composto)/g$	1,12359	1,01400	1,09747	0,98650	0,97597	1,06189	0,97990	1,03985	1,05604
m'(algodão)/g	0,00284	0,00274	0,00267	0,00275	0,00580	0,00540	0,00465	0,00465	0,00430
$\Delta T_{ad}/K$	2,07477	1,87363	2,02788	1,82204	1,73636	1,88792	1,74216	1,84861	1,87642
$\varepsilon_i/J\ K^{-1}$	14,4	14,3	14,4	14,2	16,2	16,3	16,2	16,3	16,3
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	16,0	15,7	15,9	15,6	17,6	17,9	17,7	17,8	17,9
$\Delta m(H_2O)/g$	- 0,1	- 0,2	0,2	0,1	0,0	0,3	0,1	0,2	0,2
$-\Delta U(P.B.I.)/J$	31770,6	28689,5	31055,1	27901,7	27648,0	30064,0	27741,1	29437,2	29880,0
$-\Delta U(HNO_3)/J$	11,6	11,8	16,3	9,0	3,5	3,2	3,1	4,4	3,0
ΔU(ignição)/J	1,1	1,1	1,1	1,1	0,5	0,4	1,1	0,3	0,9
ΔU(carbono)/J	9,9	0,0	0,0	6,6	8,3	8,3	5,0	6,6	13,2
$\Delta U_{\Sigma}/J$	22,1	19,6	21,5	19,0	17,7	19,5	17,7	19,0	19,3
ΔU(algodão)/J	46,0	44,6	43,3	44,6	94,2	87,7	75,5	75,5	69,8
$-\Delta U_c^o/M(composto)/J\ g^{-1}$	28212,9	28217,4	28222,1	28215,5	28218,5	28215,3	28215,8	28220,0	28218,8

Média e desvio padrão da média (experiências 1,2,3,4) Δu_c^o = - 28217,0 ± 1,9 J g^{-1} (± 0,007%)

Média e desvio padrão da média (experiências 5,6,7,8 e 9) Δu_c^o = - 28217,7 ± 0,9 J g^{-1} (± 0,003%)

Média e desvio padrão da média (experiências 1 a 9) Δu_c^o = - 28217,4 ± 0,9 J g^{-1} (± 0,003%)

* - Trabalho efectuado em Manchester

** - Trabalho efectuado no Porto

Tabela 4.5 - Energia de combustão de 4-metilcatecol

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4
$m(CO_2,total)/g$	2,57168	2,57635	2,58473	2,59126
$m_a(composto)/g$	1,03391	1,03581	1,03978	1,04232
m'(algodão)/g	0,00364	0,00361	0,00270	0,00284
$\Delta T_{ad}/K$	1,91052	1,91385	1,92158	1,92564
$\varepsilon_i/J\ K^{-1}$	14,1	14,2	14,3	14,3
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	15,5	15,5	15,6	15,8
$\Delta m(H_2O)/g$	0,2	0,2	- 0,3	- 0,1
$-\Delta U(P.B.I.)/J$	29258,0	29309,0	29423,2	29487,0
$\Delta U(HNO_3)/J$	10,1	11,6	23,0	15,1
ΔU(ignição)/J	0,3	0,3	0,3	0,3
ΔU(carbono)/J	0,0	0,0	0,0	0,0
$\Delta U_\Sigma/J$	20,2	20,3	20,4	20,5
ΔU(algodão)/J	59,1	58,6	43,8	46,1
$-\Delta U_c^0/M(composto)/J\ g^{-1}$	28211,6	28208,1	28213,4	28211,1

Média e desvio padrão da média Δu_c^0 = - 28211,0 ± 1,1 J g^{-1}
(± 0,0039%)

Tabela 4.6 - Energia de combustão de 3-isopropilcatecol

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6	7	8
$m(CO_2,total)/g$	-	-	-	-	-	2,68230	2,11100	1,83605
$m_a(composto)/g$	1,11828	0,96880	1,00126	0,91026	0,86482	1,02835	0,80905	0,70296
m'(algodão)/g	0,00407	0,00416	0,00410	0,00411	0,00443	0,00369	0,00357	0,00406
$\Delta T_{ad}/K$	2,22261	1,92529	1,99064	1,80837	1,72017	2,04310	1,60745	1,39834
$\varepsilon_i/J\ K^{-1}$	16,5	16,3	16,3	16,2	16,1	16,4	16,1	15,9
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	18,6	18,0	18,2	17,9	17,7	18,3	17,5	17,2
$\Delta m(H_2O)/g$	0,2	0,3	0,0	0,2	0,2	0,4	0,6	- 0,1
$-\Delta U(P.B.I.)/J$	35394,1	30659,1	31697,7	28796,5	27391,8	32536,6	25599,3	22264,7
$\Delta U(HNO_3)/J$	1,3	5,4	3,1	0,8	1,9	3,5	2,8	3,3
ΔU(ignição)/J	0,6	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,4	0,5
ΔU(carbono)/J	0,0	13,2	0,0	16,5	0,0	0,0	3,3	0,0
$\Delta U_\Sigma/J$	20,0	16,9	17,5	15,7	14,8	18,1	13,6	11,6
ΔU(algodão)/J	66,1	67,6	66,6	66,8	71,9	59,9	58,0	65,9
$-\Delta U_c^0/M(composto)/J\ g^{-1}$	31571,8	31566,9	31570,2	31561,4	31570,5	31559,9	31552,8	31557,1

Média e desvio padrão da média Δu_c^0 = - 31563,8 ± 2,5 J g^{-1}

(± 0,0079%)

Tabela 4.7 - Energia de combustão de 4-*terc*butilcatecol

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$m(CO_2,total)/g$	-	-	-	-	-	2,56252	2,77689	2,11922	2,36291
m_a(composto/g	0,83448	1,16999	1,12629	0,93088	0,81230	0,96599	1,04697	0,79888	0,89018
m'(algodão)/g	0,00443	0,00495	0,00430	0,00403	0,00463	0,00302	0,00344	0,00273	0,00370
$\Delta T_{ad}/K$	1,72604	2,41679	2,32796	1,92445	1,67998	1,99551	2,16233	1,65026	1,83973
$\varepsilon_i/J\ K^{-1}$	16,1	16,6	16,6	16,3	16,1	16,3	16,4	16,2	16,2
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	17,7	18,9	18,8	18,0	17,7	18,2	18,5	17,6	18,0
$\Delta m(H_2O)/g$	0,1	0,2	0,2	0,2	0,0	0,3	0,2	0,2	0,3
$-\Delta U$(P.B.I.)/J	27484,6	38487,0	37072,1	30645,1	26750,3	31777,8	34434,0	26278,5	29296,7
$\Delta U(HNO_3)/J$	7,2	2,8	3,2	8,5	3,8	5,1	4,2	3,5	2,9
ΔU(ignição)/J	0,5	0,9	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,4	0,6
ΔU(carbono)/J	0,0	19,8	9,9	0,0	3,3	0,0	6,6	3,3	0,0
$\Delta U_\Sigma/J$	14,0	20,9	19,9	15,9	13,5	16,5	18,2	13,2	15,0
ΔU(algodão)/J	71,9	80,4	69,8	65,5	75,2	49,0	55,9	44,3	60,1
$-\Delta U_c^0/M$(composto)/J g^{-1}	32824,0	32822,3	32822,8	32823,5	32821,1	32822,9	32820,1	32821,5	32822,7

Média e desvio padrão da média Δu_c^0 = - 32822,3 ± 0,4 J g^{-1}

(± 0,0012%)

Tabela 4.8 - Energia de combustão de 3-metil-6-isopropilcatecol

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2, total)/g$	2,26473	2,72458	1,91179	2,03878	1,96791	2,89653
$m_a(composto)/g$	0,85343	1,02674	0,71972	0,76809	0,74150	1,09174
m'(algodão)/g	0,00338	0,00376	0,00383	0,00383	0,00309	0,00367
$\Delta T_{ad}/K$	1,76297	2,12052	1,48799	1,58705	1,53189	2,25475
$\varepsilon_i/J\ K^{-1}$	16,2	16,4	16,0	16,0	16,0	16,5
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	17,8	18,4	17,4	17,5	17,4	18,7
$\Delta m(H_2O)/g$	- 0,1	0,4	0,3	0,2	0,4	0,0
$-\Delta U(P.B.I.)/J$	28071,2	33769,8	23694,9	25271,7	24394,6	35904,1
$\Delta U(HNO_3)/J$	3,5	3,7	3,2	3,1	4,1	3,1
ΔU(ignição)/J	0,5	0,9	0,5	0,5	0,4	0,5
ΔU(carbono)/J	3,3	0,0	0,0	9,9	3,3	0,0
$\Delta U_\Sigma/J$	14,3	17,8	11,8	12,7	12,2	19,2
ΔU(algodão)/J	54,9	61,1	62,2	62,2	50,2	59,6
$-\Delta U_c^0/M(composto)/J\ g^{-1}$	32810,3	32809,0	32814,4	32812,7	32813,2	32811,6

média e desvio padrão da média Δu_c^0 = - 32811,9 ± 0,8 J g^{-1}
(± 0,0024%)

Tabela 4.9 - Energia de combustão de 3,5-di*terc*butilcatecol

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5
$m(CO_2,total)/g$	2,79627	3,07039	3,18655	3,04592	3,04992
$m_a(composto)/g$	1,00773	1,10647	1,14843	1,09763	1,09906
m'(algodão)/g	0,00218	0,00248	0,00240	0,00250	0,00252
$\Delta T_{ad}/K$	2,37755	2,61002	2,71027	2,59071	2,59397
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	18,2	18,6	18,8	18,6	18,6
$-\Delta U(P.B.I.)/J$	36633,1	40214,9	41761,2	39918,4	39968,7
$\Delta U(HNO_3)/J$	0,8	1,9	4,8	4,7	5,5
$\Delta U(carbono)/J$	5,0	3,3	0	0	0
$\Delta U_{\Sigma}/J$	16,4	18,4	19,2	18,2	18,2
$\Delta U(algodão)/J$	35,4	40,3	39,0	40,6	40,9
$-\Delta U_c^0/M(composto)/J\ g^{-1}$	36304,9	36293,4	36308,9	36310,0	36307,5

Média e desvio padrão da média $\Delta u_c^0 = -\ 36304,9 \pm 3,0\ J\ g^{-1}$

$(\pm\ 0,008\%)$

Tabela 4.10 - Energia de combustão de 1,2,3-trihidroxibenzeno

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2,total)/g$	2,16592	2,61468	2,11495	-	2,51163	2,48149
$m_a(composto)/g$	1,03144	1,24530	1,00726	1,27351	1,19682	1,18240
m'(algodão)/g	0,00409	0,00445	0,00365	0,00410	0,00350	0,00353
$\Delta T_{ad}/K$	1,37514	1,66103	1,34323	1,69765	1,59487	1,57590
$\varepsilon_i/J\ K^{-1}$	15,1	15,3	15,0	15,4	15,3	15,2
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	16,1	16,5	16,0	16,6	16,5	16,4
$\Delta m(H_2O)/g$	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0
$-\Delta U(P.B.I.)/J$	21894,4	26447,4	21386,8	27030,5	25394,5	25091,1
$\Delta U(HNO_3)/J$	3,2	3,5	1,9	3,9	1,8	3,4
ΔU(ignição)/J	0,5	0,6	0,5	0,5	0,6	0,6
ΔU(carbono)/J	3,3	0,0	0,0	3,3	0,0	0,0
$\Delta U_\Sigma/J$	18,1	22,4	17,6	23,0	21,4	21,1
ΔU(algodão)/J	66,4	72,3	59,3	66,6	56,8	57,3
$-\Delta U_c^0/M(composto)/J\ g^{-1}$	21144,7	21158,4	21153,9	21154,0	21151,0	21150,8

média e desvio padrão da média Δu_c^0 = - 21152,1 ± 1,9 J g^{-1}
(± 0,0090%)

Tabela 4.11 - Energia de combustão de 1,2,4-trihidroxibenzeno

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2, total)/g$	2,06956	-	2,18840	2,17360	2,51454	2,13965
m_a(composto)/g	0,98602	1,08776	1,04228	1,03630	1,19809	1,01891
m'(algodão)/g	0,00308	0,00350	0,00395	0,00345	0,00366	0,00384
$\Delta T_{ad}/K$	1,30781	1,44385	1,38304	1,37419	1,58953	1,35208
$\varepsilon_i/J\ K^{-1}$	15,0	15,1	15,1	15,1	15,6	15,0
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	16,0	16,2	16,1	16,1	16,8	16,0
$\Delta m(H_2O)/g$	0,3	0,4	0,2	0,1	0,1	0,4
$-\Delta U$(P.B.I.)/J	20823,9	22990,9	22021,3	21879,8	25309,4	21529,4
$\Delta U(HNO_3)/J$	3,2	1,3	4,1	3,2	3,1	3,5
ΔU(ignição)/J	0,4	0,9	0,5	0,8	0,4	0,5
ΔU(carbono)/J	0,0	0,0	3,3	16,5	0,0	0,0
$\Delta U_\Sigma/J$	17,1	19,1	18,2	18,1	21,3	17,7
ΔU(algodão)/J	50,0	56,8	64,0	56,0	59,4	62,4
$-\Delta U_c^0/M$(composto)/J g^{-1}	21047,4	21064,2	21047,7	21053,9	21054,5	21047,3

média e desvio padrão da média Δu_c^0 = - 21052,5 ± 2,7 J g^{-1}
(± 0,013%)

Tabela 4.12 - Energia de combustão de 1,3,5-trihidroxibenzeno

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2,total)/g$	2,20280	2,46603	2,14797	-	2,05209	-
$m_a(composto)/g$	1,04924	1,17502	1,02290	1,13643	0,97702	0,96454
m'(algodão)/g	0,00361	0,00353	0,00381	0,00382	0,00393	0,00368
$\Delta T_{ad}/K$	1,38370	1,54671	1,34673	1,49636	1,28647	1,27029
$\varepsilon_i/J\ K^{-1}$	15,1	15,2	15,1	15,2	15,0	15,0
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	15,9	16,4	16,1	16,3	16,0	15,9
$\Delta m(H_2O)/g$	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,2
$-\Delta U(P.B.I.)/J$	22030,9	24627,0	21442,6	23825,2	20482,5	20226,0
$\Delta U(HNO_3)/J$	29,5	3,3	3,6	3,4	2,6	3,1
ΔU(ignição)/J	0,7	0,4	0,9	0,6	0,6	0,5
ΔU(carbono)/J	0,0	0,0	0,0	6,6	0,0	0,0
$\Delta U_\Sigma/J$	18,4	20,9	17,9	20,2	17,0	16,8
ΔU(algodão)/J	58,6	57,3	61,9	62,0	63,8	59,8
$-\Delta U_c^0/M(composto)/J\ g^{-1}$	20894,8	20889,1	20880,1	20894,9	20878,3	20886,4

média e desvio padrão da média Δu_c^0 = - 20887,3 ± 2,9 J g^{-1}
(± 0,014%)

Tabela 4.13 - Energia de combustão de 3-metoxicatecol

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5
$m(CO_2,total)/g$	1,99794	2,27702	2,43025	2,33590	-
$m_a(composto)/g$	0,90657	1,03323	1,10301	1,05958	1,10350
m'(algodão)/g	0,00310	0,00350	0,00339	0,00408	0,00325
$\Delta T_{ad}/K$	1,38062	1,57322	1,67905	1,61363	1,67943
$\varepsilon_i/J\ K^{-1}$	15,0	15,1	15,2	15,2	15,2
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	16,1	16,4	16,6	16,5	16,6
$\Delta m(H_2O)/g$	0,2	0,0	0,1	- 0,2	0,2
$-\Delta U(P.B.I.)/J$	21982,7	25048,4	26734,3	25690,5	26741,0
$\Delta U(HNO_3)/J$	3,3	2,7	2,7	3,3	3,7
ΔU(ignição)/J	0,8	0,6	0,5	0,6	0,5
ΔU(carbono)/J	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$\Delta U_\Sigma/J$	15,3	17,7	19,1	18,3	19,1
ΔU(algodão)/J	50,3	56,8	55,1	66,3	52,8
$-\Delta U_c^0/M(composto)/J\ g^{-1}$	24171,3	24167,5	24167,4	24162,4	24163,9

Média e desvio padrão da média Δu_c^0 = - 24166,5 ± 1,6 J g^{-1}
(± 0,0066%)

Tabela 4.14 - Energia de combustão de 4-nitrocatecol

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5
$m(CO_2,total)/g$	1,72113	1,76270	1,75965	2,26202	2,20010
$m_a(composto)/g$	1,00736	1,03251	1,03138	1,32643	1,28930
m'(algodão)/g	0,00384	0,00307	0,00282	0,00354	0,00367
$\Delta T_{ad}/K$	1,09581	1,12289	1,12107	1,44055	1,40151
$\varepsilon_i/J\ K^{-1}$	15,0	15,0	15,0	15,3	15,3
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	15,2	15,2	15,2	15,6	15,5
$\Delta m(H_2O)/g$	0,1	0,3	- 0,3	0,3	- 0,1
$-\Delta U(P.B.I.)/J$	17446,7	17878,8	17847,0	22936,8	22312,8
$\Delta U(HNO_3)/J$	43,5	44,9	44,2	61,9	62,5
ΔU(ignição)/J	0,7	0,5	0,4	0,6	0,5
ΔU(carbono)/J	0,0	0,0	6,6	16,5	6,6
$\Delta U_\Sigma/J$	18,1	18,6	18,6	24,4	23,6
ΔU(algodão)/J	62,4	49,9	45,8	57,5	59,6
$-\Delta U_c^0/M(composto)/J\ g^{-1}$	17195,4	17205,5	17204,7	17195,7	17197,9

Média e desvio padrão da média Δu_c^0 = - 17199,8 ± 2,2 J g^{-1}
(± 0,013%)

Tabela 4.15 - Energia de combustão de 1,2-dihidroxinaftaleno

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2,total)/g$	2,32224	2,85919	1,70412	2,47508	1,95918	2,42837
$m_a(composto)/g$	0,84235	1,03813	0,61822	0,89824	0,71059	0,88234
m'(algodão)/g	0,00478	0,00418	0,00383	0,00434	0,00416	0,00360
$\Delta T_{ad}/K$	1,58119	1,94606	1,15976	1,68464	1,33317	1,65255
$\varepsilon_i/J\ K^{-1}$	14,8	15,0	14,5	14,9	14,6	14,8
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	15,7	16,2	15,2	15,9	15,4	15,8
$\Delta m(H_2O)/g$	0,0	0,0	0,0	0,2	0,3	0,2
$-\Delta U(P.B.I.)/J$	25174,2	30984,0	18464,3	26822,8	21226,9	26311,8
$\Delta U(HNO_3)/J$	2,4	3,4	4,0	2,9	2,0	2,9
ΔU(ignição)/J	0,6	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5
ΔU(carbono)/J	0,0	0,0	6,6	0,0	0,0	16,5
$\Delta U_\Sigma/J$	17,3	22,0	12,2	18,6	14,3	18,2
ΔU(algodão)/J	77,6	67,9	62,2	70,5	67,6	58,5
$-\Delta U_c^0/M(composto)/J\ g^{-1}$	29769,5	29755,7	29749,9	29758,4	29753,6	29748,4

Média e desvio padrão da média $\Delta u_c^0 = -\ 29755,9 \pm 3,1\ J\ g^{-1}$
$(\pm\ 0,010\%)$

Tabela 4.16 - Energia de combustão de 2,3-dihidroxinaftaleno

EXPERIÊNCIA Nº	1*	2*	3*	4**	5**	6**	7**	8**
$m(CO_2,total)/g$	3,26230	3,25390	3,23621	3,02368	2,96061	3,15207	2,98225	3,24446
$m_a(composto)/g$	1,18589	1,18276	1,17647	1,09936	1,07544	1,14617	1,08403	1,17858
m'(algodão)/g	0,00251	0,00275	0,00227	0,00299	0,00418	0,00399	0,00353	0,00401
$\Delta T_{ad}/K$	2,29818	2,29319	2,28039	2,06089	2,01823	2,14997	2,03251	2,21158
$\varepsilon_i/J\ K^{-1}$	-	-	-	15,1	15,1	15,2	15,1	15,5
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	17,1	17,1	17,1	16,3	16,3	16,4	16,3	16,8
$\Delta m(H_2O)/g$	-	-	-	0,1	- 0,2	0,1	0,1	0,2
$-\Delta U(P.B.I.)/J$	35407,6	35330,7	35133,5	32813,2	32131,4	34231,8	32361,4	35214,5
$\Delta U(HNO_3)/J$	3,1	5,0	4,4	4,1	3,2	3,3	2,9	3,8
ΔU(ignição)/J	-	-	-	0,5	0,6	0,9	0,5	0,7
ΔU(carbono)/J	1,7	3,3	0,0	16,5	9,9	33,0	18,2	3,3
$\Delta U_\Sigma/J$	25,1	25,0	24,9	23,4	22,9	24,5	23,1	25,4
ΔU(algodão)/J	40,8	44,7	36,9	48,6	67,9	64,8	57,3	65,1
$-\Delta U_c^0/M(composto)/J\ g^{-1}$	29800,7	29811,0	29807,2	29792,9	29798,7	29813,5	29792,3	29800,9

Média e desvio padrão da média Δu_c^0 = - 29802,1 ± 2,8 J g^{-1}

(± 0,009%)

* - Trabalho efectuado em Manchester

** - Trabalho efectuado no Porto

Tabela 4.17 - Energia de combustão de 1-hidroxinaftaleno

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5
$m(CO_2,total)/g$	2,61043	-	2,60727	2,74959	2,65625
$m_a(composto)/g$	0,85299	0,74953	0,85239	0,89887	0,86825
m'(algodão)/g	0,00408	0,00367	0,00350	0,00376	0,00361
$\Delta T_{ad}/K$	1,84568	1,62210	1,84393	1,94429	1,87837
$\varepsilon_i/J\ K^{-1}$	14,8	14,7	14,8	14,9	14,8
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	15,9	15,7	15,9	16,0	16,0
$\Delta m(H_2O)/g$	0,2	0,1	- 0,2	0,0	0,1
$-\Delta U(P.B.I.)/J$	29386,8	25826,0	29355,9	30955,5	29906,6
$\Delta U(HNO_3)/J$	2,6	2,5	3,1	3,2	2,9
ΔU(ignição)/J	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5
ΔU(carbono)/J	0,0	0,0	3,3	3,3	0,0
$\Delta U_\Sigma/J$	18,6	16,1	18,6	19,8	19,0
ΔU(algodão)/J	66,3	59,6	56,8	61,1	58,6
$-\Delta U_c^0/M(composto)/J\ g^{-1}$	34348,4	34351,3	34350,7	34347,7	34351,4

Média e desvio padrão da média Δu_c^0 = - 34349,9 ± 0,8 J g^{-1}
(± 0,0023%)

Tabela 4.18 - Energia de combustão de 2-hidroxinaftaleno

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2,total)/g$	3,20809	2,85716	2,74357	2,86258	2,64570	-
$m_a(composto)/g$	1,04887	0,93416	0,89684	0,93551	0,86423	0,86674
m'(algodão)/g	0,00392	0,00367	0,00388	0,00447	0,00467	0,00445
$\Delta T_{ad}/K$	2,26696	2,01944	1,93888	2,02341	1,87026	1,87528
$\varepsilon_i/J\ K^{-1}$	15,0	14,9	14,9	14,9	14,8	14,8
$\varepsilon_f/J\ K^{-1}$	16,4	16,1	16,0	16,1	16,0	16,0
$\Delta m(H_2O)/g$	0,3	0,2	0,4	0,3	0,1	0,0
$-\Delta U(P.B.I.)/J$	36096,2	32153,8	30872,6	32217,9	29777,5	29856,6
$\Delta U(HNO_3)/J$	2,9	3,6	3,4	3,1	2,5	3,0
ΔU(ignição)/J	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,3
ΔU(carbono)/J	0,0	3,3	3,3	3,3	0,0	0,0
$\Delta U_\Sigma/J$	23,7	20,7	19,8	20,8	18,9	19,0
ΔU(algodão)/J	63,7	59,6	63,0	72,6	75,8	72,3
$-\Delta U_c^0/M(composto)/J\ g^{-1}$	34327,8	34333,2	34330,9	34338,7	34342,5	34337,9

Média e desvio padrão da média $\Delta u_c^0 = -34335,2 \pm 2,2\ J\ g^{-1}$
$(\pm 0,0065\%)$

Alguns dos compostos, objecto de estudo nesta dissertação, tinham já sido estudados anteriormente, como se constata na tabela 4.20, em que se indicam os correspondentes valores da literatura. Esta redeterminação de entalpias de formação é justificada pelas seguintes razões:

1) Alguns dos valores existentes, na literatura (casos de catecol [2,121,122], 1,2,3-trihidroxibenzeno [2,122] e 1,2,5-trihidroxibenzeno [2,122] são valores derivados de determinações bastante antigas, efectuadas em finais de século XIX, em que as condições de trabalho eram manifestamente deficientes, dado o estado de desenvolvimento instrumental da época; uma redeterminação destes valores era, assim, não só desejável, como necessária, sendo prova disso as discrepâncias dos resultados (ver tabela 4.20) existente na literatura relativamente aos valores agora determinados.

2) Alguns outros resultados da literatura, embora mais recentes (casos de 1-hidroxinaftaleno e 2-hidroxinaftaleno [123]), foram determinados por outros autores, pelo que se achou desejável serem repetidos agora, quando se pretende efectuar uma investigação sistemática deste tipo de compostos, com comparação de resultados obtidos nas mesmas condições experimentais. Um outro resultado para o catecol [124] apareceu na literatura em1983, já depois das determinações apresentadas nesta dissertação terem sido efectuadas.

Como se verifica na tabela 4.20, os resultados experimentais referentes a trabalhos mais recentes apresentam um bom acordo com aqueles que agora se redeterminaram, o que se permitiu confirmar as boas condições de exactidão do trabalho efectuado com os calorímetros usados nesta dissertação.

4.2.1 - RECOLHA DE DIÓXIDO DE CARBONO PROVENIENTE DA COMBUSTÃO

Os valores das energias de combustão obtidos neste trabalho são, para os diferentes compostos, calculados com base na quantidade de composto queimada, a qual é determinada pela quantidade de dióxido de carbono contida nos gases de combustão (ver 3.2.3.5). A tabela 4.2 indica, para cada composto, a média das razões entre as massas de CO_2 observada e esperada em todas as experiências que, como seria de desejar, é muito próxima da unidade (sempre superior a 0,997). Note-se que nas experiências realizadas com o 3-metilcatecol no calorímetro C, não se efectuou recolha de CO_2, por não se dispor nessa altura do dispositivo necessário. Assim, os valores foram calculados com base na média das recolhas obtidas, com a mesma amostra deste composto, nas determinações efectuadas em Manchester (calorímetro B).

No estudo do 3-isopropilcatecol (tabela 4.6) e do 4-*terc*butilcatecol (tabela 4.7) não se efectuaram, nas primeiras experiências executadas, recolhas de CO_2, pelo mesmo motivo acima apontado para o 3-metilcatecol. No entanto, para ambos os compostos foram efectuadas algumas determinações com recolha de CO_2 (ver tabelas 4.6 e 4.7), tendo-se usado o valor médio de recolha obtido no cálculo dos valores das energias de combustão para as primeiras experiências. Como se verifica das referidas tabelas a sobreposição de resultados justifica tal procedimento, que aliás foi usado sempre que por qualquer razão não foi possível recolher CO_2 numa experiência.

Finalmente, na fase final do trabalho experimental de combustão, efectuaram-se no Porto (calorímetro C) algumas determinações para o 2,3-dihidroxinaftaleno, cujo estudo se tinha iniciado em Manchester. Os valores obtidos são concordantes com os anteriormente obtidos em Manchester (calorímetro A), pelo que a razão de recolha de CO_2 apresentada na tabela 4.2, para este composto, é uma média da totalidade de valores de recolha obtidos em Manchester e no Porto.

4.2.2 - TENTATIVA DE COMBUSTÃO DE 9,10-FENANTRENODIOL

No calorímetro C tentou-se também determinar a energia de combustão padrão de 9,10-fenantrenodiol, não tendo tido sucesso tal tentativa, pois as combustões raramente eram completas, com consequentes resultados de pouca confiança. Além disso, supõe-se que o composto sofre decomposição parcial, desde a sua preparação até à execução da combustão.

4.3 - DEDUÇÃO DAS ENTALPAS DE FORMAÇÃO PADRÃO NO ESTADO CRISTALINO

A partir do valor de energia de combustão padrão específica de cada composto, calcularam-se os respectivos valores de energia de combustão padrão molar, entalpia de combustão padrão molar e entalpia de formação padrão molar, no estado cristalino. Na tabela 4.19 estão registados todos estes valores com a indicação das respectivas incertezas.

4.4 - COMPARAÇÃO DE VALORES OBTIDOS COM OS DA LITERATURA

Conforme se disse anteriormente (ver 4.2), há alguns compostos em que é possível estabelecer uma comparação dos valores obtidos nesta dissertação com outros existentes na literatura. Na tabela 4.20 resumem-se esses valores, sendo de notar a boa concordância dos valores obtidos, para 1-hidroxinaftaleno e 2-hidroxinaftaleno, relativamente aos valores apresentados por COLAMINA[123], mesmo tendo em consideração que os resultados desta dissertação são baseados na recolha de CO_2, en

Tabela 4.19 - Dedução de valores padrão molares a 298,15 K e 101,325 kPa

COMPOSTO	$-\Delta U_c^0$/kJ mol^{-1}	$-\Delta H_c^0$/kJ mol^{-1}	ΔH_f^0(c)/kJ mol^{-1}
Cat	2863,3±0,8	2864,5±0,8	- 354,1±1,1
3MeCat	3502,9±0,5	3505,4±0,5	- 392,5±1,1
4MeCat	3502,1±0,6	3504,6±0,6	- 393,3±1,2
3^{i}PrCat	4803,8±1,1	4808,8±1,1	- 447,8±1,6
4^{t}BuCat	5455,7±0,9	5461,9±0,9	- 474,0±1,6
3Me6^{i}PrCat	5454,0±0,9	5460,2±0,9	- 475,7±1,6
3,5D^{t}BuCat	8071,5±1,8	8082,7±1,8	- 570,6±2,6
1,2,3THB	2667,5±0,5	2667,5±0,5	- 551,0±0,9
1,2,4THB	2655,0±0,8	2655,0±0,8	- 563,6±1,1
1,3,5THB	2634,1±0,8	2634,1±0,8	- 584,4±1,1
3MeOCat	3386,7±0,7	3387,9±0,7	-510,0±1,2
4NO_2Cat	2667,9±0,8	2664,7±0,8	- 410,9±1,1
1,2DHNaf	4766,1±1,4	4768,6±1,4	- 309,9±1,9
2,3DHNaf	4773,5±1,1	4776,0±1,1	- 302,4±1,7
1HNaf	4952,3±0,8	4956,0±0,8	- 122,4±1,5
2HNaf	4950,2±1,0	4953,9±1,0	- 124,5±1,6

quanto que os de COLAMINA são baseados em massa.

Tabela 4.20 - Comparação de alguns valores obtidos com os da literatura

Composto	$-\Delta H_f^o(c)/kJ\ mol^{-1}$	
	Este trabalho	Literatura
Cat	354,1 ± 1,1	353,13 [121]
		351,0 [2, 122]
		353,1 ± 1,1 [124]
1,2,3THB	551,0 ± 0,9	544,3 [2, 122]
1,3,5THB	584,4 ± 1,1	633,8 [2, 122]
1HNaf	122,4 ± 1,5	121,0 ± 1,0 [123]
2HNaf	124,5 ± 1,6	124,2 ± 1,0 [123]

Para os compostos 1,2,3-trihodroxibenzeno e 1,3,5--trihidroxibenzeno não existe esse acordo, o que não constitui qualquer surpresa se se pensar que os valores são referenciados por KARASH [2], correspondendo a determinações experimentais do fim do século passado. No caso do catecol, a situação é um pouco diferente se se atender à proveniência dos valores citados da literatura: o valor obtido po FINCH [124] é próximo do valor determinado neste trabalho, justificando-se a diferença talvez por eventuais erros sistemático sendo de considerar, contudo, que FINCH não efectua recolha de dióxido de carbono, baseando assim os cálculos na massa de composto, assumindo combustão completa; quanto ao valor citado por ZWOLINSKI [121], o seu

acordo com o de FINCH é considerado, por este, como um "acordo fortuito", uma vez que também é um valor correspondente a determinações do fim do século passado [125]; o segundo valor citado na tabela para a entalpia de formação do catecol, no estado cristalino, é também histórico, pois de acordo com KARASH [2] remonta a determinações de 1892 [125].

CAPITULO 5

CALORIMETRIA CALVET: DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENTALPIAS DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO

5.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

O desenvolvimento, por CALVET, de um microcalorímetro de células gémeas, constitui a base da actual microcalirimetria Calvet, que permite o estudo de um grande número de fenómenos térmicos lentos, tais como processos biológicos, dissolução, adsorção, mudanças de fase, etc..

Fundamentos deste tipo de aparelhos estão amplamente descritos na literatura [126,127,128] e foram recentemente resumidos por FERRÃO [90], pelo que neste trabalho indicar-se-ão, apenas, alguns aspectos mais relevantes. O calorímetro é fundamentalmente constituído por duas células (o fenómeno térmico, em estudo, tem lugar numa delas) colocadas em duas cavidades, gémeas e dispostas simetricamente, num bloco metálico de elevada capacidade calorífica, termostatizado a uma temperatura previamente escolhida. Cada cavidade interpõe entre a célula e o bloco metálico uma termopilha constituída por um elevado número de termopares idênticos, fixados segundo uma distribuição regular, na parede da célula, cobrindo-a completamente. Assim, as paredes externas das células e as paredes internas do bloco metálico constituem respectivamente a "vizinhança interna" (temperatura não uniforme) e a "vizinhança externa" (temperatura constante e uniforme) dos elementos microcalorimétricos, cuja posição proporciona uma leitura de "zero estável" e elimina flutuações desse zero experimental de temperatura, devidas a uma imperfeita termostatização. As duas termopilhas, colocadas na parte exterior das células calorimétricas, podem ser ligadas em oposição (montagem diferencial) ou em série (montagem aditiva). Quando se pretende obter um zero experimental constante no aparelho, ou melhor uma diferença de temperaturas nula entre os elementos gémeos, durante um tempo apreciável e independentemente de eventuais flutuações na temperatura de termostatização, é essencial a montagem diferencial; a montagem

aditiva, que pode ser útil em algumas aplicações, implica que os dois elementos, ligados em série, estejam ligados em oposição a um conjunto de dois outros elementos, também ligados em série, tornando-se necessário um total de quatro elementos.

Na "vizinhança externa", a temperatura constante pode ser arbitrariamente considerada como o "zero" de temperatura, enquanto que para a "vizinhança interna" pode ser definida uma temperatura média, T, como

$$T = \sum_{p=1}^{n} T_p/n \qquad (5.1)$$

em que T_p é a temperatura da junção de um dado termopar, p, no ponto de contacto com a vizinhança interna e n é o número total de termopares. A força electromotriz de qualquer termopar é definida por

$$e_p = AT_p \qquad (5.2)$$

sendo A uma constante igual para todos os termopares, pois estes são idênticos e regularmente dispostos à volta da célula. A força electromotriz total gerada na pilha é, pois, dada por

$$E = \Sigma e_p = AnT \qquad (5.3)$$

Verifica-se, deste modo, que a força electromotriz desenvolvida é directamente proporcional ao fluxo de calor propagado da célula (ou à diferença entre as temperaturas das vizinhanças externa e interna do elemento calorimétrico), independentemente de flutuações de temperatura dentro ou nas paredes da célula [127]. Este facto elimina a necessidade de agitação dos conteúdos da célula, não sendo portanto necessária qualquer correcção de calor de agitação; por outro lado, permite efectuar estudos em sistemas com distribuição de temperatura não uniforme, como animais, processos de superfície, etc..

O termograma, obtido pelo microcalorímetro, mede uma quantidade proporcional à força electromotriz gerada na termo pilha detectante em função do tempo:

$$T = f(t) \qquad (5.4)$$

Contudo, a curva desejável seria a que traduzisse o "poder calorífico", C, produzido dentro da célula em função do tempo

$$C = g(t) \qquad (5.5)$$

que difere da anterior devido a fenómenos de difusão e "fugas térmicas" dentro da célula. Prova-se analiticamente [127] que é possível obter (5.5) da curva (5.4), a partir do registo directo do choque térmico produzido na célula do calorímetro. A validade desta transformação das equações foi confirmada pela realização de um grande número de experiências teste [128].

5.1.1 - APLICAÇÃO DA CALORIMETRIA CALVET À MEDIÇÃO DE ENTALPIAS DE SUBLIMAÇÃO

SKINNER e seus colaboradores têm usado extensivamente a microcalorimetria CALVET no estudo termoquímico de compostos organometálicos de metais de transição, fazendo medições [42,46,47,129,130] de entalpias de decomposição térmica e de halogenação daqueles compostos. SKINNER[47] desenvolveu ainda uma técnica de microcalorimetria de sublimação em alto vácuo, que tem sido aplicada na determinação de entalpias de sublimação de compostos orgânicos e organometálicos. Assim, durante o trabalho executado para esta dissertação determinaram-se, pela técnica de microcalorimetria de sublimação em alto vácuo, as entalpias de sublimação dos compostos orgânicos referidos no Capítulo 4. Tentou-se ainda, pela mesma técnica, determinar as entalpias de sublimação de alguns dos metalocenos dobrados referidos no Ca

pítulo 8, mas as tentativas efectuadas não tiveram êxito, uma vez que os compostos se decompuseram antes de sublimar.

É de referir que a técnica desenvolvida por SKINNER [47] apresenta limitações de precisão e de exactidão inerentes ao método, quando comparada com outros métodos mais sofisticados, como por exemplo o método de efusão de KNUDSEN. De acordo com SKINNER, é possível, contudo, obter resultados de entalpias de sublimação com um erro inferior a 5% [47], podendo este atribuir-se, fundamentalmente, ao afastamento das condições de equilibrio durante as experiências. Técnicas mais aperfeiçoadas de sublimação em alto vácuo, utilizando um microcalorímetro CALVET, foram usadas por MALASPINA [131] e posteriormente por SAKIYAMA [132] que, conseguindo condições experimentais mais próximas do equilíbrio, conseguem resultados mais exactos.

A opção da utilização, neste trabalho, do método de SKINNER deve-se à conjugação de vários factores, como a facilidade e rapidez de execução, com respostas de fidelidade aceitável, a necessidade de muito pequenas quantidades de amostra (2-5 mg) - em oposição ao clássico método de efusão de KNUDSEN- e a não existência do equipamento necessário à utilização dos métodos de MALASPINA e de SAKIYAMA.

A técnica experimental usada não é descrita neste trabalho por ter sido, recentemente, objecto de uma detalhada descrição num trabalho de FERRÃO [90].

5.2 - APARELHOS UTILIZADOS E SUA CALIBRAÇÃO

As medições, para os diversos compostos, foram efectuadas em três fases distintas, usando dois microcalorímetros

CALVET de células gémeas e de altas temperaturas, comercializados pela Setaram, Lyon, França.

1ª Fase

O trabalho foi realizado na Universidade de Manchester, utilizando o primeiro calorímetro aí existente, em que a força electromotriz resultante (ver 5.1) era fornecida a um amplificador (Setaram Nanovoltemeter NV 724A) e a sua varição no tempo traçada num registador x-t (Rikadenki DBE-2). Este aparelho foi calibrado por outros investigadores com iodo e naftaleno e testado com ácido benzoico.

Mediram-se, nesta fase, as entalpias de sublimação padrão de catecol, 3,5-di*terc*butilcatecol e 2,3-dihidroxinaftaleno.

2ª Fase

O trabalho também foi realizado na Universidade de Manchester, utilizando um novo modelo de microcalorímetro CALVET, em que o calorímetro, propriamente dito, é idêntico no fundamental ao primeiro, possuindo contudo acessórios mais desenvolvidos no que respeita a automatização. A força electromotriz, gerada no calorímetro, é fornecida a um amplificador (Setaram Nanovoltemeter BN) que transmite o sinal amplificado a um integrador de dois canais com impressor acoplado (Setaram ITC), tornando-se a recolha de dados totalmente automática.

Neste aparelho ainda se usou o registador x-t (Rikadenki DBE-2) para obter apenas informações qualitativas do decorrer do processo. A calibração foi feita também por outros investigadores, da forma indicada anteriormente.

Mediram-se, nesta fase, as entalpias de sublimação

padrão de 3-metilcatecol, 4-metilcatecol, 1,2-dihidroxinaftaleno, 3-isopropilcatecol, 4-*terc*butilcatecol e 3-metil-6-isopropilcatecol. Foi também neste aparelho que se efectuaram as tentativas de medição de entalpias de sublimação para os complexos.

3ª Fase

O microcalorímetro original de Manchester foi transferido para o Porto, onde lhe foram acoplados um amplificador (Nanovoltemeter BN) e um integrador de dois canais, com impressor (Setaram ITC). Foi ainda acoplado um registador (Rikadenki DBE-2) e montado um sistema de alto vácuo para permitir utilizar a técnica [47] necessária para este tipo de trabalho, ficando-se deste modo com uma réplica de todo o sistema utilizado anteriormente em Manchester. Todavia, devido a uma avaria, surgida no transporte de Manchester para o Porto, não reparável pela idade do aparelho, o mesmo só se encontra operacional com uma sensibilidade limitada, não impeditiva deste tipo de trabalho, mas limitativa da versatilidade e aplicabilidade deste microcalorímetro de altas temperaturas.

O aparelho foi calibrado, para cada temperatura de trabalho, usando ácido benzóico como calibrante, de acordo com a recomendação de COX [133], na sua publicação da I.U.P.A.C.. O valor recomendado por COX, para a entalpia de sublimação do ácido benzoico, a 298,15K, é de 89,7 ± 0,5 kJ mol^{-1}, valor este baseado [134] em valores obtidos por diferentes autores usando métodos de medição diferentes (efusão de KNUDSEN, calorimetria isotérmica). Contudo, na literatura estão registados muitos outros valores para a entalpia de sublimação de ácido benzóico, a 298,15 K, que variam de 88 [135] a 94 [136] kJ mol^{-1}, conforme o autor e correspondente método de medição utilizado. Um dos problemas associados com este composto é a possível dimerização parcial das moléculas, na fase de vapor, cujo equilíbrio não

tem sido extensivamente estudado, havendo contudo a indicação de *de* KRUIF [135] de que o grau de dimerização do ácido benzóico no vapor em equilíbrio com o cristal, é inferior a 1%, a 298,15K. Todos estes argumentos motivando reservas ao uso do ácido benzóico, como substância padrão, em determinações de entalpias de sublimação, levaram SAKIYAMA [134] a fazer uma análise do efeito do equilíbrio (monómero + dímero na fase de vapor) na entalpia de sublimação. Como resultado, concluiu que no vapor saturado, a 298,15K, o grau de dissociação do dímero é superior a 0,997, e nesta base calculou os valores da entalpia de sublimação, a 298,15K, com obtenção de 100% ou 99,7% do monómero, respectivamente como 88,9 ± 0,3 kJ mol^{-1} ou 89,3 ± 0,3 kJ mol^{-1}. SAKIYAMA [134] considerou assim que, em princípio, o ácido benzóico não é uma substância teste conveniente para sublimação, a menos que seja possível fazer uma correcção adequada para o grau de dissociação.

Apesar destes argumentos pouco favoráveis à utilização do ácido benzóico, como calibrante, neste tipo de determinações, vários autores continuam a defendê-lo como tal, sendo de salientar trabalhos como os de MURRAY [137], COLOMINA [138] e, de certo modo, do próprio *de* KRUIF [139]. Note-se que o valor proposto por COX [133] em 1974 está parcialmente contido na gama de valores definida por SAKIYAMA [134], donde se conclui que o efeito de dimerização no estado gasoso é, neste caso, muito pequeno.

Os resultados obtidos na calibração, a diferentes temperaturas, do calorímetro CALVET para sublimação em vácuo, instalado no Porto, estão registados na Tabela 5.1, correspondendo a valores médios de todos os ensaios de calibração efectuados à respectiva temperatura.

Nesta fase do trabalho determinaram-se as entalpias de sublimação padrão dos seguintes compostos: 1,2,3-trihidroxibenzeno, 1,2,4-trihidroxibenzeno, 1,3,5-trihidroxibenzeno, 3-metoxicatecol e 4-nitrocatecol.

Tabela 5.1 - Constantes de calibração do microcalorímetro CALVET

T/K	k/mJ impulso^{-1}	Nº de ensaios
397	2,281	6
411	2,190	6
440	2,156	5
493	2,028	6

5.3 - MÉTODO DE CÁLCULO

Numa experiência típica, um tubo capilar muito fino e fechado numa das extremidades, contendo uma massa, m, da amostra X, à temperatura ambiente (≈25°C), é deixado cair na célula calorimétrica à temperatura T; em simultâneo, um tubo capilar vazio, tão idêntico quanto possível ao anterior, é deixado cair na célula de referência. A quantidade de energia posta em jogo nesta fase é a correspondente ao processo representado por:

$$X(c,\ 298{,}15K) \rightarrow X(c \text{ ou } l,\ T) \qquad (5.6)$$

Depois de se atingir o equilíbrio térmico, as células são ligadas a um sistema de vácuo, iniciando-se o processo de sublimação (ou vaporização),

$$X(c \text{ ou } l,\ T) \rightarrow X(g,\ T) \qquad (5.7)$$

cuja energia envolvida é a correspondente a $\Delta H_{sub,T}$ ou $\Delta H_{vap,T}$,

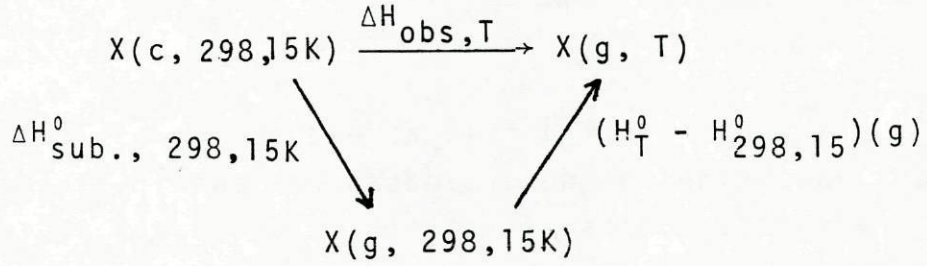
conforme T é inferior ou superior à temperatura do ponto de fusão da amostra.

Globalmente, os processos (5.6) e (5.7) podem ser traduzidos por:

$$X(c,\ 298{,}15\ K) \xrightarrow{\Delta H_{obs,T}} X(g,\ T) \qquad (5.8)$$

em qua a energia total posta em jogo corresponde ao valor $\Delta H_{obs,T}$, valor este calculado com base no valor da área delimitada pela curva do termograma obtido (Fase 1 referida em 5.2) ou pelo número de implusos registados pelo integrador (Fases 2 e 3 referidas em 5.2).

O processo descrito pode ser esquematizado num diagrama hipotético do tipo:



donde se torna evidente a forma de cálculo dos valores de ΔH^0_{sub} a 298,15K:

$$\Delta H^0_{sub,\ 298,15K} = \{H^0(g,T) - H^0(c,\ 298,15K)\} - \{H^0(g,T) - H^0(g,\ 298,15K)\} \qquad (5.9)$$

ou mais explicitamente

$$\Delta H^0_{sub,\ 285,15\ K} = \Delta H_{obs,T} - \{(H^0_T - H^0_{298,15T})(g)\} \qquad (5.10)$$

O cálculo do valor da entalpia de sublimação padrão, a 298,15K, fica pois condicionado pelo conhecimento do valor

da correcção $\{H^0(g,T) - H^0(g, 298,15K)\}$, para o composto em questão, no estado gasoso. As diversas correcções foram estimadas pelo método de grupos, baseando-se os valores em dados fornecidos por STULL e colaboradores [122]. A título de exemplo, indica-se a aplicação do método para algumas correcções

4-*terc*butilcatecol = {2(fenol) + *terc*butilbenzeno - 2(benzeno)}

trihidroxibenzeno = {3(fenol) - 2(benzeno)}

dihidroxinaftaleno = {naftaleno + 2(fenol) - 2(benzeno)}

5.4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nas tabelas 5.2 a 5.15 apresentam-se os resultados experimentais obtidos na determinação das entalpias de sublimação dos diversos compostos orgânicos, estudados neste trabalho. Não se apresentam resultados para o 1-naftol e 2-naftol, uma vez que os mesmos foram determinados em 1974 por COLOMINA [123], através de medições de pressão de vapor a diferentes temperaturas, usando o método de efusão de KNUDSEN.

Relativamente a todos os outros compostos, apenas se tem conhecimento da existência, na literatura, de dois valores para a entalpia de sublimação do catecol: 81,17 kJ mol^{-1} citado por ZWOLINSKI [121] e devido a MAGNUS [140], enquanto que FINCH [124] usa o valor de 81,5 ± 1,7 kJ mol^{-1}, atribuído a WOLF [141] e determinado há mais de meio século pelo método de torsão-efusão. Note-se que o valor determinado neste trabalho (86,3 ± 1,3 kJ mol^{-1}) é substancialmente diferente, sendo, no entanto, por razões comparativas aquele que será usado, muito embora (ver 5.1.1) as limitações de precisão e exactidão inerentes à técnica experimental usada.

Tabela 5.2 - Entalpia de sublimação de catecol

m/mg	T/K	$\Delta H_{obs,T}$/kJ mol^{-1}	(H_T-H_{298})/kJ mol^{-1}	$\Delta H^0_{subl,298}$/kJ mol^{-1}
2,206	376	97,5	11,2	86,3
2,365	376	99,7	11,2	88,5
2,400	376	95,8	11,2	84,6
2,761	376	97,3	11,2	86,1
2,200	376	97,2	11,2	86,0

$\Delta H^0_{sub} = 86,3 \pm 1,3$ kJ mol^{-1}

Tabela 5.3 - Entalpia de sublimação de 3-metilcatecol

m/mg	T/K	$\Delta H_{obs,T}$/kJ mol^{-1}	(H_T-H_{298})/kJ mol^{-1}	$\Delta H^0_{sub.,298}$/kJ mol^{-1}
5,752	387	110,8	14,8	96,0
8,326	387	102,9	14,8	88,1
7,280	387	111,0	14,8	96,2
5,444	387	113,2	14,8	98,4
7,583	387	108,0	14,8	93,2
8,037	387	100,3	14,8	85,5
9,703	387	110,7	14,8	95,9

$\Delta H^0_{sub} = 93,3 \pm 3,6$ kJ mol^{-1}

Tabela 5.4 - Entalpia de sublimação de 4-metilcatecol

m/mg	T/K	$\Delta H_{obs,T}$/kJ mol^{-1}	(H_T-H_{298})/kJ mol^{-1}	$\Delta H^0_{sub.,298}$/kJ mol^{-1}
5,946	387	110,5	14,8	95,7
4,999	387	110,8	14,8	96,0
6,286	387	108,5	14,8	93,7
6,095	387	110,1	14,8	95,3
5,769	387	108,4	14,8	93,6
5,912	387	109,4	14,8	94,6

ΔH^0_{sub} = 94,8 ± 0,8 kJ mol^{-1}

Tabela 5.5 - Entalpia de sublimação de 3-isopropilcatecol

m/mg	T/K	$\Delta H_{obs,T}$/kJ mol^{-1}	(H_T-H_{298})/kJ mol^{-1}	$\Delta H^0_{sub.,298}$/kJ mol^{-1}
3,110	354	108,4	12,4	96,0
2,544	354	114,6	12,4	102,2
2,562	354	106,7	12,4	94,3
2,366	354	111,1	12,4	98,7

ΔH^0_{sub} = 97,8 ± 3,4 kJ mol^{-1}

Tabela 5.6 - Entalpia de sublimação de 4-*terc*butilcatecol

m/mg	T/K	$\Delta H_{obs,T}$/kJ mol^{-1}	(H_T-H_{298})/kJ mol^{-1}	$\Delta H^0_{sub.,298}$/kJ mol^{-1}
1,913	354	118,9	13,7	105,2
1,973	354	110,0	13,7	96,3
2,112	354	113,4	13,7	99,7
2,753	354	114,6	13,7	100,9
2,375	354	110,7	13,7	97,0
2,614	354	110,5	13,7	96,8

ΔH^0_{sub} = 99,3 ± 2,8 kJ mol^{-1}

Tabela 5.7 - Entalpia de sublimação de 3-metil-6-isopropilcatecol

m/mg	T/K	$\Delta H_{obs,T}$/kJ mol^{-1}	(H_T-H_{298})/kJ mol^{-1}	$\Delta H^0_{sub.,298}$/kJ mol^{-1}
2,285	354	109,5	14,0	95,5
2,899	354	110,4	14,0	96,4
2,712	354	109,5	14,0	95,5
2,758	354	113,3	14,0	99,3

ΔH^0_{sub} = 96,7 ± 1,8 kJ mol^{-1}

Tabela 5.8 - Entalpia de sublimação de 3,5-di*terc*butilcatecol

m/mg	T/K	$\Delta H_{obs,T}$/kJ mol^{-1}	(H_T-H_{298})/kJ mol^{-1}	$\Delta H^0_{sub.,298}$/kJ mol^{-1}
2,049	374	126,9	27,6	99,3
2,169	374	128,2	27,6	100,6
2,191	374	127,4	27,6	99,8
2,186	374	128,0	27,6	100,4
2,157	374	127,9	27,6	100,3

$\Delta H^0_{sub} = 100,1 \pm 0,5$ kJ mol^{-1}

Tabela 5.9 - Entalpia de sublimação de 1,2,3-trihidroxibenzeno

m/mg	T/K	$\Delta H_{obs,T}$/kJ mol^{-1}	(H_T-H_{298})/kJ mol^{-1}	$\Delta H^0_{sub,298}$/kJ mol^{-1}
3,649	396	132,6	16,3	116,3
2,653	397	133,4	16,4	117,0
2,360	397	134,1	16,4	117,7
3,991	400	133,9	16,9	117,0
3,841	400	132,7	16,9	115,8

$\Delta H^0_{sub} = 116,8 \pm 0,6$ kJ mol^{-1}

Tabela 5.10 - Entalpia de sublimação de 1,2,4-trihidroxibenzeno

m/mg	T/K	$\Delta H_{obs,T}$/ kJ mol^{-1}	(H_T-H_{298})/kJ mol^{-1}	$\Delta H^0_{sub.,298}$/kJ mol^{-1}
1,939	411	139,5	19,2	120,3
2,375	411	137,1	19,2	117,9
2,105	411	140,9	19,2	121,7
2,103	411	139,1	19,2	119,9
1,450	411	138,3	19,2	119,1

$\Delta H^0_{sub} = 119,8 \pm 1,2$ kJ mol^{-1}

Tabela 5.11- Entalpia de sublimação de 1,3,5-trihidroxibenzeno

m/mg	T/K	$\Delta H_{obs,T}$/kJ mol^{-1}	(H_T-H_{298})/kJ mol^{-1}	$\Delta H^0_{sub.,298}$/kJ mol^{-1}
3,995	493	161,5	30,7	130,8
3,180	493	163,3	30,7	132,6
3,800	493	164,4	30,7	133,7
2,439	493	161,5	30,7	130,8
3,552	493	161,3	30,7	130,6
2,743	493	162,5	30,7	131,8

$\Delta H^0_{sub} = 131,7 \pm 1,0$ kJ mol^{-1}

Tabela 5.12 - Entalpia de sublimação de 3-metoxicatecol

m/mg	T/K	$\Delta H_{obs,T}$/kJ mol^{-1}	(H_T-H_{298})/kJ mol^{-1}	$\Delta H^0_{sub.,298}$/kJ mol^{-1}
4,058	400	111,1	18,7	92,4
4,400	400	109,3	18,7	90,6
3,095	400	111,2	18,7	92,5
2,475	400	109,7	18,7	91,0
3,000	400	110,9	18,7	92,2

$\Delta H^0_{sub} = 91,7 \pm 0,8$ kJ mol^{-1}

Tabela 5.13 - Entalpia de sublimação de 4-nitrocatecol

m/mg	T/K	$\Delta H_{obs,T}$/kJ mol^{-1}	(H_T-H_{298})/kJ mol^{-1}	$\Delta H^0_{sub.,298}$/kJ mol^{-1}
2,965	439	146,5	25,7	120,8
1,985	439	147,9	25,7	122,2
2,414	439	145,0	25,7	119,3
2,369	439	147,8	25,7	122,1

$\Delta H^0_{sub} = 121,1 \pm 1,4$ kJ mol^{-1}

Tabela 5.14 - Entalpia de sublimação de 1,2-dihidroxinaftaleno

m/mg	T/K	$\Delta H_{obs,T}$/kJ mol^{-1}	(H_T-H_{298})/kJ mol^{-1}	$\Delta H^0_{sub.,298}$/kJ mol^{-1}
3,457	429	137,0	27,8	109,2
4,479	429	137,9	27,8	110,1
3,548	429	135,9	27,8	108,1
4,004	429	137,7	27,8	109,9

ΔH^0_{sub} = 109,3 ± 1,8 kJ mol^{-1}

Tabela 5.15 - Entalpia de sublimação de 2,3-dihidroxinaftaleno

m/mg	T/K	$\Delta H_{obs,T}$/kJ mol^{-1}	(H_T-H_{298})/kJ mol^{-1}	$\Delta H^0_{sub.,298}$/kJ mol^{-1}
2,190	427	144,8	27,3	117,5
2,270	427	149,1	27,3	121,8
2,190	427	150,9	27,3	123,6
2,075	427	153,7	27,3	126,4
2,150	427	139,4	27,3	112,1
2,150	427	152,8	27,3	125,5

ΔH^0_{sub} = 121,1 ± 4,4 kJ mol^{-1}

CAPITULO 6

ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE ALGUNS COMPOSTOS AROMÁTICOS NO ESTADO GASOSO. TENTATIVA DE OBTENÇÃO DE ESQUEMAS DE CORRELAÇÃO

6.1 - PREVISÃO DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

6.1.1 - INTRODUÇÃO

A previsão de propriedades termodinâmicas pode fazer-se, em certos casos, através de métodos empíricos e de métodos semi-empíricos. Nos métodos empíricos, as propriedades termodinâmicas são previstas por expressões que se estabelecem com base em relações comprovadas pela experiência, sem qualquer base teórica que as suporte. Nos métodos semi-empíricos, fazem-se tentativas de relacionar os valores das propriedades termodinâmicas com a estrutura molecular. Considere-se, como exemplo, a entalpia de atomização de um composto: se for possível encontrar um esquema estabelecendo relações verdadeiras, reprodutíveis e transferíveis de uma estrutura molecular para outra, podem deduzir-se, com base nos valores de entalpias conhecidos experimentalmente para alguns compostos, os parâmetros de base do esquema, que aplicados a outros compostos permitirão estimar as suas entalpias de formação. No entanto, ao tentar relacionar os valores de propriedades termodinâmicas com a estrutura molecular a que se referem, surge a dúvida na forma como essas quantidades globais se distribuem por contribuições individuais associadas aos vários parâmetros de estrutura molecular. Assim, a entalpia de atomização pode ser descrita como:

$$\Delta H_{a,T} = \Sigma \text{ energias das ligações químicas} - \Sigma \text{ energias de instabilização} + \Sigma \text{ energias de estabilização} \qquad (6.1)$$

O valor de $\Delta H_{a,T}$ pode obter-se experimentalmente para um elevado número de compostos, ficando, no entanto, sem se conhecer a forma de distribuir esse valor pelos três somatórios da equação anterior, bem como de subdividi-lo pelos dife

rentes parâmetros associados às várias ligações. A forma de o conseguir tem sido tentada pelo desenvolvimento de diferentes métodos semi-empíricos com uma característica comum: as entalpias de formação dos compostos podem considerar-se, com uma certa aproximação, funções aditivas de contribuições de energias de ligação ou de grupos * constituintes das moléculas; a validade desta aproximação é variável de método para método, dependendo do "refinamento" do mesmo. Na literatura tais esquemas encontram-se largamente referenciados, podendo citar-se, a título de exemplo, trabalhos como os de COX e PILCHER [5], SKINNER [142], BENSON [143] e BASTOS [144].

6.1.2 - PERSPECTIVA DA SITUAÇÃO ACTUAL

Como se infere do ponto anterior, a utilização de esquemas de energias de ligação é essencial na previsão, por cálculo, de entalpias de formação dos compostos orgânicos, cujos valores experimentais não existem, embora sejam necessários para aplicação em áreas diversas. Torna-se, assim, necessário compilar um número suficiente de valores, com base nos quais se torne possível o cálculo da propriedade em causa para os compostos desejados. Estas compilações são fundamentalmente de dois tipos:

1 - valores das contribuições de grupo (ou ligação) para o cálculo das entalpias de formação, dentro das hipóteses de cada método e respectivas condições de validade;

2 - valores de entalpias de formação para um grande

---

* - "Grupo" define-se como qualquer conjunto de átomos, de alguma maneira ligados entre si.

número de compostos de diferentes classes estruturais.

É de notar que para a organização de uma compilação do tipo 1, além de outros dados, é necessária uma compilação do tipo 2.

Duas das grandes tentativas de obter compilações de valores de entalpias de formação foram feitas por COX e PILCHER [5] e por PEDLEY [65], que compilaram dados para cerca de 4000 compostos orgânicos, muito embora o número conhecido destes ultrapasse vários milhões!... Daqui se evidencia ser indispensável fazer estimativas para um grande número de outros compostos.

Outra questão que se põe na compilação deste tipo de dados é a forma como devem ser apresentados. A decisão, neste caso, depende da preferência pessoal, sendo no presente trabalho, à semelhança de muitos outros, tomada a opção de tabelas com contribuições de grupos para entalpias de formação de moléculas, no estado gasoso. Na realidade, está bem estabelecido que a correlação de valores de entalpias de formação com características estruturais é melhor conseguida no estado de gás-ideal, uma vez que os efeitos intramoleculares são observáveis sem serem perturbados pelos efeitos intermoleculares; a variação de entalpias pode, deste modo, ser usada como uma medida da energia de ligação e da estabilidade termodinâmica.

Actualmente, existem esquemas permitindo estimativas aceitáveis e, nalguns casos, mesmo boas de entalpias de formação de compostos alifáticos e alicíclicos [5], mas para compostos aromáticos tais esquemas não são, de uma maneira geral, aplicáveis por não se saber como utilizar o princípio de "transferibilidade" de contribuições de entalpias de ligação. A dúvida centra-se, principalmente, na apreciável deslocalização da energia dos electrões π, num anel aromático, e na corres-

pondente perturbação quando o anel contém substituintes, em particular se daí resulta uma certa conjugação com a estrutura aromática.

A quantidade e qualidade de dados termoquímicos necessários ao desenvolvimento de métodos de estimativa satisfatórios, para compostos aromáticos, são bastante deficientes. COX[145], num relatório do N.P.L., examina os dados termoquímicos de compostos contendo um único anel benzénico substituido, com o objectivo de desenvolver um princípio de transferibilidade de contribuições de entalpias de ligação, aplicável à estimativa de entalpias de formação de compostos deste tipo, para os quais a referida propriedade não é conhecida. Este princípio requer, assim, que a contribuição de entalpia dos electrões π deslocalizados, num composto mono-substituído do tipo C_6H_5X, deve permanecer constante após outras posteriores substituições no anel, embora seja desconhecida a grandeza absoluta desta contribuição de entalpia. Seguir-se-á uma descrição pormenorizada deste método, para posterior enquadramento das estimativas efectuadas neste trabalho, e consequente comparação com os resultados obtidos experimentalmente.

6.1.3 - ANÁLISE DE DADOS TERMOQUÍMICOS PARA BENZENOS SUBSTITUIDOS.

O modelo aqui indicado deve-se a COX[145] e é, em princípio, aplicável a qualquer derivado benzénico di-, tri-, tetra-, penta- on hexa-substituído, para o qual existam valores de $\Delta H_f^o(g)$ para cada derivado benzénico mono-substituido relevante. A validade do esquema de COX foi testada com todos os compostos para os quais existiam valores experimentais.

A aproximação mais simples considera o incremento no valor de $\Delta H_f^o(g)$ entre um derivado benzénico monc-substituído e o benzeno em si mesmo. Se o princípio de transferibilidade das

contribuições de entalpia de ligação se aplicar, então o valor de $\Delta H_f^o(g)$ para um composto genérico $C_6H_{6-a-b...}X_aY_b...$ será dado por:

$$\Delta H_f^o(C_6H_{6-a-b...}X_aY_b...,g) = a\,\Delta H_f^o(C_6H_5X,g) + b\Delta H_f^o(C_6H_5Y,g) + \\ + ... - (a+b+...-1)\,\Delta H_f^o(C_6H_6,g) \qquad (6.2)$$

6.1.3.1 - Aplicabilidade do "modelo simples"

Da aplicação do modelo simples, anteriormente descrito, aos 137 derivados benzênicos de que existiam valores experimentais, COX[145] concluiu:

1 - O modelo pode ser aplicado a derivados benzênicos di- e tr-substituídos com razoável sucesso; a sua aplicabilidade a derivados benzênicos tetra-substituidos produz resultados mais fracos, enquanto que os resultados obtidos com derivados penta- e hexa-substituidos são na grande maioria dos casos, muito fracos.

2 - Para os compostos di-substituídos estudados, os desvios positivos calculados, correspondem a instabilização termoquímica, enquanto os desvios negativos correspondem a estabilização termoquímica. No caso dos derivados benzênicos estudados, com mais substituintes, os desvios positivos foram em muito maior número que os desvios negativos.

3 - Desvios superiores a 10 kJ mol^{-1} (máximo limite aceitável num esquema de previsão) são em baixo número para benzenos di-substituidos, mas a sua percentagem aumenta com o número de substituin-

tes introduzidos no anel benzénico.

No seu trabalho, COX[145] discute ainda os desvios obtidos com alguns dos compostos com que testou o modelo, o que só lhe permite estabelecer conclusões limitadas, devido ao baixo número de compostos, para os quais existem valores experimentais disponíveis, e, dentro destes, de qualidade.

6.1.3.2 - Refinamento do modelo

A falta de aplicabilidade do modelo nos casos mais complicados evidencia a necessidade de melhorar o modelo, sendo para isso deficiente a quantidade e qualidade dos dados disponíveis. Assim, seria de supor que um melhoramento do esquema deveria ter em consideração efeitos estereoquímicos e efeitos electrónicos, uma vez que estes podem manifestar-se quer entre os próprios substituintes, quer entre os substituintes e o anel benzénico. Os valores existentes para compostos com substituintes isopropilo e *terc*butilo (em que a presença de interacções estereoquímicas seria de esperar) são muito limitados, pelo que o estudo sistemático deste efeito está, para já, inviabilizado. Um estudo sistemático de efeitos electrónicos não é também possível, mesmo em termos do "efeito indutivo" e do "efeito de ressonância-polar", devido à não existência de dados em número suficiente. Por estes motivos, COX tentou, apenas, um ajustamento empírico do modelo simples para permitir justificar a instabilização notada em muitos derivados benzénicos orto-substituídos; será de notar que o método de ajustamento considera substituintes alquilo e substituintes polares, pelo que a correcção proposta é devida a mais que um efeito. Assim, conclui-se que ao valor $\Delta H^{o}_{f}(g)$ deduzido da equação (6.2) devem adicionar-se os seguintes termos:

1 - $+4\ kJ\ mol^{-1}$ para qualquer par de substituintes orto, excepto nos casos de X e Y serem CH_3, ou X ser OH e Y ser COOH, em que não é necessário ter

mo correctivo;

2 - + 4 kJ mol^{-1}, além da correcção 1, para todo o conjunto de três substituintes nas posições 1,2,3.

A aplicação destas correcções conduziu a um melhor acordo entre os valores calculados e experimentais, na maioria dos casos.

6.2 - DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO NO ESTADO GASOSO

As entalpias de formação dos compostos no estado gasoso, $\Delta H^o_f(g)$, foram calculadas a partir das entalpias de formação dos compostos na fase condensada, e das entalpias de sublimação:

$$\text{composto (c)} \xrightarrow{\Delta H^o_{sub.}} \text{composto (g)}$$

por

$$\Delta H^o_f(\text{composto, g}) = \Delta H^o_f(\text{composto, c}) + \Delta H^o_{sub.}$$

Os valores obtidos para os diferentes compostos apresentam-se na tabela 6.1. Os valores de $\Delta H^o_f(c)$ são os anteriormente registados na tabela 4.19 (capítulo 4) e os valores de ΔH^o_{sub} são os obtidos das tabelas 5.2 a 5.15 (capítulo 5).

6.3 - DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS

Tentar-se-á, de seguida, analisar e interpretar os

Tabela 6.1 - Entalpias de formação no estado gasoso, a 298,15K e 101,325kPa

COMPOSTO	$\Delta H_f^0(c)$/kJ mol^{-1}	ΔH_{sub}^0/kJ mol^{-1}	$\Delta H_f^0(g)$/kJ mol^{-1}
Cat	- 354,1±1,1	86,3±1,3	- 267,8±1,7
3MeCat	- 392,5±1,1	93,3±3,6	- 299,2±3,8
4MeCat	- 393,3±1,2	94,8±0,8	- 298,5±1,4
3^{i}PrCat	- 447,8±1,6	97,8±3,4	- 350,0±3,8
4^{t}BuCat	- 474,0±1,6	99,3±2,8	- 374,7±3,2
3Me6^{i}PrCat	- 475,7±1,6	96,7±1,8	- 379,0±2,4
3,5D^{t}BuCat	- 570,6±2,6	100,1±0,5	- 470,5±2,6
1,2,3THB	- 551,0±0,9	116,8±0,6	- 434,1±1,1
1,2,4THB	- 563,6±1,1	119,8±1,2	- 443,8±1,6
1,3,5THB	- 584,4±1,1	131,7±1,0	- 452,7±1,5
3MeOCat	- 510,0±1,2	91,7±0,8	- 418,3±1,4
4NO_2Cat	- 410,9±1,1	121,1±1,4	- 289,8±1,8
1HNaf	- 122,4±1,5	91,2±0,4*	- 31,2±1,6
2HNaf	- 124,5±1,6	94,2±0,5*	- 30,3±1,7
1,2DHNaf	- 309,9±1,9	109,4±0,8	- 200,5±2,1
2,3DHNaf	- 302,4±1,7	121,1±4,4	- 181,3±4,7

* Valores retirados da referência [123]

resultados obtidos, em termos de eventuais relações com a estrutura dos respectivos compostos. Para isso, agrupam-se os compostos em três conjuntos, de acordo com as suas semelhanças estruturais.

Para cada composto, calcula-se um parâmetro Δ, definido como a diferença entre os valores experimental e estimado (calculado), ou seja:

$$\Delta = (\Delta H_f^o)_{exp.} - (\Delta H_f^o)_{est.}$$

a que se associa a respectiva incerteza, δ.

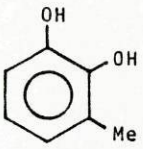
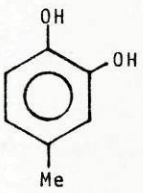
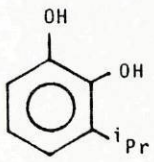
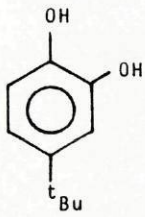
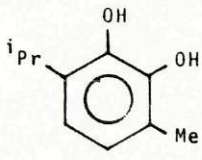
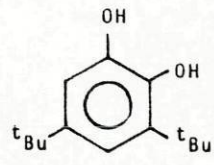
Os valores de Δ podem ser tomados como uma medida do sucesso de aplicabilidade do modelo de estimativa. Assim, de acordo com COX [145], é razoável considerar $|\Delta| > 2\delta$ como um desvio significativo ao modelo simples. Por outro lado, $|\Delta| < 2\delta$ corresponde a uma aplicação do modelo com sucesso, embora se tenha de ter em consideração que, em alguns casos, o valor de δ é tão grande que existe a possibilidade de algumas simplificações importantes, introduzidas no modelo, estarem a ser encobertas pela incerteza experimental.

6.3.1 - CATECOL E SEUS DERIVADOS ALQUILSUBSTITUIDOS

Na tabela 6.2 comparam-se os valores experimentais com os valores estimados das entalpias de formação padrão molares dos diversos catecois alquilsubstituidos, no estado gasoso. As estimativas foram baseadas na aplicação, ao valor de $\Delta H_f^o(g)$ do catecol, dos seguintes incrementos para os grupos:

metilo	$-32,7 \pm 0,6$ kJ mol^{-1}
isopropilo	$-78,9 \pm 1,2$ kJ mol^{-1}
*terc*butilo	$-105,5 \pm 1,4$ kJ mol^{-1}

Tabela 6.2 - Valores experimentais e estimados de entalpias de formação, a 298,15K

COMPOSTO	ΔH_f^o (g) / kJ mol^{-1}		Δ (exp. - est.) / kJ mol^{-1}
	EXPERIMENTAL	ESTIMADO	
	- 299,2 ± 3,8	- 300,5 ± 1,8	1,3 ± 4,2
	- 298,5 ± 1,4	- 300,5 ± 1,8	2,0 ± 2,3
	- 350,0 ± 3,8	- 346,7 ± 2,1	- 3,3 ± 4,3
	- 374,7 ± 3,2	- 373,3 ± 2,2	- 1,4 ± 3,9
	- 379,0 ± 2,4	- 379,4 ± 2,2	0,4 ± 3,3
	- 470,5 ± 2,6	- 478,8 ± 2,6	8,3 ± 3,7

Estes incrementos correspondem à substituição dos referidos grupos no anel benzênico e foram obtidos com base nos valores das entalpias de formação dos seguintes compostos, na fase gasosa [5]:

$$\Delta H_f^o(C_6H_6,g) = 82,9\pm0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^o(C_6H_5CH_3,g) = 50,2\pm0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^o[C_6H_5CH(CH_3)_2,g] = 4,0\pm1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^o[C_6H_5C(CH_3)_3,g] = -22,6\pm1,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A análise dos desvios Δ, registados na tabela 6.2, permite concluir que, no caso dos derivados alquilsubstituidos do catecol aqui estudados, os valores estimados por transferência de contribuições energéticas de grupos, de derivados do benzeno para derivados do catecol, parecem estar em bom acordo (3,5- di*terc*butilcatecol é possívelmente uma excepção) com os resultados obtidos experimentalmente. A discrepância observada com o 3,5- di*terc*butilcatecol sugere a existência de impedimento estereoquímico entre o grupo hidroxilo (posição 2) e o volumoso grupo *terc*butilo adjacente (posição 3).

Este método de grupos, réplica do modelo simples de COX, descrito em 6.1.3.1, parece ser um modo razoável de previsão de entalpias de formação, no estado gasoso, de derivados alquilsubstituidos do catecol, mas, como COX [145] notou, o método não dá previsões aceitáveis para grupos substituintes não alquilo. Na realidade, atente-se no valor que resultaria, aplicando este modelo à estimativa de entalpia de formação do catecol gasoso. Tomando $\Delta H_f^o(C_6H_5OH,9) = -96,3 \pm 0,8$ kJ mol^{-1} [5], o incremento para substituição de um grupo hidróxilo no benzeno é $-179,2\pm0,9$ kJ mol^{-1}, pelo que, utilizando o método de grupos, o valor estimado para a entalpia de for

mação padrão do catecol gasoso seria - 275,5 ± 1,2 kJ mol^{-1}, o que difere Δ = 7,7 ± 2,1 kJ mol^{-1} do valor experimental (ver tabela 6.1).

6.3.2 - TRIHIDROXIBENZENOS, 3-METOXICATECOL E 4-NITROCATECOL

Os valores das entalpias de formação padrão molares destes compostos (quatro dos quais podem considerar-se derivados do catecol), no estado gasoso, determinados experimentalmente, são comparados, na tabela 6.3, com os correspondentes valores estimados; nesta estimativa usou-se um incremento constante da entalpia de formação, para a substituição da cada grupo, independentemente da sua posição no anel benzénico, utilizando-se ainda, seguidamente, termos correctivos para substituintes vizinhos (refinamento do modelo de COX referido em 6.1.3.2).

Para efectuar as estimativas utilizaram-se os seguintes valores de entalpias de formação, no estado gasoso:

$$\Delta H^{o}_{f}(C_6H_6,g) = 82,9 \pm 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$ [5]

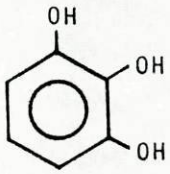
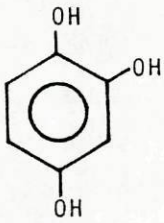
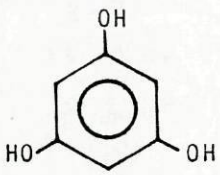
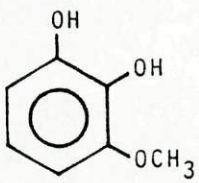
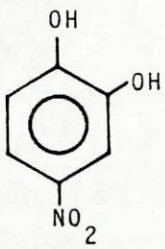
$$\Delta H^{o}_{f}(C_6H_5OH,g) = -\ 96,3 \pm 0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$ [5]

$$\Delta H^{o}_{f}(C_6H_5OCH_3,g) = -\ 68,0 \pm 1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$ [146]

$$\Delta H^{o}_{f}(C_6H_5NO_2,g) = 67,6 \pm 1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$ [65,147]

Reafirmando a ideia, atrás exposta, do grande interesse da existência de um esquema simples para previsão de valores de $\Delta H^{o}_{f}(g)$ para benzenos substituidos, constata-se neste caso que o sucesso de um simples esquema de aditividade é reduzido, na medida em que implicando um efeito de energia de conjugação, do substituinte com os electrões π do anel benzénico,

Tabela 6.3 - Valores experimentais e estimados de entalpias de formação, a 298,15K

COMPOSTO	ΔH_f^o (g) / kJ mol^{-1}		Δ (exp. - est.) / kJ mol^{-1}
	EXPERIMENTAL	ESTIMADO	
	- 434,1 ± 1,1	- 454,7 + 12 = = - 442,7 ± 2,6	8,6 ± 2,8
	- 443,8 ± 1,6	- 454,7 + 4 = = - 450,7 ± 2,6	6,9 ± 3,1
	- 452,7 ± 1,5	- 454,7 ± 2,6	2,0 ± 3,0
	- 418,3 ± 1,4	- 426,4 + 12 = = - 414,4 ± 2,2	- 3,9 ± 2,6
	- 289,8 ± 1,8	- 290,8 + 4 = = - 268,8 ± 2,1	- 3,0 ± 2,8

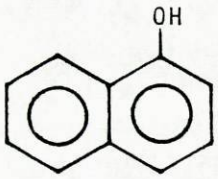
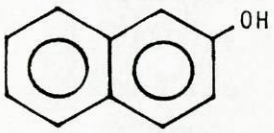
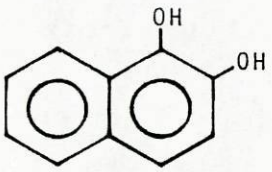
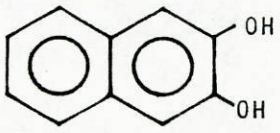
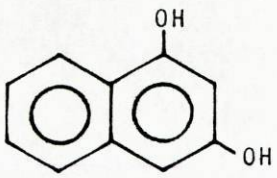
constante e independente do número e posições relativas dos substituintes, tal não se verifica. Contudo, a adição de um termo correctivo, +4 kJ mol^{-1}, por cada par de substituintes em posição orto, e uma correcção adicional, + 4 kJ mol^{-1}, por cada conjunto de substituintes em três posições adjacentes, melhora as estimativas, originando desvios Δ(exp. - est.) menores do que 10 kJ mol^{-1}, o que dá suporte ao esquema de COX.

A discussão previamente apresentada para derivados alquilsubstituídos do catecol (ver 6.3.1) mostrou que o incremento na entalpia, para substituição de um grupo alquilo no catecol, era aproximadamente o mesmo que o incremento para a correspondente substituição no benzeno, excepto para o volumoso grupo *terc* butilo, quando adjacente a um grupo OH. Isto parece sugerir que a interacção orto entre OH e um grupo alquilo é zero e não há interacção para grupos OH em posição 1,2 conjuntamente com um grupo alquilo na posição 3. Por outro lado, parece poder concluir-se também que, com o aparecimento futuro de novos valores termoquímicos, de boa qualidade, somente serão precisas pequenas correcções ao modelo COX para tornar mais extensa a sua gama de aplicabilidade.

6.3.3 - HIDROXINAFTALENOS

Na tabela 6.4 registam-se os valores das entalpias de formação padrão, no estado gasoso, para alguns derivados hidroxilados do naftaleno. Os valores experimentais registados são provenientes de determinações descritas nesta dissertação (ver tabela 6.1) ou, como é o caso de 1,3 - dihidroxinaftaleno, de determinações efectuadas ao abrigo de um projecto em colaboração com a Universidade de Manchester [148], que não são aqui descritas em detalhe por não serem trabalho totalmente executado pelo autor. O número de compostos, derivados do naftaleno, para os quais existem, na literatura, valores de ental-

Tabela 6.4 - Valores experimentais e estimados de entalpias de formação, a 298,15K

COMPOSTO	ΔH_f^o (g) / kJ mol^{-1}		Δ (exp. - est.) / kJ mol^{-1}
	EXPERIMENTAL	ESTIMADO	
	- 31,2 ± 1,6	- 28,4 ± 1,4	- 2,8 ± 2,1
	- 30,3 ± 1,7	- 28,4 ± 1,4	- 1,9 ± 2,2
	- 200,5 ± 2,1	- 199,9 ± 2,0	- 0,6 ± 2,9
	- 181,3 ± 4,7	- 199,9 ± 2,0	+ 18,6 ± 5,1
	- 211,2 ± 1,9 *	- 206,8 ± 2,4	- 4,4 ± 3,1

* - Ref.[148]

pias de formação, é ainda muito mais restrito do que o número de compostos derivados do benzeno; tal facto, torna ainda inviável o desenvolvimento de qualquer esquema de previsão, do tipo proposto por COX, para os derivados benzênicos. Contudo, é possível ensaiar algumas tentativas de previsão, ou correlação, de valores com o objectivo de interpretar os resultados obtidos.

Assim, se as entalpias de formação padrão dos compostos, referidos na tabela 6.4, fossem estimadas na base mais simples de uma total validade de transferência de contribuições de entalpias de ligação, obter-se-iam os valores registados na coluna de estimativas da referida tabela. Tais valores são calculados adicionando algebricamente ao valor da entalpia de formação do naftaleno, $\Delta H_f^o(C_{10}H_8,g) = 150,8 \pm 1,0$ kJ mol^{-1} [5], os incrementos para a introdução dos substituintes; por sua vez, estes últimos correspondem às diferenças entre as entalpias de formação padrão, no estado gasoso, do correspondente derivado benzênico, (com os substituintes nas mesmas posições relativas), e do benzeno.

$$\Delta H_f^o(C_6H_5OH,g) = -96,3 \pm 0,8 \text{ kJ mol}^{-1}\ [5]$$

$$\Delta H_f^o(\text{Cat}, g) = -267,8 \pm 1,7 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (este trabalho)}$$

$$\Delta H_f^o|1,3-C_6H_4(OH)_2,g| = -274,4 \pm 2,1 \text{ kJ mol}^{-1}\ [65]$$

$$\Delta H_f^o(C_6H_6,g) = 82,9 \pm 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}\ [5]$$

Como se verifica pelos valores Δ, a concordância é razoavelmente aceitável, com excepção do valor calculado para o 2,3 - dihidroxinaftaleno que, neste modelo, é igual ao valor calculado para o 1,2 - hidroxinaftaleno. Da tabela 6.4 verifica-se, ainda, que os valores experimentais obtidos para aqueles dois compostos são substancialmente diferentes (cerca de

20 kJ mol^{-1}), com um valor mais negativo para o 1,2 - dihidroxi naftaleno, o que parece confirmar a maior estabilidade do isómero 1,2, atribuível à possibilidade de conjugação dos dois átomos de oxigénio com o sistema de electrões π do anel benzénico, sem destruir a ressonância do outro anel, o que não é possível no caso do isómero 2,3.

6.3.4 - TENTATIVAS DE CORRELAÇÃO DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE ISÓMEROS

O esquema 6.1 resume a variação das entalpias de formação padrão, no estado gasoso, de isómeros de derivados mono e di-hidroxilados do benzeno e do naftaleno, para os quais são conhecidos os valores das respectivas entalpias de formação padrão; além dos valores determinados nesta dissertação, usaram-se ainda os seguintes valores da literatura:

$$\Delta H_f^o(C_6H_6,g) = 82,9\pm0,5 \text{ kJ mol}^{-1}\ ^{5}$$

$$\Delta H_f^o(C_6H_5OH,g) = -\ 96,3\pm0,8 \text{ kJ mol}^{-1}\ ^{5}$$

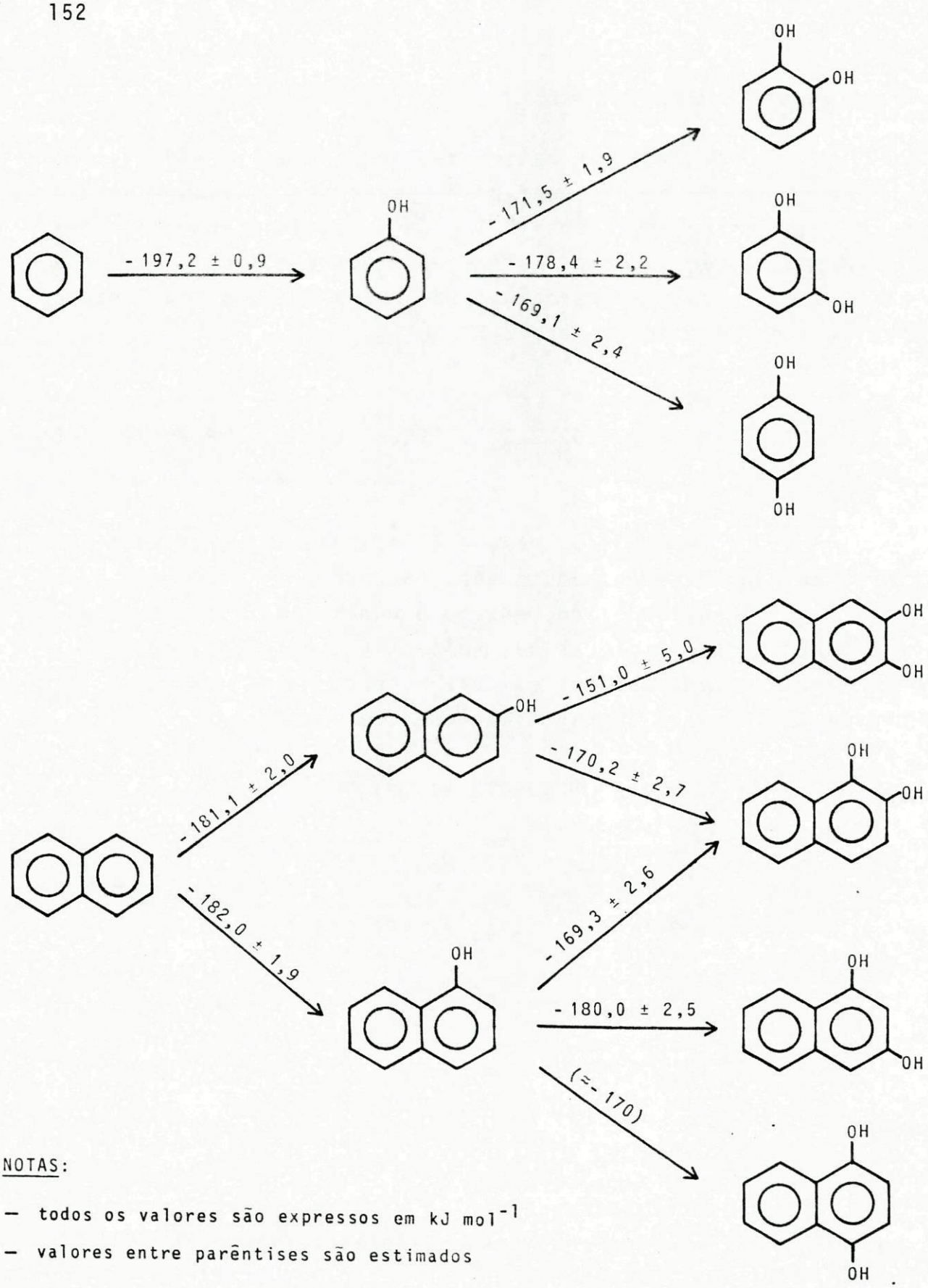
$$\Delta H_f^o[1,3 - C_6H_4(OH)_2,g] = -\ 274,7\pm2,1 \text{ kJ mol}^{-1}\ ^{65}$$

$$\Delta H_f^o[1,4 - C_6H_4(OH)_2,g] = -\ 265,4\pm2,3 \text{ kJ mol}^{-1}\ ^{65}$$

$$\Delta H_f^o(C_{10}H_8,g) = 150,8\pm1,0 \text{ kJ mol}^{-1}\ ^{5}$$

$$\Delta H_f^o[1,3 - C_{10}H_6(OH)_2,g] = -\ 211,2\pm1,9 \text{ kJ mol}^{-1}\ ^{148}$$

Como se pode concluir do esquema, existe uma boa concordância entre a variação das entalpias de formação dos diferentes derivados benzénicos e a variação das entalpias de formação dos respectivos derivados naftalénicos. A única discre-



NOTAS:

- todos os valores são expressos em kJ mol^{-1}
- valores entre parêntises são estimados

ESQUEMA 6.1

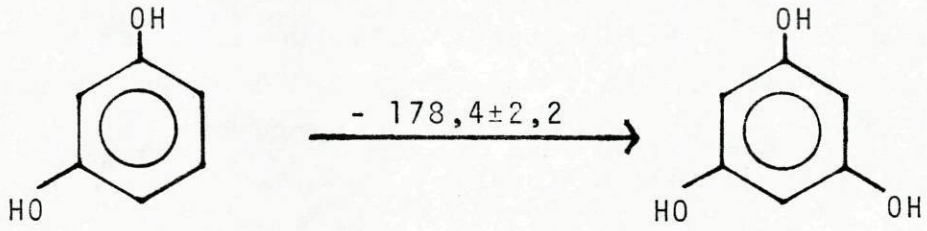
pância verificada no esquema relaciona-se com a obtenção do 2,3 - dihidroxinaftaleno, a partir do 2 - hidroxinaftaleno, a qual se tentou justificar pela razão já apontada em 6.3.3.

Este esquema permite prever que, a entalpia de formação padrão do 1,4 - dihidroxinaftaleno gasoso deve ser da ordem dos -201 kJ mol^{-1}, considerando que o incremento na entalpia de formação deste composto, (a partir do 1 - hidroxinaftaleno), é cerca de -170 kJ mol^{-1} (valor estimado indicado dentro de um parêntises, no esquema 6.1). A eventual verificação deste resultado é aguardada para suporte deste esquema. Tentativas para a determinação experimental deste valor têm sido efectuadas de acordo com a referência [148]; porém, dificuldades na purificação e manuseamento do composto não permitiram, ainda, a conclusão das experiências.

O resultado estimado parece, no entanto, bastante razoável, uma vez que se se usar o único valor de literatura, para a entalpia de formação de 1,4 - dihidroxinaftaleno cristalino ($\Delta H_f^o(c)$ = -305,4 kJ mol^{-1} [122]), conjuntamente com o valor de 105 kJ mol^{-1}, estimado para a entalpia de sublimação, obtém-se, como estimativa, $\Delta H_f^o(g)$ = -200 kJ mol^{-1}. Este valor é contudo dependente do valor, da literatura, da entalpia de formação do cristal (a análise do trabalho original [149] sugere a repetição das medições) e do valor estimado para a entalpia de sublimação, que foi baseado nos valores obtidos para 1,2 - e 2,3 - dihidroxinaftaleno (ver tabela 6.1 deste trabalho).

A previsão de entalpias de formação padrão de diferentes isómeros do trihidroxibenzeno, com base nos incrementos de entalpia verificados na formação de diferentes isómeros di-substituidos, a partir do fenol, é difícil, dado que a introdução de um grupo OH num anel, que já contém dois outros grupos OH, não gera um tipo único de incremento, pela posição relativa dos três substituintes OH. Constitui excepção o caso de os grupos OH ocuparem posições alternadas no anel benzénico

(1,3,5 - trihidroxibenzeno), podendo, neste caso, a correspondente entalpia de formação ser prevista a partir da entalpia de formação de 1,3-dihidroxibenzeno (-274,7±2,1 kJ mol^{-1}) e do incremento para a introdução de um grupo OH na posição meta (-178,4±2,2 kJ mol^{-1}). Tal justifica-se por o grupo OH na posição 5 ocupar uma posição meta, quer em relação ao substituinte na posição 1, quer ao substituinte na posição 3:



Assim, o valor estimado é de $\Delta H_f^o(g)$ = -453,1±3,0 kJ mol^{-1}, que está em excelente acordo com o valor experimental -452,7± ±1,5 kJ mol^{-1}.

CAPITULO 7

CALORIMETRIA DE SOLUÇÃO-REACÇÃO

7.1 - INTRODUÇÃO

As variações de entalpia que acompanham uma reacção química são facilmente calculáveis a partir de dados de entalpias de formação, desde que estes sejam conhecidos para todas as substâncias participantes no processo. Tal não é a situação que sempre se depara, constatando-se até que, na falta de um só valor, a necessidade de o determinar, por um método directo, pode exigir um trabalho muitas vezes demorado, nem sempre fácil ou mesmo impossível em alguns casos. O recurso à calorimetria de solução-reacção pode solucionar, por vezes, tais problemas: um calorímetro de solução-reacção, não podendo ser usado na determinação directa de uma entalpia de formação, permite, muitas vezes, obter valores que possibilitam o respectivo cálculo.

A entalpia de uma dada reacção pode ser determinada medindo, sucessivamente, as entalpias de solução de cada um dos reagentes num dado solvente calorimétrico, assim como dos respectivos produtos em igual quantidade do mesmo solvente; neste procedimento é necessário utilizar quantidades estequiométricas de reagentes e de produtos de reacção, de tal forma que as soluções, provenientes da dissolução dos reagentes e dos produtos, tenham a mesma composição. Os problemas de análise de produtos finais são muito diminuídos por este método, pois se, por exemplo, um sólido se dissolve completamente num dado solvente calorimétrico, com boa agitação assegura-se a homogeneidade dos produtos finais. É neste facto que se tem baseado a utilização da calorimetria de solução, como processo preferencial de determinar entalpias de formação de alguns compostos inorgânicos ou organometálicos de metais de transição.

A título de exemplo e por estar de certo modo relacionado com o tipo de compostos aqui estudados, é de referir

a utilização da calorimetria de solução por HULL e colaboradores [150, 151] na determinação de entalpias de hidrólise ácida e de reacção em solução aquosa, respectivamente, de $[Mg(C_5H_5)_2]$ e $[Tl(C_5H_5)]$, com determinação das correspondentes entalpias de formação dos compostos. Está também provado que a hidrólise oxidativa pode ser um método útil no estudo de compostos organometálicos, cujo estado de oxidação do metal seja baixo: SKINNER e colaboradores [152] verificaram que $[W_2(NMe_2)_6]$ e $[Mo_2(NMe_2)_6]$ hidrolisam em água originando um precipitado, que se oxida em presença de um oxidante ($K_2Cr_2O_7$ em H_2SO_4), originando H_2WO_4 e H_2MoO_4; PILCHER e colaboradores [50] determinaram entalpias de formação dos derivados $[Mo_2(O_2CM_e)_4]$ e $[Cr_2(O_2CMe)_4]$, usando $FeCl_3$, em solução ácida, como agente oxidante em hidrólises oxidativas dos respectivos complexos.

A calorimetria de solução pode ainda ser útil na determinação de outros tipos de entalpias de reacção de compostos organometálicos. Assim, por exemplo, recentemente, SIMÕES [153] determinou entalpias de redistribuição como, por exemplo

$$[MoCp_2H_2](c) + 2CCl_4(l) \rightarrow [MoCp_2Cl_2](c) + 2CHCl_3(sol.),$$

calculando a entalpia de formação de $[MoCp_2H_2](c)$, e por um procedimento análogo, a entalpia de formação de $[WCp_2H_2](c)$. SIMÕES [154, 155] determinou também as entalpias de halogenação de $[MoCp_2H_2]$ e $[WCp_2H_2]$ com iodo e bromo e calculou as correspondentes entalpias de formação de $[MCp_2X_2]$, sendo M = Mo, W e X = Br, I. SALEMA [55] estudou sob o ponto de vista termoquímico, um grande número de derivados bis-ciclopentadienilo de titânio, contendo a ligação titânio-oxigénio.

7.2 - MONTAGEM, CALIBRAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE UM CALORÍMETRO DE SOLUÇÃO-REACÇÃO

Um calorímetro de solução-reacção para substâncias sensíveis e/ou corrosivas foi construído no Porto, podendo o sistema calorimétrico global ser considerado como um conjunto de réplicas parciais de modelos anteriormente construídos noutros laboratórios: Universidade de Manchester [46], Instituto Superior Técnico (Lisboa) [52] e Universidade de Surrey [156]. As razões da sua construção já foram apontadas no capítulo 1, pelo que apenas se faz uma descrição deste aparelho em linhas muito gerais, já que as condições de construção e funcionamento de calorímetros de solução-reacção estão amplamente descritas na literatura. Como fontes de informação específica deste tipo de calorimetria, com relevo para aspectos experimentais, são de referir, pelo seu interesse, trabalhos como os de SKINNER, STURTEVANT e SUNNER [157] e os de SUNNER e WADSÖ [158, 159].

7.2.1 - DESCRIÇÃO DO APARELHO

O vaso reaccional (fig. 7.1) é uma réplica do modelo existente em Lisboa, descrito pormenorizadamente por SIMÕES [52], consistindo essencialmente de um vaso Dewar de vidro (capacidade de 150cm^3), A, e respectiva tampa, B, em latão, na qual estão colocados os seguintes acessórios de vidro: um quebra-ampolas, C, um suporte de ampolas, D, um agitador de pás, E, de altura variável e dois tubos de vidro, F e G, para alojarem, respectivamente, a "probe" de um termómetro de quartzo e uma resistência para aquecimento interno do calorímetro.

A transmissão do movimento de rotação ao agitador, no interior do vaso, é feita através de uma das extremidades, H, de um cabo de aço flexível ligado a um motor síncrono SPN

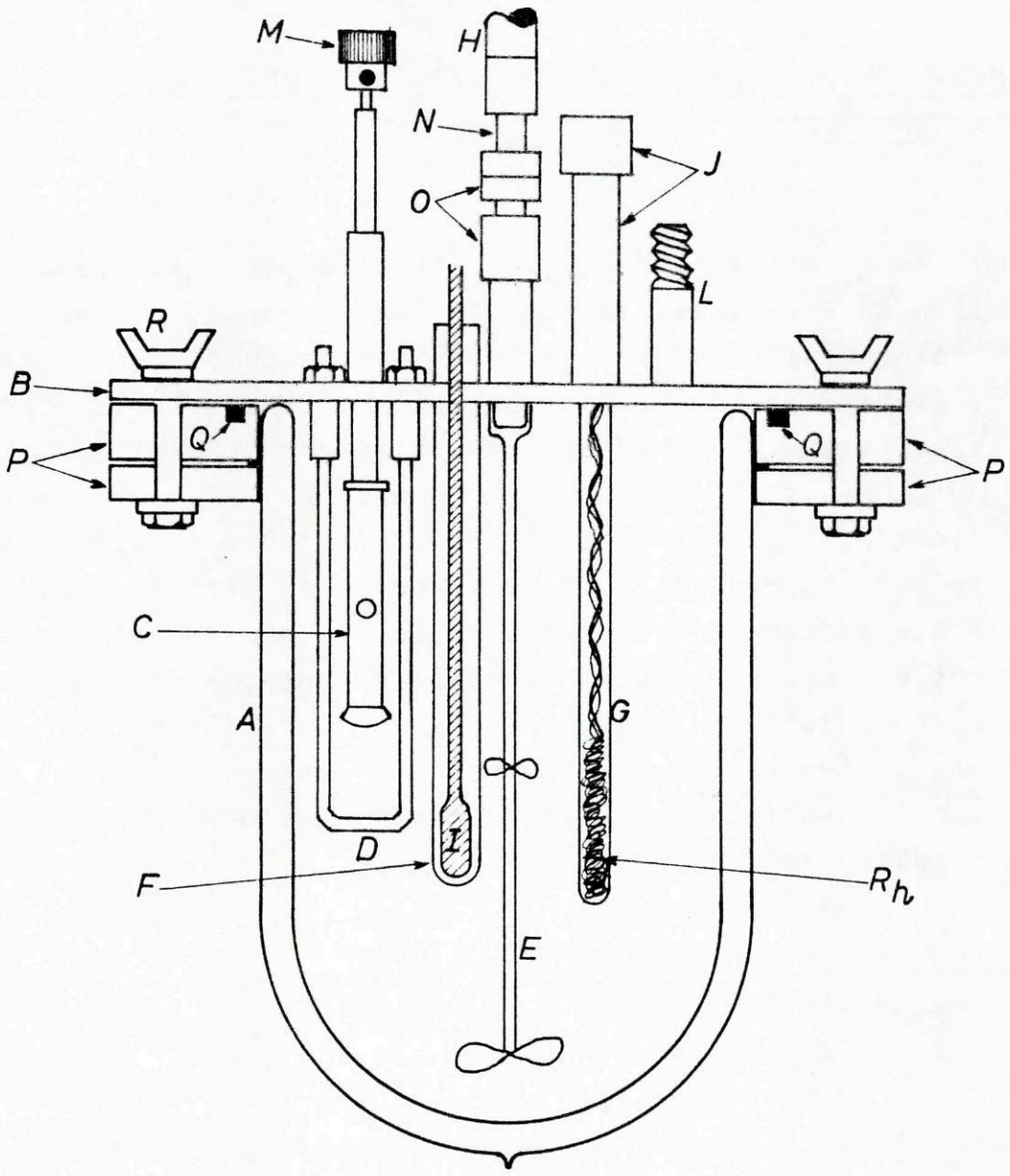


Fig. 7.1 - Calorímetro de solução-reacção

Legenda complementar do texto: L - tubo para entrada de azoto; M - dispositivo móvel, com rosca, para fazer descer C; N - varão de latão em que se solda o agitador de vidro e aparafusa a H; O - espaçadores reguláveis da altura do agitador; P - abas em perspex contendo parafusos de aperto da tampa B; Q - anel de neopreno; R - porca com orelhas para fixar tampa ao vaso.

L42, cuja velocidade de rotação é regulável de 20 a 2800 r.p.m., com dois sentidos de rotação.

A temperatura no interior do calorímetro é medida com um termómetro de quartzo, Hewlett-Packard 2804A, cuja "probe", I, é introduzida no já referido tubo de vidro, F, contendo óleo de silicone (cerca de 3 cm de altura), para melhorar as condições de transferência de calor. O termómetro está acoplado a um registador térmico, Hewlett-Packard 5150 A, que faz registos de temperatura a intervalos de tempo previamente fixados (fixaram-se intervalos de dez segundos).

Uma resistência de aquecimento, R_h, com o valor de 49,980Ω, à temperatura de 25°C, constituída por um fio de manganina enrolado, tem soldados aos seus terminais dois condutores, por sua vez ligados a uma tomada de quatro entradas, J, fixada à tampa. O tubo de vidro, G, em que a resistência está colocada, contém um volume de óleo de silicone suficiente para que aquela e a soldadura referida fiquem imersas. Esta resistência está ligada ao sistema para calibração eléctrica do aparelho, análogo ao existente na Universidade de Surrey.

O diagrama do "sistema de calibração" está representado na figura 7.2 e apresenta as seguintes características:

1 - pode fornecer à resistência de aquecimento do calorímetro (R_h) qualquer corrente com a intensidade desejada no intervalo 0-100mA, através de ajustamento de uma caixa de resistências R_B (caixa de resistências de precisão Cropico, modelo RBB4, de quatro ajustes, para a gama 0-10000Ω, em intervalos de 1Ω);

2 - permite uma medição exacta da corrente de aquecimento, a ±1μA, medindo a diferença de potencial, V, atráves de uma resistência padrão, R_p

(padrão Cropico, com uma resistência de fio de manganina de 10,000±0,005Ω), durante o intervalo de tempo em que a corrente eléctrica é fornecida ao calorímetro.

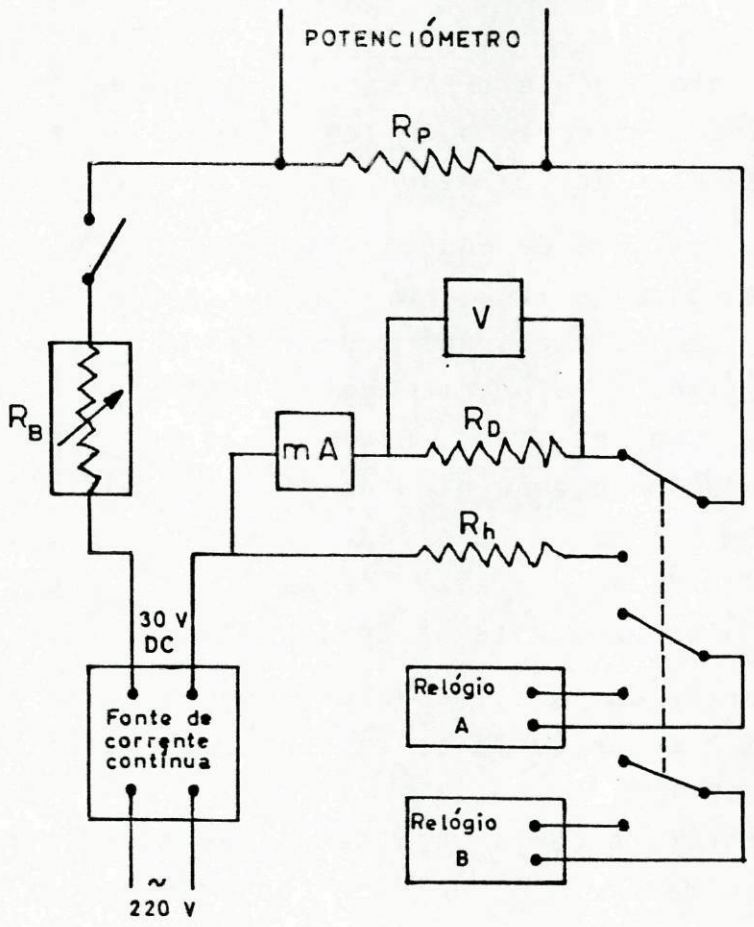


Fig. 7.2 - Unidade de calibração eléctrica.

O circuto possui ainda uma resistência de dissipação de 10Ω, R_D, usada para dissipar a energia eléctrica quando esta não está a ser fornecida à resistência de aquecimento do calorímetro. Outros detalhes de aparelhagem para medir a diferença de potencial V, atrás definida, e do tempo de aqueci-

mento t, são indicados seguidamente:

Potenciómetro de Precisão D.C., Cropico, tipo P10-7 para a gama 0-1, 1V, com uma resolução de 0,1μV, precisão de ±0,0005%, de seis ajustes de regulação de corrente e 4 circuitos de teste. Este potenciómetro está acoplado a um Detector de Zero ao Centro, D.C., Crópico, tipo ND2,de sensibilidade em escala linear de (-50)/0/(+50) μV e impedância de 35000Ω, com variação de zero com a temperatura inferior a 0,1μV por grau Celsius. O potenciómetro é alimentado por uma "Fonte de Alimentação", Crópico, tipo P10-7/S, com alimentação de rede e voltagem de saída de 2,1V a 24mA, de alta estabilidade (1 em 10^4, por semana);

Relógio Digital, construído pelo Departamento de Electrónica do C.I.F.U.P., para medição de tempos na gama 0,01s-9999,99s, com precisão de 10^{-2}s;

Relógio Mecânico, Jaquet, de solenoide, para a gama 0,1s a 15 min, com precisão de 0,1s;

Fonte de Corrente Contínua, para a unidade de calibração, tipo AA 0500 Ether Ltd., com alimentação de rede e tensão de saída de 5-30V (escolhida 30V) e estabilidade de 1 em $2x10^4$.

Na execução da uma experiência o vaso reaccional é imerso num banho termostático, onde é fixado num suporte através de 2 parafusos. O banho termostático é constituido por um tanque de vidro (tipo aquário) montado numa estrutura de ferro perfilado, com as dimensões aproximadas de 54cm x 34 cm x x 36 cm (capacidade aproximada de 65 dm^3) isolado termicamente do exterior por placas de esferovite (3cm de espessura e uma caixa de madeira (do tipo aglomerado) em que existem duas janelas lo

calizadas em paredes opostas para possibilitar seguir visualmente o decurso da reacção no vaso calorimétrico. A temperatura do banho termostático é controlada a 25,000±0,001°C por um controlador de temperatura Tronac PTC 40, tendo uma fonte fria cuja água de circulação, a 23°C, é termostatizada num banho auxiliar exterior. As variações de temperatura no banho, indicadas por um termómetro de mercúrio graduado em 10^{-2}°C na gama 20,90 - -27,10°C e previamente calibrado, são inferiores a 0,001°C/hora e 0,005°C/dia. A agitação do banho termostático é assegurada por dois motores Gallenkamp de alta velocidade de rotação (1500 r.p.m.), colocados perto de dois cantos próximos.

O sistema calorimétrico está instalado numa sala termostatizada a 22±1°C.

7.2.2 - CONSIDERAÇÕES EXPERIMENTAIS

7.2.2.1 - Generalidades

O processo de operação deste calorímetro, para substâncias sensíveis ou não sensíveis ao ar, está pormenorizadamente descrito por SIMÕES [52]. As ampolas esféricas, com diâmetro aproximado de 15mm, depois de conterem o composto pretendido, são seladas ao fogo com um maçarico, seguindo-se a sua colocação no respectivo suporte, suspenso na tampa do calorímetro, sob o quebra-ampolas; a quantidade de composto usada em cada experiência é determinada, por pesagem, com uma balança analítica Mettler H54, de precisão $\pm 10^{-5}$g. O líquido calorimétrico (120cm^3) é medido para o vaso reaccional e o calorímetro, depois de fechado, introduzido no banho termostático. Inicia-se então a agitação da solução, com um borbulhamento de azoto sempre que a sensibilidade dos compostos o exija, e aquece-se através da resistência de aquecimento até um valor de tempera-

tura próximo do desejado. Depois de "estabilização térmica" durante tempo suficiente, efectuam-se registos de temperatura, de 10 em 10 segundos, durante cerca de 5 minutos para definição do "período inicial"; procede-se, seguidamente, ao fornecimento à resistência interna de aquecimento de uma corrente de intensidade previamente seleccionada, durante um período de tempo também escolhido (experiências de calibração, ver 7.2.2.2.1), ou ao esmagamento da ampola (caso de uma experiência com um composto), continuando-se a registar valores de temperaturas, de 10 em 10 segundos, para a definição do "período principal"; finalmente, quando o aquecimento da solução, ou a dissolução/reacção do composto com o solvente/solução, termina (este último facto é muitas vezes facilitado pela observação do evoluir da reacção dentro do vaso) e se verifica de novo uma variação linear de temperatura com o tempo, procede-se à continuação do registo de temperaturas, durante pelo menos mais 5 minutos, para definir a recta do "período final".

O calor desenvolvido pela rotura da ampola (4-10J/ /ampola) pode, na maior parte das reacções ser considerado desprezável ou então, quando necessário, pode ser avaliado medindo o calor posto em jogo quando se partem ampolas vazias no solvente em questão, permitindo assim a necessária correcção.

No trabalho com este calorímetro de solução-reacção, utilizaram-se as técnicas essenciais deste tipo de calorimetria: determinação do equivalente energético do calorímetro com conteúdos ("constante de calibração") e cálculo da variação de entalpia para a reacção ocorrendo no calorímetro.

7.2.2.2 - Calibração do calorímetro

Os métodos calorimétricos são caracterizados por aspectos comparativos, ou seja, a variação de energia ocorrendo numa reacção em causa é, em geral, comparada com uma reacção padrão. Em calorimetria de combustão os equivalentes energéticos são determinados frequentemente por combustão de ácido benzóico que, como se referiu em 3.3.3, é usado para transferir a uni

dade de energia de um laboratório para outro. Em calorimetria de solução-reacção, embora se esteja de novo em presença de calorímetros isoperibol, o método de calibração internacionalmente reconhecido é o processo eléctrico, sendo de notar o facto de a calibração, tal qual é feita, representar um método não tão directo como a calibração com ácido benzoico no caso da calorimetria de combustão. Embora sendo uma repetição de assuntos, é de referir que o equivalente energético do calorímetro, aqui designado por ε, traduz a capacidade calorífica do vaso calorimétrico, englobando, neste caso específico, todas as substâncias e acessórios contidos no vaso, e que devem ser idênticos na calibração e reacção em estudo.

A calorimetria de solução-reacção defronta-se com um largo leque de reacções e com equipamento calorimétrico diverso, em alguns casos especialmente concebido para o estudo de uma reacção específica. Como consequência, podem ocorrer eventuais erros sistemáticos, pelo que é necessária a confirmação periódica das boas condições de funcionamento dos aparelhos, através de testes químicos adequados.

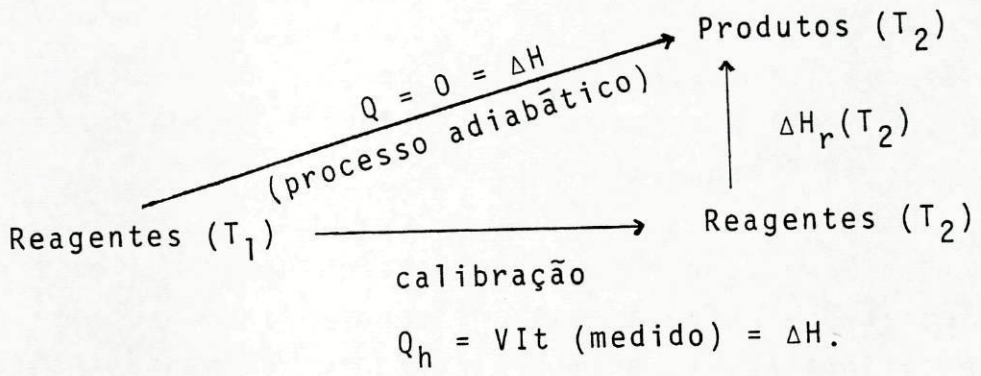
7.2.2.2.1 - Calibração eléctrica

Uma resistência R_h(ohms), percorrida durante um tempo t (segundos) por uma corrente I (amperes), liberta $R_h I^2 t$ joules, sendo $R_h I = V$ a tensão (volts) aplicada às extremidades da resistência. A tensão aplicada à resistência de aquecimento é previamente ajustada, de acordo com o desejado, e o tempo é registado nos relógios; as leituras de tensão e intensidade de corrente são efectuadas com o auxílio do equipamento de calibração anteriormente descrito.

Para cada experiência fez-se uma calibração eléctrica, através de efeito de Joule, antes ou depois da reacção, considerando-se assim os respectivos valores de ε como referentes aos processos isotérmicos, respectivamente às temperaturas fi-

nal ou inicial da experiência.

Suponha-se uma experiência de calibração realizada num sistema contendo os reagentes à temperatura T_1, que posteriormente originarão, por reacção, produtos à temperatura T_2:



Q_h = VIt (medido) = ΔH.

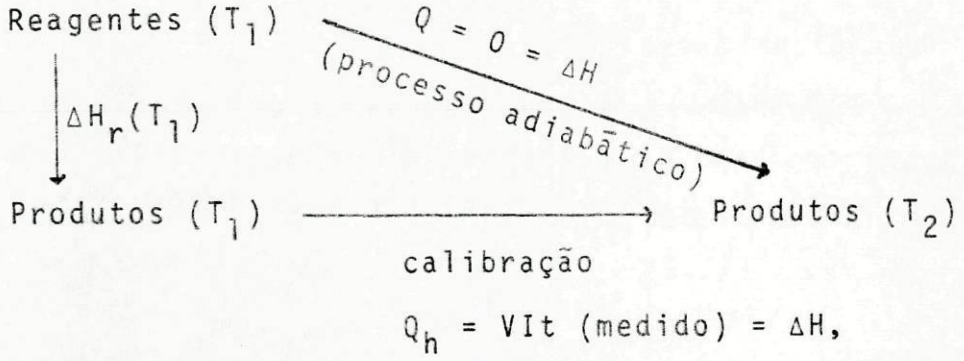
Do diagrama anterior, é evidente que o processo de calibração se refere à temperatura T_2, uma vez que a quantidade de calor fornecida na calibração, Q_h, é igual à quantidade de calor libertada isotermicamente na reacção à temperatura T_2.

Na prática, é impossível conseguir obter valores de temperaturas (T_1 e T_2) iguais na calibração e experiência, pelo que se utiliza a expressão

$$Q_h = VIt = \varepsilon \Delta T_{ad} \qquad (7.1)$$

em que ΔT_{ad}, elevação de temperatura referente ao processo adiabático e sem trabalho de agitação (processo de cálculo em 7.2.3), é proporcional ao calor posto em jogo.

No caso de a experiência de calibração ser realizada após a reacção, num sistema contendo já os produtos à temperatura T_1, o diagrama será:



donde se conclui que a quantidade de calor fornecida na calibração, Q_h, é igual à quantidade de calor libertada isotèrmicamente na reacção à temperatura T_1.

No decorrer do trabalho efectuado para esta dissertação observou-se, pela constância de valores, que as constantes de calibração, ε, eram praticamente independentes do facto de serem referidas ao estado inicial ou ao estado final. Além disso, foi técnica corrente efectuar calibrações antes das respectivas reacções (mesmo exotérmicas), aproveitando a recta final de calibração como recta inicial da reacção, o que não sendo inteiramente correcto por gamas de temperaturas não se reproduzirem, não introduz erro detectável, dada a independência de ε com a temperatura, na gama de temperaturas de trabalho. Assim, particularmente quando existia a eventual possibilidade de oxidação lenta dos produtos de reacção ou reacção laterais no solvente, optou-se por tal método, o que permite minimizar os erros cometidos na determinação de ε e, consequentemente, no resultado final. Mais uma vez se verifica o facto, referido para a calorimetria de combustão, de que os factores químicos condicionam muito mais as incertezas experimentais do que a aparelhagem ou mesmo a técnica de operação usadas.

7.2.2.2.2 - Testes químicos de calibração

Várias reacções têm sido propostas para testes de calibração de calorímetros de solução-reacção, tendo COX [133], em

1974, resumido as condições experimentais e variações de entalpias obtidas nos diversos casos. A reacção mais vulgarmente utilizada é a de tris-hidroximetilaminometano, $(HOCH_2)_3CNH_2$, usualmente designado por TRIS ou THAM, em ácido clorídrico aquoso ou hidróxido de sódio aquoso. Na realidade, o THAM foi proposto, em 1951, como padrão analítico primário [160] e a entalpia da respectiva reacção com HCl 0,1 mol dm^{-3}, proposta por IRVING e WADSÖ [161], em 1964, como reacção teste padrão de calorimetria de solução.

Diversos trabalhos têm apresentado outras reacções padrão alternativas à utilização de THAM, podendo citar-se, a título de exemplo, a reacção de cloreto de potássio em água e a de hidróxido de sódio em ácido sulfúrico. Contudo, as vantagens apresentadas para a sua utilização não parecem suficientemente demonstradas, como se pode inferir dos artigos críticos de GUNN[162,163], RYCHLÝ[164] ou MONTGOMERY[165]. Este último investigador, numa revisão crítica comparativa da utilização de THAM e KCl, conclui que os valores díspares das entalpias de dissolução daqueles compostos, surgidos na literatura, resultam de uma utilização de aparelhagem em condições deficientes ou de tratamento desigual dos materiais; consegue também provar que com procedimentos normalizados é possível atingir incertezas de ±0,05% nas respectivas entalpias de solução, recomendando até técnicas de efectuar medições num calorímetro de solução que não possua um sistema muito exacto de medição de energia eléctrica.

Mais recentemente, VANDERZEE e colaboradores [166] estudaram a influência das condições de trituração e de secagem por aquecimento na entalpia de solução do THAM. Considerando que os erros sistemáticos, numa experiência de calorimetria de solução, se agrupam em quatro categorias:

1 - erros referentes à utilização do equivalente energético do calorímetro, relacionados com componentes eléctricas, medidas de tempo e desenho da

resistência de aquecimento;

2 - erros nas características de operação do aparelho e modo de proceder do operador;

3 - reacções químicas secundárias ou processos físicos relacionados com a substância e/ou o solvente;

4 - erros provenientes do estado em que o sólido se apresenta, como seja, por exemplo, a oclusão de solvente,

a reacção teste só serve para revelar erros das duas primeiras categorias se os erros da terceira forem desprezáveis e o sólido for muito puro e termodinamicamente bem definido. Estes investigadores reconhecem que no caso do THAM pode existir solvente ocluído, como é provado por KOCH, BIGGS e DIEHL [167], podendo ser removido por pulverização e secagem convenientes do composto. Verificam também que tais tratamentos podem fazer com que fique uma quantidade apreciável de energia mecânica armazenada, removível por condicionamento, a temperatura conveniente, sem danificar a amostra. Assim, os resultados apresentados, no referido trabalho de VANDERZEE[166], suportam a validade do THAM para reacção teste de boas condições de funcionamento de calorímetros de solução, desde que se tenha em consideração a forma correcta de manusear a amostra.

Em face das limitações inerentes ao vaso calorimétrico do tipo utilizado neste calorímetro, cuja adiabaticidade é sem dúvida baixa por falta de isolamento, a escolha do calibrante não impôs problemas relativos a um critério de rigor absoluto [52]. Utilizou-se a reacção proposta por IRVING e WADSÖ [161], de HCl 0,1 mol dm^{-3} com THAM, marca ARISTAR- BDH, sem qualquer tratamento adicional, para além de secagem em exsicador (ver 2.3.3).

Os resultados obtidos (ver tabela 7.1) conduzem ao valor médio $\Delta H = -29{,}75 \pm 0{,}01\ kJ\ mol^{-1}$, mostrando que a precisão obtida foi bastante boa (<0,04%) e a exactidão de acordo com alguns dos melhores valores da literatura (ver tabela 7.2).

Tabela 7.1 - Entalpia de reacção de THAM com HCl 0,1 mol dm^{-3}

m/mg*	10^3n/moles	ε/J K^{-1}	ΔT/K	$-\Delta H$/kJ mol^{-1}
0,35117	2,8989	592,86	0,1455	29,757
0,34614	2,8575	593,69	0,1432	29,753
0,35381	2,9207	591,34	0,1470	29,762
0,35746	2,9509	595,08	0,1475	29,745
0,35148	2,9015	589,26	0,1465	29,752

$\Delta H = -29{,}754 \pm 0{,}006\ kJ\ mol^{-1}$

* massas corrigidas para vácuo.

7.2.2.3 - Determinação da variação de entalpia de uma reacção

Como se disse anteriormente, a determinação da variação de entalpia de uma reacção implica o traçado das curvas temperatura = f (tempo) relativas à reacção e a execução da respectiva calibração eléctrica. Nesta última, o objectivo é a reprodução da variação de temperatura, produzida no calorímetro, durante a reacção. Na prática, é impossível reproduzir fielmente, na calibração, a curva T = f(t) referente à reacção, pelo que se procura obter, fundamentalmente, uma curva tão semelhante quanto possível, isto é, em que a variação de temperatura te

Tabela 7.2 - Valores da variação de entalpia da reacção de THAM com HCl 0,1 mol dm^{-3}

AUTOR (ANO) REF.[a]	$-\Delta H$/kJ mol^{-1}
IRVING e WADSÖ (1964) [161]	29,273±0,021
HILL, OJELUND e WADSÖ (1969) [168]	29,744±0,006
GUNN (1970) [162]	29,735±0,003
EATOUGH, CHRISTENSEN e IZATT (1975) [169]	29,765±0,033
RYCHLÝ e PEKÁREK (1977) [164]	* 29,739±0,010 a 29,790±0,013
MONTEGOMERY *et al* (1977) [165]	29,771±0,032
VANDERZEE *et al* (1981) [166]	** 29,757±0,012 a 29,773±0,008

* Valores referentes a amostras distintas de THAM

** Valores extremos dos resultados obtidos em dez amostras condicionadas (em condições experimentais diferentes) provenientes de três produtores distintos.

nha uma amplitude próxima da obtida na reacção, sendo o tempo de aquecimento próximo do tempo em que se completa a reacção. Considera-se, assim, que a quantidade de calor posta em jogo na reacção, Q, é proporcional à variação de temperatura produzida no calorímetro, $\Delta T_{ad}(r)$:

$$Q = \varepsilon \, \Delta T_{ad}(r). \qquad (7.2)$$

A constante de proporcionalidade, ε, é a constante de calibração do calorímetro (ver 7.2.2.2.1) calculada por

$$\varepsilon = R_h I^2 t / \Delta T_{ad}(cal.) \qquad (7.3)$$

sendo $\Delta T_{ad}(cal.)$ a elevação de temperatura produzida no calorímetro, durante a calibração, pela passagem de uma corrente I (amperes) através da resistência de aquecimento R_h(ohms) durante o tempo t (segundos).

A entalpia molar da reacção pode então ser calculada pela relação

$$\Delta H = Q/n, \qquad (7.4)$$

em que n é o número de moles de reagente contidos na ampola.

7.2.3 - CÁLCULO DE ΔT_{ad}

Como se referiu no Capítulo 3, em calorimetria isoperibol, a variação de temperatura durante o período principal não é apenas determinada pela quantidade de calor libertada ou absorvida pelo processo em estudo, mas parte é devida a trocas de calor com a vizinhança e a efeitos térmicos no interior do calorímetro, tais como calor de agitação, aquecimento por efeito de Joule, por um termómetro eléctrico, etc. O termo ΔT_{ad}, como já tem sido referido, é definido como a variação de temperatura que o calorímetro apresentaria na ausência destas perturbações, desprezando pois gradientes térmicos no interior do calorímetro, o efeito dos quais é minimizado por métodos de medições comparativas.

Vários trabalhos[95,170,171,172] referem os métodos de cálculo de ΔT_{ad}, sendo de destacar, como mais frequentes, o método de REGNAULT-PFAUNDLER e o método de extrapolação gráfica, com al

gumas das suas variações, devido a DICKINSON. Neste trabalho, por razões expostas posteriormente, reservou-se a utilização ocasional do método de REGNAULT-PFAUNDLER, já apresentado no capítulo 3 (ver 3.4.1), para confirmação de valores obtidos pelo método gráfico, cuja utilização fundamental justifica aqui a exposição das suas linhas gerais.

Considere-se uma reacção exotérmica, cuja curva típica é apresentada na figura 7.3. De acordo com GUNN [171], DICKINSON provou que o valor da "variação de temperatura corrigida"

$$\Delta T_{ad} = T_f - T_i + \Delta T \tag{7.5}$$

definido no capítulo 3 (ver 3.4.1), é dado por

$$\Delta T_{ad} = T_f^m - T_i^m, \tag{7.6}$$

sendo os valores T_f^m e T_i^m correspondentes às ordenadas de dois pontos A e B, cujas abcissas têm o valor t_m, referente ao instante do período principal em que

$$\int_{t_i}^{t_m} (T-T_i)dt = \int_{t_m}^{t_f} (T_f - T)dt. \tag{7.7}$$

Assim,

$$T_i^m = T_i + g_i(t_m - t_i) \tag{7.8}$$

$$T_f^m = T_f + g_f(t_m - t_f) \tag{7.9}$$

sendo g_i e g_f os declives das curvas nos pontos (t_i, T_i) e (t_f, T_f), respectivamente.

Na prática, os pontos A e B são obtidos por intersecção das extrapolações das rectas definidas respectivamente, durante os períodos inicial e final, com uma recta

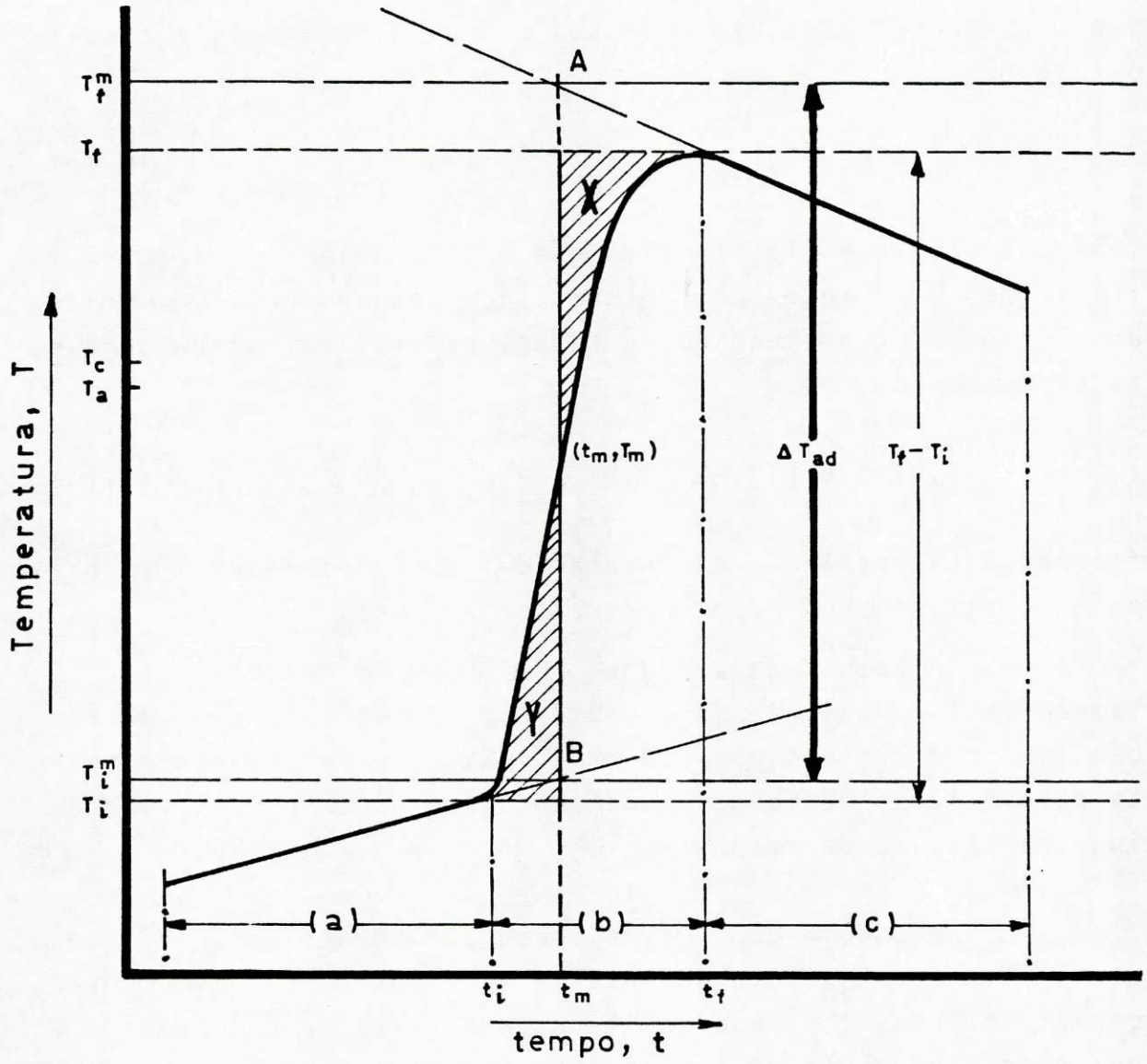


Fig. 7.3 - Esquema de uma curva típica de uma reacção exotérmica em calorímetria de solução-reacção.

$t = t_m$, em que t_m é seleccionado, por tentativas, de forma a que as áreas X e Y se igualem.

GUNN[171] analisou diversas adaptações de método de DICKINSON para reacções cujas curvas são diferentes da apresentada na figura 7.3, mas cuja génese é idêntica, tendo sempre de ser satisfeita a relação (7.7).

No caso de fenómenos muito rápidos, cujo período principal possa ser traduzido por uma curva exponencial, a temperatura média do período principal, T_m, pode calcular-se por [170]

$$T_m = 0{,}63\ \Delta T_{ad}, \qquad (7.10)$$

pois que ocorre no instante em que 63% do calor total (0,63 = = 1 - 1/e) é posto em jogo (libertado ou absorvido). Assim, sendo ΔT_{ad} o valor pretendido, é comum, na prática, usar a seguinte aproximação

$$T_m = 0{,}6\ (T_f - T_i), \qquad (7.11)$$

fazendo a extrapolação das rectas dos períodos inicial e final para o instante referente a esta temperatura.

No caso de calibrações eléctricas, o cálculo de ΔT_{ad} é também feito igualando as áreas X e Y. Sendo T = f(t) uma função linear durante o período principal, a extrapolação é feita para o tempo médio de aquecimento, considerando o tempo da inércia térmica da resposta.

Segundo WADSÖ [170], a opção por um dos dois métodos de cálculo de ΔT_{ad} é fundamentalmente imposta pela extensão do período principal, sendo indiferente no caso de calibrações e reacções rápidas (tempo de reacção inferior a cinco minutos) a utilização de qualquer deles, obtendo-se resultados idênticos. O método de DICKINSON não é aconselhado no caso de reacções lentas, recomendando-se, então, a aplicação do método alternativo; porém, tal utilização é susceptível de conduzir a valores errados no caso de o valor da "constante de fuga térmica", G, não ser normal [170]. Isto pode acontecer sempre que se suspeita de uma reacção secundária, como por exemplo uma hidrólise lenta ou um processo de oxidação em pequena extensão; nestes casos obtêm-se melhores indicações pelo traçado das curvas

T = f(t) e subsequente tratamento pelo método de extrapolação gráfica, não sensível a valores anormais de G.

Finalmente, será de notar que VANDERZEE tem vindo a estudar a maneira de proceder a vários tipos de correcções específicas, aplicáveis aos cálculos inerentes a resultados de calorimetria de solução, como sejam: um método de correcção, para um processo totalmente isotérmico, dos resultados de calorimetria de solução[173] e as correcções a introduzir nas curvas T = f(t), provenientes de condições experimentais adversas[174]. A especificidade destes tratamentos não justifica, aqui, a sua consideração em pormenor.

Como se referiu anteriormente, neste trabalho usou-se, como método de cálculo, o método gráfico, utilizando-se o método de REGNAULT-PFAUNDLER apenas com fins comparativos. A razão desta escolha deve-se a que os solventes utilizados eram fundamentalmente misturas de HCl/acetona, em diferentes proporções, misturas estas susceptíveis de serem pouco convenientes termoquimicamente, em particular se se pensar que a acetona sofre condensação aldólica em meio ácido. Por outro lado, com a formação ou dissolução de compostos do tipo $[MCp_2Cl_2]$, em solução ácida, pode existir uma oxidação lenta dos mesmos, que poderá originar valores errados de ΔT_{ad} se se utilizar o método de REGNAULT-PFAUNDLER.

Os problemas particulares surgidos com o estudo experimental dos compostos, bem como pormenores acerca da forma como foram ultrapassados são indicados no capítulo 8.

7.2.4 - CÁLCULO DE INCERTEZAS ASSOCIADAS

De acordo com o referido em 3.4.3, foram adoptados, mais uma vez, os critérios habituais de atribuição de intervalos de incerteza aos valores resultantes das experiências calorimétricas. Assim, o intervalo de incerteza associado ao va

lor da entalpia de uma dada reacção é, de acordo com o sugerido por ROSSINI [119], duas vezes o desvio padrão da média resultante de, pelo menos, cinco determinações experimentais independentes; no caso de o valor da variação de entalpia ser o resultado de uma soma algébrica de valores, $\Delta H_i \pm \sigma_i$, o intervalo de incerteza é dado por 2σ em que

$$\sigma = [\Sigma_i (a_i \sigma_i / 2)^2]^{1/2}, \qquad (7.12)$$

sendo a_i o coeficiente que afecta o valor de ΔH_i no ciclo respectivo.

CAPITULO 8

CALORIMETRIA DE SOLUÇÃO-REACÇÃO: RESULTADOS EXPERIMENTAIS

8.1 - REACÇÕES ESTUDADAS E ESCOLHA DE SOLVENTES CALORIMÉTRICOS

O conjunto de reacções referentes aos complexos organometálicos, preparados no decurso deste trabalho (ver Capítulo 2) e sobre os quais se efectuaram estudos termoquímicos, podem traduzir-se por:

1) $[MoCp_2L](c) + 2\,HCl(sol.) \rightarrow [MoCp_2Cl_2](sol.) + H_2L(sol.)$

podendo ser H_2L = catecol, $C_6H_4(OH)_2$,

= 2,3-naftalenodiol, $C_{10}H_6(OH)_2$

= 9,10-fenantrenodiol, $C_{14}H_8(OH)_2$.

2) $[WCp_2(O_2C_6H_4)](c) + 2\,HCl(sol.) \rightarrow [WCp_2Cl_2](sol.) + C_6H_4(OH)_2(sol.)$

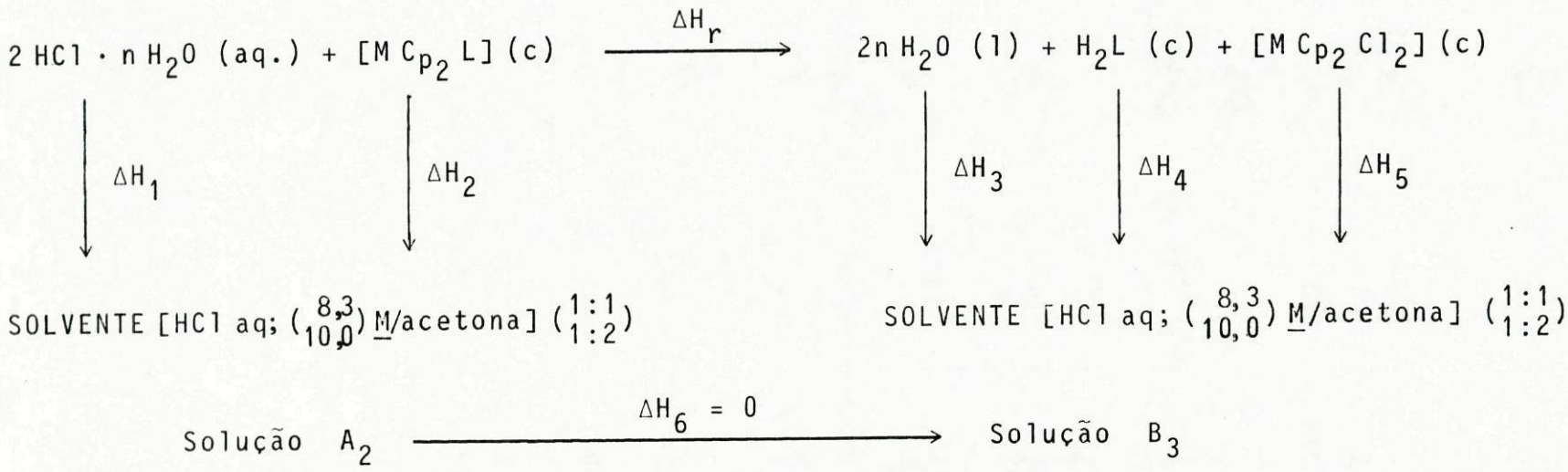
3) $[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)](c) + 2\,HCl(sol.) \rightarrow [TiCp_2Cl_2](sol.) + C_{14}H_8(OH)_2(sol.)$

4) $[TiCp_2(CO)_2](c) + C_{14}H_8O_2(sol.) \rightarrow [TiCp_2(O_2C_{14}H_8)](sol.) + 2\,CO(g)$

A variação de entalpia referente a cada reacção é medida indirectamente, utilizando um solvente em que todas as espécies, envolvidas na reacção, sejam solúveis e medindo, à temperatura média de 298,15K as entalpias das sucessivas dissoluções/reacções de quantidades estequiométricas dos reagentes e produtos, em iguais volumes do mesmo solvente, segundo o indicado nos esquemas 8.1 e 8.2, respectivamente, para as reacções traduzidas por 1) a 3) e para a reacção traduzida por 4).

Nas experiências relativas às reacções 1) a 3) utilizaram-se, como solventes, misturas de HCl/acetona, estanto tal facto relacionado com questões de solubilização das espécies, como foi já apontado por SIMÕES [52] e SALEMA [55]. Assim, os complexos

Esquema 8.1 - Sucessão de determinações experimentais nas reacções 1) a 3)



$$\text{Solução } A_2 \xrightarrow{\Delta H_6 = 0} \text{Solução } B_3$$

$$\text{Solvente} + HCl \cdot n\,H_2O\,(aq.) \xrightarrow{\Delta H_1} \text{Solução } A_1$$

$$\text{Solução } A_1 + [M\,Cp_2\,L]\,(c) \xrightarrow{\Delta H_2} \text{Solução } A_2$$

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

$$\text{Solução } B_1 + H_2L\,(c) \xrightarrow{\Delta H_4} \text{Solução } B_2$$

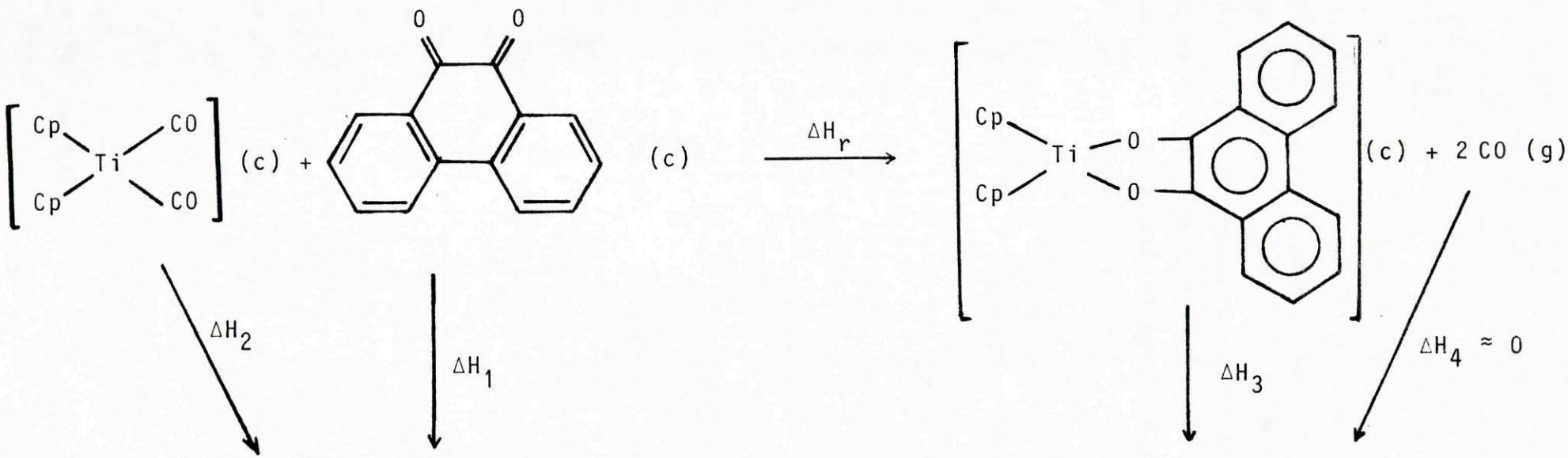
$$\text{Solução } B_2 + [M\,Cp_2\,Cl_2]\,(c) \xrightarrow{\Delta H_5} \text{Solução } B_3$$

NOTAS

- H_2L e M podem representar, respectivamente, catecol, 2,3-naftalenodiol ou 9,10-fenantrenodiol e molibdénio, tungsténio ou titânio
- HCl 8,3 mol dm^{-3} (densidade = 1,1330 [175]) < > < > $HCl \cdot 5{,}55\,H_2O$
- HCl 10,0 mol dm^{-3} (densidade = 1,1575 [175]) < > < > $HCl \cdot 4{,}38\,H_2O$

$$\Delta H_r = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - 2n\,\Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5 + \cancel{\Delta H_6}$$

Esquema 8.2 - Sucessão de determinações experimentais na reacção 4)



Solução A_2 $\xrightarrow{\Delta H_5 = 0}$ Solução B_1

$C_{14}H_8O_2$ (c) + Solvente $\xrightarrow{\Delta H_1}$ Solução A_1

Solução A_1 + $[Cp_2Ti(CO)_2]$ (c) $\xrightarrow{\Delta H_2}$ Solução A_2

$[Cp_2Ti(O_2C_{14}H_8)]$ (c) + Solvente $\xrightarrow{\Delta H_3}$ Solução B_1

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - 2\Delta H_4 + \cancel{\Delta H_5}$$

do tipo $[MCp_2L]$, praticamente insolúveis em HCl, solubizam rápida e completamente em acetona, facilitando-se deste modo a sua reacção, em solução, com HCl de forma também rápida e completa. Nas tentativas de obtenção do solvente mais adequado, optou-se por aquela que, melhor solubilizando, fornecia HCl em quantidade suficiente para a reacção; além disso, teve-se sempre em consideração a solubilização conveniente de todas as outras espécies presentes na reacção. Nesta base, utilizou-se a mistura (1:1) de HCl(aq; 8,3M)/acetona nas reacções do tipo 1 e 2 e a mistura (1:2) de HCl(aq; 10,0M)/acetona na reacção 3). Na reacção 4) utilizou-se tolueno como solvente.

Sob o ponto de vista termoquímico, a utilização como solventes de misturas contendo acetona apresenta desvantagens, como também já foi referido em trabalhos anteriores [52, 55]. O primeiro problema surge com o baixo ponto de ebulição da acetona e consequente evaporação desta, com alteração lenta, mas contínua, da composição das soluções. A determinação de constantes de calibração, antes e depois de se dar a reacção, no decurso de uma mesma experiência, com obtenção de valores concordantes dentro do erro experimental, parece indicar que esse efeito tem pequena amplitude e pode, para fins práticos, ser ignorado. Outro problema relaciona-se com a condensação aldólica da acetona, em meio ácido, cuja reacção é, contudo, muito lenta, não afectando as variações de temperatura referentes às medições em causa, desde que se tenha em atenção o método de cálculo utilizado (ver cálculo de ΔT_{ad} em 7.2.3)

Na utilização dos esquemas 8.1 e 8.2, impõe-se o controle rigoroso da estequiometria para 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, sejam termodinamicamente equivalentes. O teste de equivalência termodinâmica das soluções finais foi realizado partindo algumas ampolas de uma das soluções na outra,

não sendo detectadas trocas de calor. Além disso, os produtos finais das reacções 1) a 3) foram identificados por espectroscopia de infravermelho. Quanto à reação 4) os produtos são os identificados por FLORIANI [78].

As entalpias de reacção são calculadas, por aplicação da lei de HESS, a partir dos valores de entalpias molares de solução/reacção:

$$\Delta H_r = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - 2n\,\Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 \qquad (8.1)$$

e

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - 2\,\Delta H_4 + \Delta H_5 \qquad (8.2)$$

respectivamente para as reacções descritas nos esquemas 8.1 e 8.2. Os valores das entalpias de reacção, ΔH_r, conjuntamente com os parâmetros termodinâmicos relevantes (existentes na literatura, determinados no Capítulo 4 deste trabalho ou estimados), permitem o cálculo das entalpias de formação padrão dos complexos cristalinos.

É ainda de salientar, como pormenor referente às reacções em estudo, o facto de não ter sido necessário efectuar as experiências calorimétricas, com excepção da reacção 4), em atmosfera de azoto. Com efeito, todos os complexos, com excepção de $[TiCp_2(CO)_2]$, são estáveis ao ar no estado sólido, razão pela qual apenas naquele caso se encheram e selaram as ampolas sob azoto U. Os complexos do tipo $[MCp_2L]$ são instáveis, ao oxigénio, em solução, sendo, contudo, as suas reacções com HCl suficientemente rápidas para que não se torne necessário o desarejamento das soluções. Os compostos do tipo $[MCp_2Cl_2]$ são oxidáveis em solução ácida, na presença de oxigénio; porém, essa oxidação é muito lenta e não existem problemas desde que se utilize o método de cálculo de ΔT_{ad} adequado (ver 7.2.3).

8.2 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS AUXILIARES

Na tabela 8.1 apresentam-se os valores dos parâmetros termodinâmicos utilizados no cálculo das entalpias de formação padrão, a 298,15K, dos vários derivados bis-ciclopentadienilo metálicos.

Tabela 8.1 - Valores de entalpias de formação padrão.

COMPOSTO	ΔH_f^0/kJ mol^{-1}	REFERÊNCIA
$H_2O(l)$	-285,830 ± 0,042	88, 116
HCl *em* $4,38H_2O(aq.)$	-154,042 ± 0,006	176
HCl *em* $5,55H_2O(aq.)$	-156,824 ± 0,006	176
CO(g)	-110,525 ± 0,001	88, 176
$[MoCp_2Cl_2](c)$	-95,8 ± 2,5	177
$[WCp_2Cl_2](c)$	-71,1 ± 2,5	177
$[TiCp_2Cl_2](c)$	-383,2 ± 7,5	178
$C_6H_4(OH)_2(c)$	-354,1 ± 1,1	este trabalho
$C_{10}H_6(OH)_2(c)$	-302,4 ± 1,7	este trabalho
$C_{14}H_8O_2(c)$	-230,9 ± 1,4	5
$C_{14}H_8(OH)_2(c)$	-285 ± 10	estimado*

* ver apêndice I

8.3 - TERMOQUÍMICA DE SOLUÇÃO DE DERIVADOS BIS-CICLOPENTADIENILO DE MOLIBDÉNIO

8.3.1 - $[MoCp_2(O_2C_6H_4)]$

Este composto foi estudado por calorimetria de solução-reacção, de acordo com esquema 8.1, com base na reacção descrita por:

$$[MoCp_2(O_2C_6H_4)](c) + 2(HCl.5,55H_2O)(aq.) \xrightarrow{\Delta H_{r1}}$$

$$\longrightarrow [MoCp_2Cl_2](c) + C_6H_4(OH)_2(c) + 11,1\ H_2O(l);$$

usando como solvente calorimétrico uma mistura 1:1 de HCl(aq.;8,3M)/ /acetona.

As entalpias de solução-reacção foram medidas usando quantidades estequiométricas de cada reagente e produto, de tal forma que a solução final resultante da dissolução dos reagentes, tivessa a mesma composição que a correspondente solução resultante da dissolução dos produtos; os valores das diversas entalpias de solução estão registados nas tabelas 8.2 a 8.6. Assim, de acordo com a expressão 8.1, calcula-se:

$$\Delta H_{r1} = 2\,\Delta H_1 - \Delta H_2 - 11,1\,\Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5 + \cancel{\Delta H_6}$$

$$= -5,63 \pm 0,80\ kJ\ mol^{-1} \qquad (8.3)$$

Por outro lado,

$$\Delta H_{r1} = \Delta H_f^o([MoCp_2Cl_2],c) + \Delta H_f^o(C_6H_6O_2,c) +$$

$$+ 11,1\ \Delta H_f^o(H_2O,l) - 2\ \Delta H_f^o(HCl.5,55\ H_2O;aq) -$$

$$- \Delta H_f^o([MoCp_2(O_2C_6H_4)],c) =$$

$$= \Delta H_f^o([MoCp_2Cl_2],c) + \Delta H_f^o(C_6H_6O_2,c) -$$

$$- \Delta H_f^o([MoCp_2(O_2C_6H_4)],c) -$$

$$- 2\ \Delta H_f^o(HCl\ \textit{em}\ 5{,}55\ H_2O) \qquad (8.4)$$

donde se calcula

$$\Delta H_f^o([MoCp_2(O_2C_6H_4)],c) = -\ 130{,}6 \pm 2{,}9\ kJ\ mol^{-1}$$

Tabela 8.2 - Entalpia de dissolução de HCl(aq; 8,3M) na solução [HCl(aq; 8,3 M)/acetona] (1:1)

HCl(aq; 8,3M)				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	ΔT/K	-ΔH/kJ mol^{-1}
0,10761	0,79145	379,94	0,0107	5,380
1,0411	0,76571	369,96	0,0114	5,508
0,10763	0,79160	366,90	0,0118	5,469
0,08608	0,63310	368,49	0,0092	5,355
0,09925	0,72996	3,83,39	0,0100	5,252

ΔH_1 = -5,393 ± 0,090 kJ mol^{-1}

Tabela 8.3 - Entalpia de dissolução de $[MoCp_2(O_2C_6H_4)]$ na solução [HCl(aq; 8,3M)/acetona] (1:1), contendo HCl

$[MoCp_2(O_2C_6H_4)]$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	ΔT/K	$-\Delta$H/kJ mol^{-1}
0,16986	0,50820	411,16	0,0158	12,78
0,10143	0,30346	406,28	0,0113	15,13
0,08355	0,24997	357,89	0,0096	13,74
0,08351	0,24985	358,32	0,0096	13,76
0,08256	0,24701	363,92	0,0091	13,41
0,06465	0,19342	364,01	0,0069	12,99

$\Delta H_2 = -13,63 \pm 0,68$ kJ mol^{-1}

Tabela 8.4 - Entalpia de dissolução de H_2O na solução de [HCl(aq; 8,3M)/acetona] (1:1)

H_2O				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	ΔT/K	$-\Delta$H/kJ mol^{-1}
0,06422	3,5647	395,19	0,0099	1,098
0,08939	4,9619	392,93	0,0140	1,109
0,06679	3,7074	397,88	0,0101	1,084
0,07154	3,9711	396,41	0,0111	1,108
0,07296	4,0499	393,92	0,0114	1,109

$\Delta H_3 = -1,102 \pm 0,010$ kJ mol^{-1}

Tabela 8.5 - Entalpia de dissolução de $C_6H_4(OH)_2$ na solução de [HCl(aq; 8,3M)/acetona] (1:1), contendo H_2O

$C_6H_4(OH)_2$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	-ΔT/K	ΔH/kJ mol^{-1}
0,02582	0,23447	393,72	0,0084	14,11
0,02879	0,26144	394,84	0,0091	13,74
0,02914	0,26462	402,03	0,0093	14,13
0,02408	0,21867	401,71	0,0075	13,78
0,02290	0,20795	385,45	0,0075	13,90
0,02363	0,21458	392,07	0,0078	14,25

ΔH_4 = +13,98 ± 0,17 kJ mol^{-1}

Tabela 8.6 - Entalpia de dissolução de $[MoCp_2Cl_2]$ na solução de [HCl(aq; 8,3M)/acetona] (1:1), contendo H_2O e $C_6H_4(OH)_2$

$[MoCp_2Cl_2]$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	ΔT/K	-ΔH/kJ mol^{-1}
0,09172	0,30878	401,91	0,0156	20,31
0,05944	0,20011	398,25	0,0103	20,50
0,07353	0,24754	382,41	0,0132	20,39
0,07570	0,25485	385,95	0,0140	21,20
0,07029	0,23663	380,46	0,0126	20,26

ΔH_5 = -20,53 ± 0,34 kJ mol^{-1}

8.3.2 - $[MoCp_2(O_2C_{10}H_6)]$

De acordo com o esquema 8.1, é possível estudar este composto, por calorimetria de solução-reacção, com base na reacção descrita por:

$$[MoCp_2(O_2C_{10}H_6)](c) + 2(HCl.5,55H_2O)(aq.) \xrightarrow{\Delta H_{r2}}$$

$$\longrightarrow [MoCp_2Cl_2](c) + C_{10}H_6(OH)_2(c) + 11,1\ H_2O(l)$$

usando como solvente calorimétrico uma mistura 1:1 de HCl(aq.; 8,3M)/acetona.

Os valores de ΔH_1 e ΔH_3 foram anteriormente medidos (valores nas tabelas 8.2 e 8.4), registando-se nas tabelas 8.7 a 8.9 os valores de ΔH_2, ΔH_4 e ΔH_5, donde se calcula, de acordo com o anteriormente exposto, $\Delta H_{r2} = -4,30 \pm 0,68$ kJ mol^{-1}. Como

$$\Delta H_{r2} = \Delta H_f^o([MoCp_2Cl_2],c) + \Delta H_f^o(C_{10}H_8O_2,c) -$$

$$- \Delta H_f^o([MoCp_2(O_2C_{10}H_6)],c) -$$

$$- 2\ \Delta H_f^o(HCl\ em\ 5,55\ H_2O) \qquad (8.5)$$

calcula-se $\Delta H_f^o([MoCp_2(O_2C_{10}H_6)],c) = -80,3 \pm 3,2$ kJ mol^{-1}.

Tabela 8.7 - Entalpia de dissolução de $[MoCp_2(O_2C_{10}H_6]$ na solução $[HCl(aq; 8,3\underline{M})/acetona]$ (1:1), contendo HCl

$[MoCp_2(O_2C_{10}H_6)]$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	ΔT/K	$-\Delta H$/kJ mol^{-1}
0,07700	0,20037	392,41	0,0041	8,030
0,11529	0,30000	390,25	0,0068	8,846
0,07918	0,20604	389,17	0,0045	8,500
0,07546	0,19636	394,69	0,0040	8,040
0,12005	0,31240	395,53	0,0065	8,230
ΔH_2 = -8,33 ± 0,31 kJ mol^{-1}				

Tabela 8.8 - Entalpia de dissolução de $C_{10}H_6(OH)_2$ na solução de $[HCl(aq; 8,3\underline{M})/acetona]$ (1:1), contendo H_2O

$C_{10}H_6(OH)_2$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	$-\Delta T$/K	ΔH/kJ mol^{-1}
0,03203	0,19997	393,37	0,0070	13,77
0,03264	0,20378	397,24	0,0071	13,84
0,04085	0,25504	392,86	0,0091	14,02
0,04013	0,25054	391,70	0,0086	13,45
0,04010	0,25035	395,69	0,0085	13,43
ΔH_4 = +13,70 ± 0,23 kJ mol^{-1}				

Tabela 8.9 - Entalpia de dissolução de $[MoCp_2Cl_2]$ na solução de [HCl(aq; 8,3M)/acetona] (1:1) contendo H_2O e $C_{10}H_8(OH)_2$

$[MoCp_2Cl_2]$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	ΔT/K	$-\Delta H$/kJ mol^{-1}
0,06025	0,20283	393,85	0,0085	16,51
0,06082	0,20475	394,05	0,0081	15,59
0,07434	0,25027	392,35	0,0100	15,68
0,07686	0,25875	391,03	0,0111	16,77
0,08933	0,30073	389,60	0,0130	16,84
ΔH_5 = -16,28 ± 0,54 kJ mol^{-1}				

8.3.3 - $[MoCp_2(O_2C_{14}H_8)]$

De acordo com o esquema 8.1 e com a reacção traduzida por

$$[MoCp_2(O_2C_{14}H_8)](c) + 2\ (HCl.5,55H_2O)(aq.) \xrightarrow{\Delta H_{r3}}$$

$$\longrightarrow [MoCp_2Cl_2](c) + C_{14}H_8(OH)_2(c) + 11,1\ H_2O(l)$$

é possível o estudo termoquímico deste composto, usando como solvente calorimétrico uma mistura 1:1 de HCl(aq.; 8,3M)/acetona.

Os valores ΔH_1 e ΔH_3 foram anteriormente medidos (valores nas tabelas 8.2 e 8.4), registando-se nas tabelas 8.10, 8.11 e 8.12, respectivamente, os valores de ΔH_2, ΔH_4 e ΔH_5; em

conjunto, estes valores permitem o cálculo de ΔH_{r3} = - 13,9 ± ± 1,0 kJ mol^{-1}. Como

$$\Delta H_{r3} = \Delta H_f^0([MoCp_2Cl_2],c) + \Delta H_f^0(C_{14}H_{10}O_2,c) - \\ - \Delta H_f^0([MoCp_2(O_2C_{14}H_8)],c) - \\ - 2\ \Delta H_f^0(HCl\ em\ 5,55\ H_2O) \qquad (8.6)$$

calcula-se $\Delta H_f^0([MoCp_2(O_2C_{14}H_8)],c)$ = - 53,25 ± 10,4 kJ mol^{-1}.

Tabela 8.10 - Entalpia de dissolução de $[MoCp_2(O_2C_{14}H_8)]$ na solução [HCl(aq; 8,3M/acetona] (1:1), contendo HCl

$[MoCp_2(O_2C_{14}H_8)]$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	ΔT/K	-ΔH/kJ mol^{-1}
0,08819	0.20304	392,59	0,0058	11,21
0,08218	0,18920	384,81	0,0057	11,59
0,12996	0,29921	387,22	0,0099	12,81
0,08934	0,20569	395,88	0,0060	11,55
0,08970	0,20652	390,12	0,0065	12,28
ΔH_2 = -11,89 ± 0,58 kJ mol^{-1}				

Tabela 8.11 - Entalpia de dissolução de $C_{14}H_8(OH)_2$ na solução [HCl(aq; 8,3M/acetona] (1:1), contendo H_2O

$C_{14}H_8(OH)_2$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	- ΔT/K	ΔH/kJ mol^{-1}
0,04639	0,22066	390,78	0,0096	17,00
0,05834	0,27750	394,82	0,0117	16,65
0,04239	0,20163	387,53	0,0089	17,11
0,04275	0,20334	390,57	0,0090	17,29
0,04320	0,20549	387,65	0,0093	17,54
0,06442	0,30642	390,27	0,0138	17,58

$\Delta H_4 = +17,19 \pm 0,29$ kJ mol^{-1}

Tabela 8.12 - Entalpia de dissolução de $[MoCp_2Cl_2]$ na solução [HCl(aq; 8,3M/acetona] (1:1), contendo H_2O e $C_{14}H_8(OH)_2$

$[MoCp_2Cl_2]$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	ΔT/K	-ΔH/kJ mol^{-1}
0,07418	0,24973	391,54	0,0084	13,17
0,08896	0,29949	394,08	0,0113	14,87
0,06254	0,21055	386,66	0,0078	14,32
0,06224	0,20954	394,93	0,0075	14,14
0,05941	0,20000	392,14	0,0062	12,16
0,06036	0,20321	390,15	0,0072	13,82

$\Delta H_5 = -13,75 \pm 0,78$ kJ mol^{-1}

8.4 - TERMOQUÍMICA DE SOLUÇÃO DE $[WCp_2(O_2C_6H_4)]$

Este composto foi estudado por calorimetria de solução-reacção, de acordo com o esquema 8.1, com base na reacção descrita por:

$$[WCp_2(O_2C_6H_4)](c) + 2\ (HCl.5,55H_2O)(aq.) \xrightarrow{\Delta H_{r4}}$$

$$\longrightarrow [WCp_2Cl_2](c) + C_6H_4(OH)_2(c) + 11,1\ H_2O(l)$$

usando com solvente calorimétrico uma mistura 1:1 de HCl(aq; 8,3M) e acetona.

As entalpias de solução/reacção correspondentes aos valores de ΔH_1, ΔH_3 e ΔH_4 para esta reacção foram anteriormente determinados (valores nas tabelas 8.2, 8.4 e 8.5), registando-se nas tabelas 8.13 e 8.14 os valores medidos para ΔH_2 e ΔH_5. De acordo com o anteriormente exposto calcula-se $\Delta H_{r4} = + 1,21 \pm \pm 0,82$ kJ mol^{-1}.

Por outro lado,

$$\Delta H_{r4} = \Delta H_f^o([WCp_2Cl_2],c) + \Delta H_f^o(C_6H_6O_2,c) - \Delta H_f^o([WCp_2(O_2C_6H_4)],c) - 2\ \Delta H_f^o(HCl\ em\ 5,55\ H_2O) \qquad (8.7)$$

donde se calcula

$$\Delta H_f^o([WCp_2(O_2C_6H_4)],c) = - 112,8 \pm 2,9\ kJ\ mol^{-1}$$

Tabela 8.13 - Entalpia de dissolução de $[WCp_2(O_2C_6H_4)]$ na solução [HCl(aq; 8,3M)/acetona] (1:1), contendo HCl

$[WCp_2(O_2C_6H_4)]$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	$-\Delta T$/K	ΔH/kJ mol^{-1}
0,09647	0,22853	385,03	0,0119	20,05
0,08674	0,20548	392,19	0,0108	20,61
0,04337	0,10274	398,64	0,0049	19,01
0,08418	0,19941	392,63	0,0106	20,87
0,04200	0,09949	396,08	0,0050	19,91
0,05887	0,13946	392,91	0,0068	19,16
ΔH_2 = + 19,94 ± 0,61 kJ mol^{-1}				

Tabela 8.14 - Entalpia de dissolução de $[WCp_2Cl_2]$ na solução [HCl(aq; 8,3M)/acetona] (1:1), contendo H_2O e $C_6H_4(OH)_2$

$[WCp_2Cl_2]$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	$-\Delta T$/K	ΔH/kJ mol^{-1}
0,08017	0,20826	387,09	0,0035	6,505
0,07944	0,20636	387,31	0,0029	5,443
0,08100	0,21042	383,57	0,0037	6,745
0,09913	0,25751	384,36	0,0044	6,567
0,07938	0,20621	394,23	0,0030	5,735
ΔH_5 = + 6,20 ± 0,51 kJ mol^{-1}				

8.5 - TERMOQUÍMICA DE SOLUÇÃO DE DERIVADOS BIS-CICLOPENTADIENILO DE TITÂNIO

8.5.1 - $[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)]$

Este composto foi estudado por calorimetria de solução reacção, de acordo com o esquema 8.1, com base na reacção descrita por:

$$[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)](c) + 2\ (HCl.4,38H_2O(aq.) \xrightarrow{\Delta H_{r5}}$$

$$\longrightarrow [TiCp_2Cl_2](c) + C_{14}H_8(OH)_2(c) + 8,76\ H_2O(l)$$

usando como solvente calorimétrico uma mistura 1:2 de HCl(aq; 10,0M) e acetona.

As entalpias de solução/reacção das diversas espécies envolvidas na reacção foram medidas usando quantidades estequiométricas de cada reagente e produto, de tal forma que a solução final resultante dos reagentes, em solução, tivesse a mesma composição que a correspondente solução resultante da dissolução dos produtos; os valores das diversas entalpias de solução estão registados nas tabelas 8.15 a 8.19 permitindo de acordo com a equação 8.1 calcular $\Delta H_{r5} = -37,5 \pm 1,6$ kJ mol^{-1}.

Como

$$\Delta H_{r5} = \Delta H_f^0([TiCp_2Cl_2],c) + \Delta H_f^0(C_{14}H_{10}O_2,c) +$$

$$+ 8,76\ \Delta H_f^0(H_2O,l) - 2\ \Delta H_f^0(HCl.4,38\ H_2O, aq) -$$

$$- \Delta H_f^0([TiCp_2(O_2C_{14}H_8)],c) =$$

$$= \Delta H_f^0([TiCp_2Cl_2],c) + \Delta H_f^0(C_{14}H_{10}O_2,c) -$$

$$- \Delta H_f^0([TiCp_2(O_2C_{14}H_8)],c) -$$

$$- 2\ \Delta H_f^0(HCl\ \textit{em}\ 4,38\ H_2O) \qquad (8.8)$$

calcula-se

$$\Delta H_f^0([TiCp_2(O_2C_{14}H_8)],c = -\ 322,6 \pm 12,7\ kJ\ mol^{-1}$$

Tabela 8.15 - Entalpia de dissolução de HCl(aq.; 10,0M) na solução [HCl(aq; 10,0M)/acetona] (1:2)

HCl(aq; 10,0M)				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	ΔT/K	$-\Delta H$/kJ mol^{-1}
0,08859	0,76834	359,99	0,0240	11,24
0,04484	0,38890	354,50	0,0123	11,21
0,02343	0,20321	365,06	0,0061	10,96
0,10953	0,94995	357,74	0,0292	11,00
0,06595	0,57198	366,21	0,0166	10,63
ΔH_1 = -11,01 ± 0,22 kJ mol^{-1}				

Tabela 8.16* - Entalpia da dissolução de $[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)]$ na solução [HCl(aq; 10,0M/acetona] (1:2), contendo HCl

$[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)]$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	ΔT/K	$-\Delta H$/kJ mol^{-1}
0,10842	0,28066	355,03	0,0074	9,361
0,10465	0,27090	357,05	0,0066	8,700
0,11423	0,29570	352,64	0,0095	11,329
0,04761	0,12324	355,41	0,0033	9,517
$\Delta H_2 = -9,7 \pm 1,1$ kJ mol^{-1}				

* - Devido à falta de quantidade necessária do complexo, apenas se efectuaram 4 determinações.

Tabela 8.17 - Entalpia de dissolução de H_2O na solução [HCl(aq; 10,0M)/acetona] (1:2)

H_2O				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	ΔT/K	$-\Delta H$/kJ mol^{-1}
0,04761	2,6428	355,38	0,0167	2,246
0,04509	2,5029	363,21	0,0162	2,351
0,05190	2,8809	357,37	0,0185	2,295
0,09162	5,0857	359,57	0,0352	2,489
0,04541	2,5206	354,81	0,0174	2,449
0,06941	3,8528	368,62	0,0260	2,488
ΔH_3 = -2,386 ± 0,085 kJ mol^{-1}				

Tabela 8.18 - Entalpia de dissolução de $C_{14}H_8(OH)_2$ na solução [HCl(aq; 10,0M)/acetona] (1:2), contendo H_2O

$C_{14}H_8(OH)_2$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	$-\Delta T$/K	ΔH/kJ mol^{-1}
0,06412	0,30499	357,01	0,0113	13,23
0,06585	0,31322	363,37	0,0114	13,23
0,06040	0,28730	363,63	0,0105	13,29
0,06157	0,29286	365,75	0,0107	13,36
0,05560	0,26447	361,91	0,0102	13,96
ΔH_4 = +13,41 ± 0,28 kJ mol^{-1}				

Tabela 8.19 - Entalpia de dissolução de $[TiCp_2Cl_2]$ na solução $[HCl(aq;\ 10{,}0\underline{M})/acetona]$ (1:2), contendo H_2O e $C_{14}H_8(OH)_2$

$[TiCp_2Cl_2]$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	$-\Delta T$/K	ΔH/kJ mol^{-1}
0,06722	0,26996	352,70	0,0099	12,93
0,09199	0,36944	363,37	0,0138	13,57
0,07268	0,29189	354,88	0,0110	13,37
0,08229	0,33049	367,43	0,0125	13,90
0,06118	0,24571	362,47	0,0087	12,83
ΔH_5 = + 13,32 ± 0,40 kJ mol^{-1}				

8.5.2 - $[TiCp_2(CO)_2]$

A reacção descrita pela equação

$$[TiCp_2(CO)_2](c) + C_{14}H_8O_2(c) \xrightarrow{\Delta H_{r6}}$$

$$\longrightarrow [TiCp_2(O_2C_{14}H_8)](c) + 2\ CO(g)$$

constitui uma adição oxidativa, extremamente rápida e completa quando efectuada em tolueno, possuindo pois todos os requisitos para ser a reacção ideal na determinação da entalpia de formação padrão de $[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)](c)$. No entanto, a falta de conhecimento da entalpia de formação padrão de $[TiCp_2(CO)_2](c)$ não permite usar essa reacção com a finalidade atrás referida, como seria desejável. O seu estudo termoquímico foi efectuado, uma vez

que usando o valor da entalpia de formação padrão de $[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)]$ (c), determinado em 8.5.1, é possível calcular, com uma certa aproximação - a já introduzida no ponto anterior pela estimativa de $\Delta H_f^o(C_{14}H_{10}O_2,c)$ -, a entalpia de formação padrão de $[TiCp_2(CO)_2]$. Note-se que o valor desta entalpia de formação é de grande importância no estudo termoquímico de um grande número de titanocenos, dada a elevada reactividade do composto, pelo que é desejável a realização de uma outra determinação independente, através de uma reacção em que não sejam necessárias estimativas.

O estudo termoquímico de $[TiCp_2(CO)_2](c)$, foi realizado com base na reacção traduzida pela equação química atrás indicada, de acordo com o esquema 8.2, usando tolueno como solvente calorimétrico. As entalpias de solução/reacção de $C_{14}H_8O_2(c)$, $[TiCp_2(CO)_2](c)$ e $[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)](c)$ foram medidas dissolvendo as quantidades estequiométricas dos respectivos cristais em tolueno; os valores de ΔH_1, ΔH_2 e ΔH_3 estão registados nas tabelas 8.20, 8.21 e 8.22. Considerou-se que o monóxido de carbono formado se libertava totalmente da solução, hipótese esta fundamentada no facto de a fracção molar de CO em tolueno, quando a pressão parcial do gás é de 1 atmosfera, ser cerca de $8,02 \times 10^{-4}$, a 298,15K [179]. Note-se ainda que, mesmo nestas condições extremas, a entalpia parcial molar de dissolução do CO em tolueno, é de 0,300 kJ mol^{-1}, portanto inferior ao erro experimental associado às medições efectuadas.

Assim, de acordo com a equação 8.2, calcula-se $\Delta H_{r6} = -17,5 \pm 1,0$ kJ mol^{-1}.

Considerando que

$$\Delta H_{r6} = \Delta H_f^0([TiCp_2(O_2C_{14}H_8)],c) + 2\ \Delta H_f^0(CO,g) -$$
$$- \Delta H_f^0([TiCp_2(CO)_2],c) - \Delta H_f(C_{14}H_8O_2,c) \quad (8.9)$$

resulta

$$\Delta H_f^0([TiCp_2(CO)_2],c) = -\ 295,3 \pm 12,9\ kJ\ mol^{-1}$$

Tabela 8.20 - Entalpia de dissolução de $C_{14}H_8O_2$ em tolueno

$C_{14}H_8O_2$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	- ΔT/K	ΔH/kJ mol^{-1}
0,07468	0,35866	263,39	0,0307	22,55
0,08113	0,38964	262,45	0,0330	22,23
0,10015	0,48099	254,57	0,0420	22,23
0,06164	0,29603	252,69	0,0268	22,88
0,07968	0,38268	258,28	0,0327	22,07
$\Delta H_1 = +22,39 \pm 0,29\ kJ\ mol^{-1}$				

Tabela 8.21 - Entalpia de dissolução/reacção de $[TiCp_2(CO)_2]$ em tolueno, contendo $C_{14}H_8O_2$

$[TiCp_2(CO)_2]$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	ΔT/K	$-\Delta$H/kJ mol^{-1}
0,09095	0,38849	252,68	0,0438	28,49
0,12216	0,52180	257,81	0,0617	30,48
0,06825	0,29153	256,20	0,0330	29,00
0,04736	0,20230	258,80	0,0222	28,40
0,16106	0,68796	252,33	0,0818	30,00

$\Delta H_2 = -29,27 \pm 0,82$ kJ mol^{-1}

Tabela 8.22 - Entalpia de dissolução de $[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)]$ em tolueno

$[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)]$				
m/g	10^3n/mol	ε/J K^{-1}	$-\Delta$T/K	ΔH/kJ mol^{-1}
0,08668	0,22438	250,04	0,0097	10,81
0,09986	0,25850	254,05	0,0104	10,22
0,11760	0,30442	255,31	0,0126	10,57
0,10635	0,27530	254,80	0,0122	11,29
0,09158	0,23706	257,77	0,0094	10,22

$\Delta H_3 = +10,62 \pm 0,40$ kJ mol^{-1}

CAPITULO 9

ENTALPIAS DE LIGAÇÃO METAL-OXIGÉNIO EM COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

9.1 - DEFINIÇÕES TERMOQUÍMICAS DE FORÇA DE LIGAÇÃO

As energias necessárias para romper as ligações químicas de uma molécula, podendo traduzir, de uma forma quantitativa, as forças dessas ligações, são frequentemente consideradas sob perspectivas diferentes. Assim, em Espectroscopia, para uma molécula diatómica, AB, é possível definir as energias de dissociação V_o e D_o, a primeira das quais é medida a partir do mínimo da curva de energia potencial da molécula e a segunda determinada a partir do nível de mais baixa energia da molécula; os valores de V_o e D_o diferem entre si pela chamada "energia do ponto zero" da molécula, a zero Kelvin. D_o corresponde à energia interna ΔU_o^o do processo representado por

$$AB(g,0K) \longrightarrow A(g,0K) + B(g,0K)$$

em que todas as espécies estão nos seus estados fundamentais, à temperatura do zero absoluto; D_o designa-se então por energia de dissociação da ligação.

Por outro lado, em Termoquímica, as medições efectuam-se, geralmente, à temperatura de 298,15K. A esta temperatura, a variação de entalpia, ΔH_r^o, do processo de dissociação representado por

$$AB(g,298K) \xrightarrow{\Delta H_r^o} A(g,298K) + B(g,298K),$$

obtida através de valores termoquímicos (entalpias de formação)

$$\Delta H_r^o(298K) = \Delta H_f^o(A,g,298K) + \Delta H_f^o(B,g,298K) - \Delta H_f^o(AB,g,298K) \qquad (9.1)$$

é uma entalpia de dissociação da ligação A-B, D(A-B), diferindo de D_o e D^o_{298}, e relacionando-se com esta por

$$D^o_{298} = \Delta U^o_{298} = \Delta H^o_r(298K) - RT \qquad (9.2)$$

ou seja

$$D^o_{298} = D(A\text{-}B) - RT \qquad (9.3)$$

Embora o parâmetro D(A-B) 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.

Para uma molécula poliatómica gasosa MX_n (X representa um átomo), a entalpia de atomização, a 298,15K, define-se por

$$\Delta H^o_{atom} = \Delta H^o_f(M,g) + n\,\Delta H^o_f(X,g) - \Delta H^o_f(MX_n,g) \qquad (9.4)$$

Desde que se verifique equivalência estrutural das ligações M-X na molécula, $\Delta H^o_{atom}/n$ mede a <u>entalpia média de dissociação da ligação M-X</u>, $\overline{D}$(M-X), que, não tendo um significado físico real, é muitas vezes útil sob o ponto de vista termoquímico. A entalpia de atomização, ΔH^o_{atom}, relaciona-se com a energia de atomização, ΔU^o_{atom} por

$$\Delta U^o_{atom} = \Delta H^o_{atom} - nRT, \qquad (9.5)$$

pelo que $\Delta U^o_{atom}/n$ é uma medida da <u>energia média de dissociação</u>, calculável por $\overline{D}$(M-X) - RT.

No caso de uma molécula poliatómica gasosa ML_n (L re

presenta um radical poliatómico), define-se a entalpia da reacção de dissociação, representada por

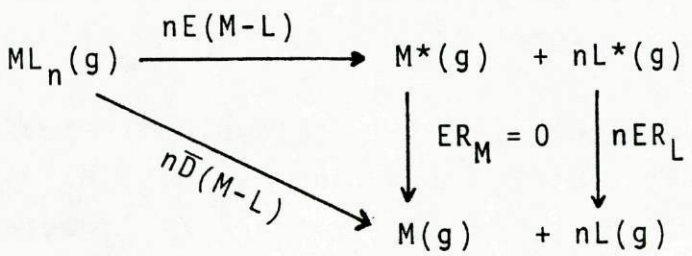
$$ML_n(g) \longrightarrow M(g) + nL(g),$$

como

$$\Delta H^o_{diss} = \Delta H^o_f(M, g) + n\,\Delta H^o_f(L,g) - \Delta H^o_f(ML_n,g) \qquad (9.6)$$

em que $\Delta H^o_{diss}/n$ é designada por <u>entalpia média de dissociação da ligação</u>, $\overline{D}$(M-L). Uma vez conhecido $\Delta H^o_f(ML_n,g)$ com base em dados experimentais, a entalpia de ligação M-L pode ser avaliada por $\overline{D}$(M-L), desde que se disponha de valores das entalpias de formação, no estado gasoso, do elemento M e do radical L. No caso de $\Delta H^o_f(L,g)$ não ser conhecido, continua a ser possível calcular ΔH^o_{atom} da molécula ML_n e assim repartir esta entalpia total pelas diferentes ligações da molécula ML_n, obtendo deste modo <u>termos</u> ou <u>contribuições de entalpias de ligação</u>.

É, assim, hábito distinguir entre <u>entalpia média de dissociação</u>, $\overline{D}$(M-L), e <u>termo de entalpia de ligação</u>, E(M-L), que constituem dois parâmetros termoquímicos considerados como "medidas" da energia metal-ligando, mas com significados distintos. Considere-se o ciclo seguinte:



Ciclo 9.1

onde

M* e L* representam os fragmentos, resultantes da rotura das ligações, sem qualquer reorganização, isto é, com as estruturas perfeitamente idênticas às que possuíam no composto ML_n;

M e L representam os mesmos fragmentos na sua configuração mais estável, isto é, depois de reorganizados.

Assim, E(M-L) representa apenas a variação de entalpia para o processo de rotura das ligações sem considerar qualquer energia de reorganização, ou seja, é uma medida directa da da "força da ligação", enquanto $\overline{D}$(M-L), podendo ser influenciada pelas energias de reorganização dos fragmentos, torna-se de mais difícil correlação com outros parâmetros moleculares - daí o seu menor significado em termos estruturais.

Do ciclo 9.1 trona-se evidente que:

$$n\,\overline{D}(M\text{-}L) = \Delta H_f^o(M,g) + n\,\Delta H_f^o(L,g) - \Delta H_f^o(ML_n,g) \quad (9.7)$$

e

$$n\,\overline{D}(M\text{-}L) = n\,E(M\text{-}L) + nER_L \quad (9.8)$$

donde se conclui que, com conhecimento de um dos parâmetros $\overline{D}$ ou E, o outro pode ser facilmente calculado desde que se saiba qual a energia de reorganização do radical L, ER_L.

Para moléculas em que o átomo central esteja ligado a diferentes átomos ou ligandos (por exemplo, $MX_mX'_n$ ou $ML_mL'_n$), a distribuição de ΔH^o_{atom} ou ΔH^o_{diss} entre as ligações torna-se uma escolha difícil,

$$ML_mL'_n(g) \longrightarrow M(g) + mL(g) + nL'(g)$$

$$\Delta H^{o}_{diss} = m\ \bar{D}(M\text{-}L) + n\ \bar{D}(M\text{-}L') \qquad (9.9)$$

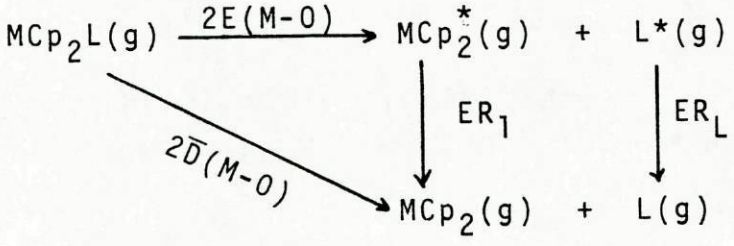
sendo vulgar considerar-se a hipótese de $\bar{D}(M\text{-}L)$ ser transferível de ML_{m+n} sem variação, desde que a reacção de redistribuição representada por

$$ML_{m+n}(g) + ML'_{m+n}(g) \longrightarrow ML_mL'_n(g) + ML_nL'_m(g)$$

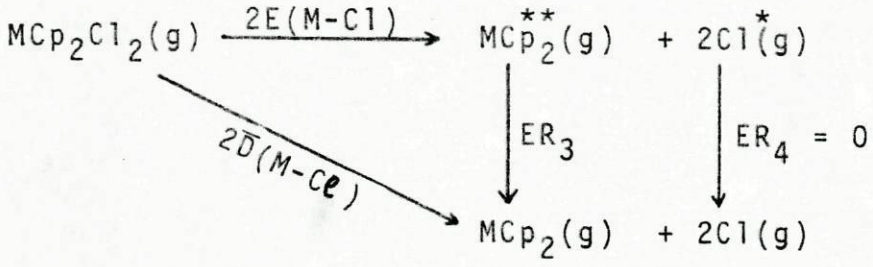
tenha uma variação de entalpia nula. Embora tal só raramente aconteça, a entalpia de redistribuição é muitas vezes pequena, pelo que esta hipótese é frequentemente usada, dada a simplificação que introduz.

9.2 - EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DE ENTALPIAS DE DISSOCIAÇÃO, $\bar{D}$, E TERMOS DE ENTALPIAS DE LIGAÇÃO, E, EM COMPLEXOS $[MCp_2L]$

Considerem-se para os complexos do tipo $[MCp_2L]$ (estudados no capítulo 8) e $[MCp_2Cl_2]$, por analogia com o referido por SIMÕES [180], os ciclos seguintes:



Ciclo 9.2



Ciclo 9.3

em que * e ** têm significado idêntico ao indicado para o ciclo 9.1.

Atendendo a que o valor de entalpia de uma reacção é dado por

$$\Delta H_r = \Sigma\Delta H_f^o(\text{produtos}) - \Sigma\Delta H_f^o(\text{reagentes}) \qquad (9.10)$$

verifica-se, de acordo com o ciclo 9.2, que

$$2\bar{D}(M\text{-}O) = 2E(M\text{-}O) + ER_1 + ER_L$$

$$= \Delta H_f^o(MCp_2,g) + \Delta H_f^o(L,g) - \Delta H_f^o(MCp_2L,g) \qquad (9.11)$$

e de acordo com o ciclo 9.3

$$2\bar{D}(M\text{-}Cl) = 2E(M\text{-}Cl) + ER_3 + ER_4$$

$$= \Delta H_f^o(MCp_2,g) + 2\,\Delta H_f^o(Cl,g) - \Delta H_f^o(MCp_2Cl_2,g) \qquad (9.12)$$

Subtraindo (9.11) e (9.12) membro a membro obtém-se

$$2\bar{D}(M\text{-}O) - 2\bar{D}(M\text{-}Cl) = \Delta H_f^o(L,g) - 2\,\Delta H_f^o(Cl,g) -$$

$$- [\Delta H_f^o(MCp_2L,g) - \Delta H_f^o(MCp_2Cl_2,g)] \qquad (9.13)$$

ou

$$2\overline{D}(M\text{-}O) - 2\overline{D}(M\text{-}Cl) = 2E(M\text{-}O) - 2E(M\text{-}Cl) + \\ + ER_1 + ER_L - ER_3 \qquad (9.14)$$

De (9.14) resulta

$$2E(M\text{-}O) - 2E(M\text{-}Cl) = 2\overline{D}(M\text{-}O) - 2\overline{D}(M\text{-}Cl) + \\ + (ER_3 - ER_1) - ER_L \qquad (9.15)$$

que, por sua vez se se atender a (9.13) e ao ciclo 9.2 se transforma em

$$2E(M\text{-}O) - 2E(M\text{-}Cl) = -2\,\Delta H_f^o(Cl,g) - [\Delta H_f^o(MCp_2L,g) - \\ - \Delta H_f^o(MCp_2Cl_2,g)] + (ER_3 - ER_1) + \\ + \Delta H_f^o(L^*,g) \qquad (9.16)$$

O conhecimento de $\overline{D}(M\text{-}O)$, através de (9.13), e de $E(M\text{-}O)$, através de (9.16), fica pois condicionado ao conhecimento de, respectivamente, $\overline{D}(M\text{-}Cl)$ e $E(M\text{-}Cl)$ no complexo MCp_2Cl_2, bem como de $\Delta H_f^o(L,g)$, de $(ER_3 - ER_1)$ e de $\Delta H_f^o(L^*,g)$; estes factos pressupõem o conhecimento das entalpias de formação, em fase gasosa, dos complexos $[MCp_2L]$ e $[MCp_2Cl_2]$.

9.3 - PARÂMETROS AUXILIARES: ALGUNS CÁLCULOS E ESTIMATIVAS

9.3.1 - VALORES DAS ENERGIAS DE REORGANIZAÇÃO ER_1 e ER_3

De acordo com o exposto em 9.2, torna-se necessário o conhecimento das energias de reorganização dos fragmentos MCp_2** e MCp_2*, provenientes respectivamente de $[MCp_2Cl_2]$ e $|MCp_2L|$, pois que o valor da diferença $(ER_3 - ER_1)$ só será igual a zero no caso de as respectivas estruturas serem idênticas. SALEMA[55] conclui, dos poucos dados estruturais conhecidos relativos a complexos do tipo MCp_2L_2 (M = Ti e HL é um ligando que, em alguns casos, coordena por um átomo de oxigénio), que apesar de em alguns casos a referida diferença ser desprezável, tal não pode ser considerado como a situação geral, pelo que $(ER_3 - ER_1)$ deverá ser frequentemente não nulo. SALEMA[55] refere ainda, com base em cálculos pelo método alargado das orbitais moleculares de Hückel efectuados por CALHORDA[181], que essas entalpias de reorganização dependem fundamentalmente dos ângulos Cp-Ti-Cp e, em menor grau dos comprimentos das ligações Ti-Cp e C-C; idênticos aspectos, relativos a complexos do tipo $[MCp_2L_2]$ (M = Ti, Mo ou W e HL é um ligando com um átomo coordenador de enxofre), foram recentemente estudados por CALHORDA[54], que apresenta uma extensão do estudo da variação de energia total dos fragmentos MCp_2 como função dos ângulos Cp-M-Cp, para M = Mo ou W. Como já tinha sido discutido anteriormente, por LAUHER e HOFFMANN [182], conclui-se que a geometria mais estável do fragmento MCp_2 para um metal com dois electrões d (Ti) é a correspondente a um ângulo próximo de 140°, enquanto para um metal com quatro electrões d (Mo,W) o ângulo correspondente será próximo de 180°. Estes trabalhos realçam ainda o facto de, nos casos conhecidos, as estruturas dos anéis ciclopentadienilo e as distâncias M-Cp se manterem aproximadamente constantes nos complexos MCp_2L_2, o mesmo não acontecendo com os ângulos Cp-M-Cp - daqui a estrei-

ta dependência entre as entalpias de reorganização dos fragmentos MCp_2 e os respectivos ângulos no complexo, a partir de que o fragmento se forma.

O uso correcto da equação (9.16) apenas será possível quando se dispuser de correlações entre entalpias de reorganização e ângulos Cp-M-Cp, para cada metal, e quando se conhecer a influência de outros parâmetros como distâncias M-Cp. No que respeita aos cinco complexos com ligações M-O, cujo estudo termoquímico se descreve no Capítulo 8, desta dissertação, não se tem conhecimento da existência das respectivas estruturas publicadas. Conforme se constata da literatura [54, 55, 181] as correcções devidas às parcelas $(ER_3 - ER_1)/2$ dos "termos de entalpia de ligação", nos casos estudados, não ultrapassam valores de - 5 kJ mol^{-1}, sendo portanto inferiores aos valores dos intervalos de incerteza associados a E(M-L). Na impossibilidade de, no presente trabalho, se calcularem os parâmetros ER_1, optou-se por não os estimar por falta de dados necessários, pelo que não se introduzindo os valores de $(ER_3 - ER_1)/2$ nos cálculos, estes conduzirão a valores pouco exactos de E(M-O).

Quanto ao valor $ER_3/2$ necessário no cálculo de $\overline{D}$(M-O) (ver equações 9.13 e 9.12) calculou-se para os diferentes casos, a partir dos valores indicados na literatura por CALHORDA [54, 181], e que são os seguintes:

$$ER_3(MoCp_2Cl_2) = - 82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$ER_3(WCp_2Cl_2) = - 107 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$ER_3(TiCp_2Cl_2) = - 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

9.3.2 - VALORES DE E(M-Cl) e $\overline{D}$(M-Cl)

Com base na hipótese formulada por SIMÕES [180] e pa-

ra ter em conta que $ER_3 \neq 0$, considerou-se

$$E(M\text{-}Cl) \text{ em } [MCp_2Cl_2] = \overline{D}(M\text{-}Cl) \text{ em } MCl_n \qquad (9.17)$$

em que n = 4 para M = Ti e n = 6 para M = Mo ou W. Os valores utilizados para E(M-Cl) neste trabalho foram os seguintes:

$$E(Mo\text{-}Cl) = 303,8 \pm 7,1 \text{ kJ mol}^{-1} \ ^{183}$$

$$E(W\text{-}Cl) = 347,3 \pm 0,8 \text{ kJ mol}^{-1} \ ^{183}$$

$$E(Ti\text{-}Cl) = 430,5 \pm 1,3 \text{ kJ mol}^{-1} \ ^{183}$$

Usando a equação (9.12) obtém-se, em $[MCp_2Cl_2]$,

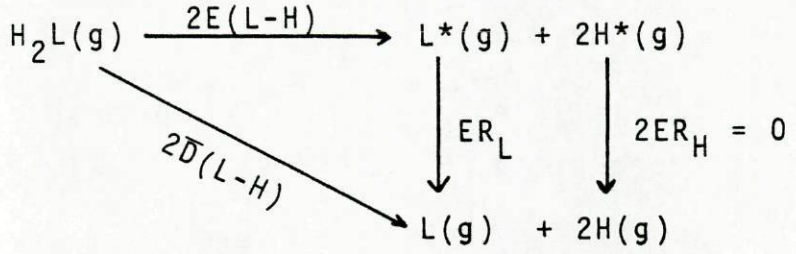
$$\overline{D}(Mo\text{-}Cl) = 262,8 \pm 7,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\overline{D}(W\text{-}Cl) = 293,8 \pm 0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\overline{D}(Ti\text{-}Cl) = 425,5 \pm 1,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

9.3.3 - VALORES DE $\Delta H_f^o(L^*,g)$. ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE $\Delta H_f^o(L,g)$

O cálculo de entalpia de formação de um fragmento L* inserido numa molécula do tipo ML_n não é simples, sendo contudo possível calcular a entalpia de formação de um fragmento equivalente, na molécula do respectivo ligando H_2L



Ciclo 9.4

$$\Delta H_f^o(L^*,g) = 2E(L-H) - 2\,\Delta H_f^o(H,g) + \Delta H_f^o(H_2L,g) \qquad (9.18)$$

$$\Delta H_f^o(L,g) = 2\,\overline{D}(L-H) - 2\,\Delta H_f^o(H,g) + \Delta H_f^o(H_2L,g) \qquad (9.19)$$

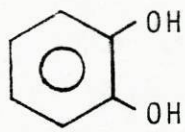
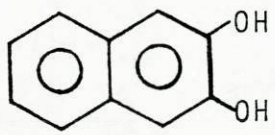
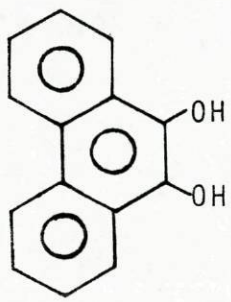
em que E(L-H) é um termo de entalpia de ligação e $\overline{D}$(L-H) é uma entalpia média de dissociação.

A entalpia de formação do fragmento L* no ligando, pode ser calculada pela expressão (9.18), desde que se obtenha o valor de E(L-H). Tal é possível usando um de vários métodos determinativos como: esquema de LAIDLER [184, 185], método de SANDERSON [186, 187, 188] ou correlações entre termos de entalpia de ligação e comprimentos de ligação. Note-se que o valor de $\Delta H_f^o(L^*,g)$ calculado por este processo é o valor correspondente ao fragmento L* no ligando que, habitualmente, se admite ser igual ao do fragmento L* na molécula do tipo ML_n, com base na hipótese simplificativa de que a estrutura de L é idêntica em H_2L e em ML_n.

No presente trabalho utiliza-se o parâmetro de Laidler para o valor de E(O-H) = 451,2 kJ mol^{-1} [5], a partir do qual, e considerando $\Delta H_f^o(H,g) = 217,997 \pm 0,006$ kJ mol^{-1} [116], se calcularam as entalpias de formação dos fragmentos L* dos vários ligandos, cujos valores se apresentam na tabela 9.1; nesta mesma tabela estão também indicados os valores das entalpias de formação, no estado gasoso, dos ligandos H_2L, valores estes utili-

zados nos cálculos de $\Delta H_f^o(L^*,g)$.

Tabela 9.1 - Entalpias de formação, no estado gasoso, de radicais orgânicos

H_2L	$\Delta H_f^o(g)/kJ\ mol^{-1}$	
	H_2L	L^*
	- 267,8 ± 1,7[a]	198,6 ± 1,7
	- 181,3 ± 4,7[a]	285,1 ± 4,7
	- 144 ± 6[b]	322 ± 6

a - este trabalho (ver Capítulo 6, tabela 6.1)

b - estimado (ver apêndice I)

O cálculo da entalpia de formação do fragmento L reorganizado, $\Delta H_f^o(L,g)$ exige o conhecimento da energia média de dissociação $\overline{D}(L-H)$, que no caso particular desta dissertação é $\overline{D}(O-H)$. Os valores da literatura para as energias de dissociação O-H para oito alcoois alifáticos, CH_3OH a $t\text{-}C_4H_9OH$,

variam entre (427 e 431) ± 8kJ mol^{-1}, enquanto para os ácidos etanóico [189], n-propanóico [189] e n-butanóico [189] são respectivamente, 469 ± 16 kJ mol^{-1}, 460 ± 16 kJ mol^{-1} e 431 ± 16 kJ mol^{-1}; valores publicados de idênticos parâmetros no fenol são de 356 [190], 362 ± 10 [191] e 363 ± 9 kJ mol^{-1} [192]; no ácido benzóico utiliza-se normalmente para D(O-H) o valor de 436 ± 4 kJ mol^{-1}. Contudo, na literatura não se encontram valores de D(O-H) em compostos do tipo catecol ou análogos, optando-se, no presente trabalho por não se efectuar qualquer estimativa desse valor, pois, além da falta de uma base sólida para esse fim, sobre qualquer estimativa recairia uma muito grande depêndencia de valores finais $\overline{D}$(M-O). Assim, torna-se impossível o cálculo de valores de $\overline{D}$(M-O) nos metalocenos dobrados estudados nesta dissertação, sendo contudo possível calcular o valor de

$$\left[\overline{D}(M\text{-}O)_{complexo} - \overline{D}(O\text{-}H)_{ligando}\right],$$

o qual, uma fixado o valor de $\overline{D}(O\text{-}H)_{ligando}$ permitirá o cálculo do valor final de $\overline{D}(M\text{-}O)_{complexo}$. Combinando a equação (9.13) com a equação (9.19) obtém-se

$$2\,\overline{D}(M\text{-}O) - 2\,\overline{D}(O\text{-}H) = 2\,\overline{D}(M\text{-}Cl) - \Delta H_f^o(MCp_2L,g) + \Delta H_f^o(MCp_2Cl_2,g) - 2\,\Delta H_f^o(Cl,g) - 2\,\Delta H_f^o(H,g) + \Delta H_f^o(H_2L,g) \qquad (9.20)$$

9.3.4 - VALORES DE ENTALPIAS DE SUBLIMAÇÃO DOS COMPLEXOS

Não se conhecem valores experimentais publicados para as entalpias de sublimação de nenhum dos metalocenos dobrados, estudados neste trabalho. Como se referiu no Capítulo 5 (ver 5.1.1), as tentativas efectuadas para a sua determinação

pela técnica de sublimação em vácuo, usando um microcalorímetro Calvet de altas temperaturas, não foram bem sucedidas: os complexos decomposeram-se a temperaturas elevadas, ou não sublimaram a temperaturas mais baixas. Assim, todos os valores de entalpias de sublimação tiveram de ser estimados, o que se fez tomando como base o "tipo" dos complexos, valores conhecidos na literatura de entalpias de sublimação de outros metalocenos dobrados e dos respectivos ligandos e, o facto, referido por SIMÕES [52], de as diferenças de entalpias de sublimação referentes a compostos organometálicos análogos de molibdénio e tungsténio serem em geral 4 kJ mol^{-1}. Os valores estimados estão registados na tabela 9.2, tendo-lhes sido atribuída uma incerteza de ± 8 kJ mol^{-1} que, contribuindo para dificultar a obtenção de valores precisos para os parâmetros energéticos das ligações, pensa-se ser suficientemente grande para que o valor verdadeiro esteja dentro dos limites definidos.

9.3.5 - ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DOS COMPLEXOS, NO ESTADO GASOSO

De acordo com o exposto no Capítulo 6 (ver 6.2), a combinação dos valores das entalpias de formação dos complexos, no estado cristalino (ver tabela 9.2), com os valores das respectivas entalpias de sublimação, permite o cálculo dos valores de entalpias de formação dos complexos, no estado gasoso. Tais valores apresentam-se na tabela 9.2.

Tabela 9.2 - Dedução de entalpias de formação padrão, no estado gasoso, a 298,15K e 101,325 kPa

Composto	$-\Delta H_f^0(c)$ / /kJ mol^{-1} [a]	$\Delta H^0_{sub.}$ / /kJ mol^{-1} [b]	$\Delta H_f^0(g)$ / /kJ mol^{-1}
$[MoCp_2(O_2C_6H_4)]$	130,6 ± 2,9	(100 ± 8)	- 30,6 ± 8,5
$[MoCp_2(O_2C_{10}H_6)]$	80,3 ± 3,2	(135 ± 8)	+ 54,7 ± 8,6
$[MoCp_2(O_2C_{14}H_8)]$	53,3 ± 10,4	(145 ± 8)	+ 91,7 ± 13,1
$[WCp_2(O_2C_6H_4)]$	112,8 ± 2,9	(104 ± 8)	- 8,8 ± 8,5
$[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)]$	322,6 ± 12,7	(165 ± 8)	-157,6 ± 15,0

a - resultados do Capítulo 8

b - valores estimados (ver 9.3.4)

9.4 - CÁLCULO DE E(M-O) e $[\overline{D}(M-O) - \overline{D}(O-H)]$. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os diversos parâmetros, sucessivamente indicados em 9.3, tornam, neste momento, possível o cálculo dos termos de entalpias de ligação, E(M-O), e das diferenças $[\overline{D}(M-O) - \overline{D}(O-H)]$ pela utilização das equações (9.16) e (9.20). Os seus valores indicam-se na tabela 9.3, tendo sido utilizados no seu cálculo os seguintes valores existentes na literatura

$\Delta H_f^o(Cl,g) = 121,30 \pm 0,01$ kJ mol^{-1} [116]

$\Delta H_f^o(MoCp_2Cl_2,g) = 4,6 \pm 4,9$ kJ mol^{-1} [177]

$\Delta H_f^o(WCp_2Cl_2,g) = 33,5 \pm 4,9$ kJ mol^{-1} [177]

$\Delta H_f^o(TiCp_2Cl_2,g) = -226,0 \pm 8,9$ kJ mol^{-1} [194]

Os valores calculados para $[\overline{D}(M-O) - \overline{D}(O-H)]$ são constantes nos diferentes complexos de molibdênio, permitindo afirmar que, *ou* $\overline{D}(O-H)$ nos ligandos e $\overline{D}(Mo-O)$ nestes complexos são constantes *ou* seguem exactamente a mesma tendência nos ligandos e nos complexos. Os valores de $\overline{D}(Mo-O)$ só podem ser calculados quando os valores de $\overline{D}(O-H)$ dos ligandos forem conhecidos. É pouco vantajoso tentar estimar, nestes casos, valores de $\overline{D}(O-H)$, uma vez que qualquer discussão de valores calculados para $\overline{D}(M-O)$ envolveria necessariamente uma discussão das estimativas efectuadas, ficando limitada por essas estimativas.

Por outro lado, os valores E(M-O) podem ser analisados com base nas estruturas dos complexos e, para efeitos comparativos registam-se na tabela 9.3 os correspondentes valores da literatura referentes a ligações semelhantes; estes valores calculados por A.R. DIAS e colaboradores [195, 196] são perfeitamente comparáveis, uma vez que o método de cálculo foi o mesmo que o usado nesta dissertação.

Dos valores de E(M-O) registados na tabela 9.3 conclui-se que, no caso dos complexos de titânio, E(Ti-O) é aproximadamente 31 kJ mol^{-1} menor no complexo derivado de fenantrenodiol do que nos complexos derivados de fenol ou carboxilatos, no caso de complexos de molibdênio, E(Mo-O) é aproximadamente 19 kJ mol^{-1} menor nos complexos do tipo catecolato do que nos carboxilatos e que E(W-O) é aproximadamente 10 kJ mol^{-1} menor no catecolato do que nos carboxilatos.

Tabela 9.3 - Parâmetros energéticos da ligação M-O em complexos $[MCp_2L]$. Outros valores para fins comparativos

Composto	E(M - O)/kJ mol^{-1}	$[\bar{D}(M-O) - \bar{D}(O-H)]$/ /kJ mol^{-1}
$[MoCp_2(O_2C_6H_4)]$	299 ± 9	- 193 ± 9
$[MoCp_2(O_2C_{10}H_6)]$	300 ± 9	- 192 ± 9
$[MoCp_2(O_2C_{14}H_8)]$	300 ± 10	- 192 ± 10
$[WCp_2(O_2C_6H_4)]$	346 ± 5	- 158 ± 5
$[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)]$	416 ± 9	- 40 ± 9
$[MoCp_2(OCOC_6H_5)_2]$	320 ± 12	
$[MoCp_2(OCOCF_3)_2]$	318 ± 12	
$[WCp_2(OCOC_6H_5)_2]$	357 ± 10	
$[WCp_2(OCOCF_3)_2]$	356 ± 10	
$[TiCp_2(OCOC_6H_5)_2]$	448 ± 9	
$[TiCp_2(OCOCF_3)_2]$	435 ± 9	
$[TiCp_2(OCOCCl_3)_2]$	448 ± 9	
$[TiCp_2(OC_6H_5)_2]$	455 ± 9	

Nos complexos do "tipo catecolato", o ligando coordena ao metal por dois átomos de oxigénio que tomam parte num anel de cinco lados, pelo que é de esperar a existência de uma certa tensão de instabilidade motivada por razões estereoquímicas, do que resultam as diferenças energéticas anteriormente citadas. É razoável esperar que a ordem destas energias de tensão seja Ti > Mo > W, uma vez que os comprimentos das ligações sugerem a ordem r(Ti-O) < r(Mo-O) < r(W-O).

Estes resultados sugerem que as energias das tensões estereoquímicas sejam da ordem de 62 $kJ\,mol^{-1}$ em $[TiCp_2(O_2C_{14}H_8)]$, descendo para cerca de 38 $kJ\,mol^{-1}$ no $[MoCp_2L]$ (L = $O_2C_6H_4$, e $O_2C_{14}H_8$) e caindo, ainda, para cerca de 20 $kJ\,mol^{-1}$ no $[WCp_2(O_2C_6H_4)]$.

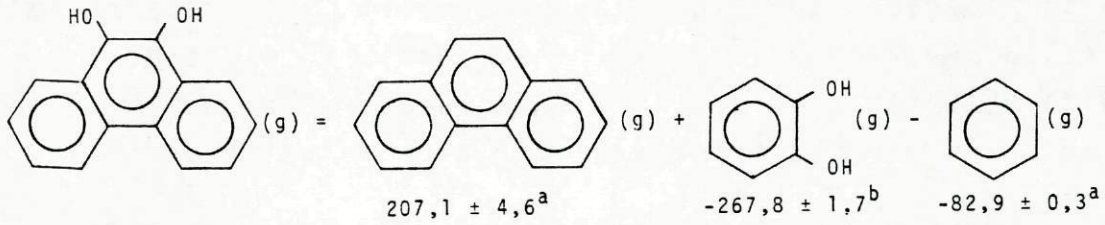
Muito embora a tendência destes valores pareça explicável e lógica, será incorrecto dar muito significado aos seus valores absolutos, uma vez que na sua dedução usaram-se valores auxiliares, que, em alguns casos, não são da melhor qualidade, enquanto que alguma incerteza é também introduzida pela necessidade de proceder a estimativas de entalpias de sublimação, particularmente no caso destes complexos.

APÊNDICES

APÊNDICE I

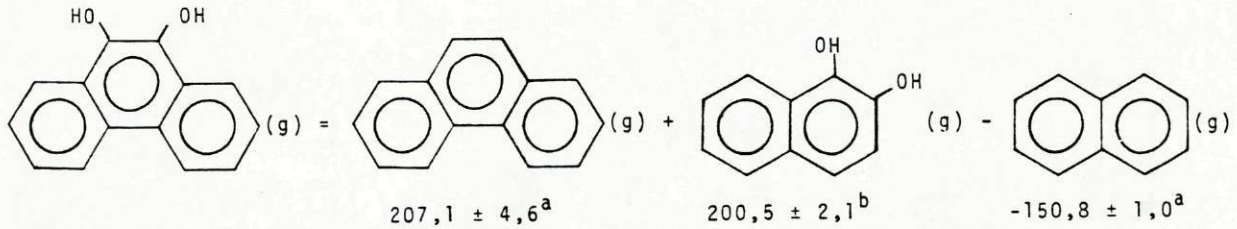
ESTIMATIVA DE ENTALPIA DE FORMAÇÃO DO 9,10-FENANTRENODIOL

A estimativa da entalpia de formação do 9,10-fenantrenodiol foi obtida de acordo com os seguintes esquemas (valores em $kJ\ mol^{-1}$).



$207,1 \pm 4,6^{a}$ $\quad -267,8 \pm 1,7^{b}$ $\quad -82,9 \pm 0,3^{a}$

Esquema A



$207,1 \pm 4,6^{a}$ $\quad 200,5 \pm 2,1^{b}$ $\quad -150,8 \pm 1,0^{a}$

Esquema B

a - referência[5]

b - este trabalho

Os dois esquemas fornecem, respectivamente, os valores de -143,6 ± 4,9 e -144 ± 5,2 kJ mol^{-1} para ΔH_f^0(9,10-fenantrenodiol,g), pelo que se escolheu um valor aproximado de -144 ± ± 6 kJ mol^{-1}. A entalpia de sublimação do composto foi estimada com base nas diferenças (Δ) entre as entalpias de vaporização/sublimação[5] dos seguintes compostos:

1,2-dihidroxibenzeno/benzeno Δ = 52 kJ mol^{-1}

2,3-dihidroxibenzeno/benzeno Δ = 48 kJ mol^{-1}

Assumindo uma diferença média de 50 kJ mol^{-1} para as entalpias de sublimação do hidrocarboneto aromático e do correspondente derivado com dois grupos OH em posição orto, e tendo em consideração que a entalpia de sublimação do fenantreno[5] é de +90,8 ± 4,2 kJ mol^{-1}, estima-se para a entalpia de sublimação do 9,10-fenantrenodiol 141 ± 8 kJ mol^{-1}; a incerteza é ampliada para dar uma maior credibilidade ao valor estimado.

Os valores de ΔH_f^0(g) e $\Delta H_{sub.}$ conduzem a ΔH_f^0(fenantrenodiol,c) = -285 ± 10 kJ mol^{-1}.

APÊNDICE II

COMENTÁRIOS SOBRE A ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO TITÂNIO-CARBONILO, $\bar{D}$ (Ti-CO)

Não é, de momento, possível analisar extensivamente a energética da ligação Ti-CO em complexos do tipo $[TiCp_2(CO)_2]$. Isto deve-se à falta de vários parâmetros necessários e até à quase não existência de valores de idêntica ligação noutros compostos. Com efeito, dos valores de energias de dissociação conhecidos para a ligação M-CO[62], admite-se que a sua ordem de grandeza será $\bar{D}$ (Ti - CO) $\simeq$ 180 kJ mol^{-1}[197].

Em face do exposto, é possível unicamente fazer uma estimativa grosseira de $\bar{D}$ (Ti - CO) em $[TiCp_2(CO)_2]$, o que se efectua de seguida.

Considerem-se os processos descritos por:

$$[TiCp_2(CO)_2](g) \longrightarrow [TiCp_2](g) + 2CO(g)$$

e

$$[TiCp_2Cl_2](g) \longrightarrow [TiCp_2](g) + 2Cl(g)$$

donde é imediato deduzir-se que:

$$2\,\bar{D}(Ti - CO) = \Delta H_f^0(TiCp_2,g) + 2\,\Delta H_f^0(CO,g) - \Delta H_f^0[TiCp_2(CO)_2,g] \qquad (II - 1)$$

e

$$2\,\bar{D}(Ti - Cl) = \Delta H_f^0(TiCp_2,g) + 2\,\Delta H_f^0(Cl,g) - \Delta H_f^0(TiCp_2Cl_2,g) \qquad (II - 2)$$

Subtraindo membro a membro (II - 1) e (II - 2), obtém-se:

$$2\,\bar{D}(Ti - CO) - 2\,\bar{D}(Ti - Cl) = 2\,\Delta H_f^0(CO,g) - \Delta H_f^0[TiCp_2(CO)_2,g] - 2\,\Delta H_f^0(Cl,g) + \Delta H_f^0(TiCp_2Cl_2,g) \qquad (II - 3)$$

Usando os seguintes valores auxiliares:

$\Delta H_f^0(CO,g) = -110,52 \pm 0,01$ kJ mol^{-1} [188, 176]

$\Delta H_f^0(Cl,g) = 121,30 \pm 0,01$ kJ mol^{-1} [116]

$\Delta H_f^0(TiCp_2Cl_2,g) = -266,0 \pm 8,9$ kJ mol^{-1} [194]

$\Delta H_f^0[TiCp_2(CO)_2,c] = -295,3 \pm 12,9$ kJ mol^{-1} (este trabalho)

$\Delta H_{sub.}^0[TiCp_2(CO)_2,c] = 94 \pm 10$ kJ mol^{-1} (valor estimado)

concluiu-se que:

$$2\,\bar{D}(Ti - CO) - 2\,\bar{D}(Ti - Cl) \simeq -528 \pm 18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Admitindo para $\bar{D}(Ti - Cl)$ o mesmo valor referido em 9.3.2, 425,5 ± 1,3 kJ mol^{-1}, concluiu-se que $\bar{D}(Ti - CO) \simeq 161 \pm 18$ kJ mol^{-1}.

Note-se que o cálculo do valor de E(Ti - CO) não é possível, actualmente, devido a não se conhecerem as energias de reorganização verificadas na molécula.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. E.W. WASHBURN, editor, *"International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology"*, McGraw-Hill, New York and London, 8 partes (1926-1933).

2. M.S. KHARASCH, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 2, 359 (1929).

3. F.D. ROSSINI, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 6, 1 (1931).

4. F.D. ROSSINI, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 22, 407 (1939).

5. J.D. COX e G. PILCHER, *"Thermochemistry of Organic and Organometallic compounds"*, Academic Press, London (1970).

6. J.D. COX, *Pure and Applied Chemistry*, 8, 143 (1964).

7. L.H. LONG e R.G.W. NORRISH, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, *A 241*, 587 (1949).

8. W.H. JOHNSON, M.V. KILDAY e E.J. PROSEN, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, *65 A*, 215 (1961).

9. A.S. CARSON, E.M. CARSON e B.R. WILMSHURST, *Nature (London)*, *170*, 320 (1952).

10. A.S. CARSON e B.R. WILMSHURST, *J. Chem. Thermodynamics*, 3, 251 (1971).

11. D.M. FAIRBROTHER e H.A. SKINNER, *Trans. Faraday Soc.*, 52, 956 (1956).

12. J.V. DAVIES, A.E. POPE e H.A. SKINNER, *Trans. Faraday Soc.*, *59*, 2233 (1963).

13. K.J. CAVELL e G. PILCHER, *J.C.S. Faraday Trans. I*, *73*, 1590 (1977).

14. D.S. BARNES, D.A. PITTAM, G. PILCHER, H.A. SKINNER e Y. VIRMANI, *J. Less - Common Metals*, *36*, 177 (1974).

15. D.S. BARNES, D.A. PITTAM, G. PILCHER, H.A. SKINNER e Y. VIRMANI, *J. Less - Common Metals*, *38*, 53 (1974).

16. A.K. FISCHER, F.A. COTTON e G. WILKINSON, *J. Am. Chem. Soc.*, *79*, 2044 (1957).

17. F.A. COTTON, A.C. FISCHER e G. WILKINSON, *J. Am. Chem. Soc.*, *81*, 800 (1959).

18. V.I. TEL'NOI, I.B. RABINOVICH, B.G. GRIBOV, A.S. PASHINKIN, B.A. SALAMATIN e V.I. CHERNOVA, *Russ. J. Phys. Chem.*, *46*, 465 (1972).

19. J.A. CONNOR, H.A. SKINNER e Y. VIRMANI, *J. C. S. Faraday Trans. I*, *69*, 1218 (1973).

20. V.I. TEL'NOI, I.B. RABINOVICH, V.N. LATYAEVA e A.N. LINEVA, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, *197*, 353 (1971), citada na referência [62].

21. S. SUNNER, *Svensk. Kem. Tids.*, *58*, 71 (1946).

22. J.L. BILLS e F.A. COTTON, *J. Phys. Chem.*, *68*, 806 (1964).

23. G.P. ADAMS, A.S. CARSON e P.G. LAYE, *Trans. Faraday Soc.*, *65*, 113 (1969).

24. A.S. CARSON, E.M. CARSON, P.G. LAYE, J.A. SPENCER e W.V. STEELE, *Trans. Faraday Soc.*, *66*, 2459 (1970).

25. W.D. GOOD, D.W. SCOTT e G. WADDINGTON, *J. Phys. Chem.*, *60*, 1090 (1956).

26. W.D. GOOD, D.W. SCOTT, J.L. LACINA e J.P. McCULLOUGH, *J. Phys. Chem.*, *63*, 1139 (1959).

27. A.S. CARSON, P.G. LAYE, J.A. SPENCER e W.V. STEELE, *J. Chem. Thermodynamics*, *4*, 783 (1972).

28. B.S. ISEARD, J.B. PEDLEY e J.A. TREVERTON, *J. Chem. Soc. (A)*, 3095 (1971).

29. W.V. STEELE, *J. Chem. Thermodynamics*, *10*, 445 (1978).

30. C.T. MORTIMER e P. SELLERS, *J. Chem. Soc.*, 1965 (1964).

31. W.V. STEELE, *J. Chem. Thermodynamics*, *11*, 187 (1979).

32. D.S. BARNES e C.T. MORTIMER, *J. Chem. Thermodynamics*, *5*, 371 (1963).

33. W.D. GOOD, D.M. FAIRBROTHER e G. WADDINGTON, *J. Phys. Chem.*, *62*, 853 (1958).

34. A.J. HEAD e W.D. GOOD, *"Combustion of Liquid/Solid Organic Compounds With Non-Metallic Hetero-Atoms"*, Capítulo 9 da referência [85].

35. M. MANSSON, S. RANDZIO e S. SUNNER, *"Abstracts of 5th International Conf. Chem. Thermodynamics"*, Roneby, Sweden, abstract 54 (1977).

36. G. PILCHER, *"Inorganic Thermochemistry Meeting"*, University of Leicester, Inglaterra, Setembro 1979.

37. R.M. METZGER, C.S. KUO e E.S. ARAFAT, *J. Chem. Thermodynamics*, *15*, 841 (1983).

38. S.N. HAJIEV, K.K. KERIMOV, F.S. HAJIEVA e V.L. IGNAT'YEV, *J. Chem. Thermodynamics*, *12*, 509 (1980).

39. F.D. ROSSINI, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, *7*, 329 (1931).

40. G. PILCHER, A.S. PELL e D.J. COLEMAN, *Trans. Faraday Soc.*, *60*, 499 (1964).

41. A.S. PELL e G. PILCHER, *Trans. Faraday Soc.*, *61*, 71 (1965).

42. J.A. CONNOR, H.A. SKINNER e Y. VIRMANI, *J. C. S. Faraday Trans. I*, *68*, 1754 (1972).

43. J.A. CONNOR, H.A. SKINNER e Y. VIRMANI, *Faraday Symposia of the Chemical Society nº 8*, "High Temperature Studies in Chemistry", 18 (1973).

44. J.A. CONNOR, N.I. EL-SAIED, J.A.M. SIMÕES e H.A. SKINNER, *J. Organometal. Chem.*, *212*, 405 (1981).

45. Y. VIRMANI, D.S. BARNES e H.A. SKINNER, *J. C. S. Dalton Trans.*, 399 (1974).

46. M.T. ZAFARANI-MOATTAR, *Ph.D.Thesis*, University of Manchester, Inglaterra (1979).

47. F.A. ADEDEJI, D.L.S. BROWN, J.A. CONNOR, W.L. LEUNG, I.M. PAZ-ANDRADE e H.A. SKINNER, *J. Organometal. Chem.*, *97*, 221 (1975).

48. J.L. McNAUGHTON e C.T. MORTIMER, *"Differential Scanning Calorimetry"* em H.A. SKINNER (editor), *International Review of Science, Physical Chemistry*, Series Two, Vol. 10, Butter Worths, London (1975).

49. C.T. MORTIMER, *"Differential Scanning Calorimetry"*, em M. A.V. Ribeiro da Silva (editor), *"Thermochemistry and Its Applications to Chemical and Biological Systems"*, NATO ASI Series, Series C, Vol. 119, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holanda (1984).

50. K.J. CAVELL, C.D. GARNER, G. PILCHER e S. PARKES, *J. C. S. Dalton Trans.*, 1914 (1979).

51. 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).

52. J.A.M. SIMÕES, *Tese de Doutoramento*, I.S.T., Lisboa (1980).

53. A.R. DIAS, J.A.M. SIMÕES e C. TEIXEIRA, *J. C. S. Dalton Trans.*, 1178 (1981).

54. M.J. CALHORDA, A.R DIAS, J.A.M. SIMÕES e C. TEIXEIRA, *J. C. S. Dalton*, 2659 (1984).

55. M.M.S. SALEMA, *Tese de Doutoramento*, I.S.T., Lisboa (1984).

56. H.A. SKINNER, *Advan. Organometal. Chem.*, 2, 49 (1964).

57. W.V. STEELE, *"The Thermochemistry of Organometallic Compounds"*, Cap. 6 de *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, Section A, 71, The Chemical Society, London (1974).

58. G. PILCHER, *"Thermochemistry of Organometallic Compounds Containing Metal-Carbon Linkages"*, em H.A. SKINNER (editor), *International Review of Science, Physical Chemistry*, Series Two, Vol. 10, Butterworths, London (1975).

59. H.A. SKINNER, *J. Chem. Thermodynamics*, *10*, 309 (1978).

60. M.N. JONES e H.A. SKINNER, *"Thermochemistry"*, Cap. 9 de *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, Section C, *76*, The Royal Society of Chemistry, London (1979).

61. M.N. JONES e H.A. SKINNER, *"Thermochemistry"*, Cap. 2 de *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, Section C, *79*, The Royal Chemical Society, London (1982).

62. G. PILCHER e H.A. SKINNER, *"Thermochemistry of organometallic Compounds"*, Cap. 2 de *"The Chemistry of metal-carbon bond"*, F.R. HARTLEY e S. PATAI, editores, John Wiley & Sons Ltd, New York (1982).

63. J.U. MONDAL e D.M. BLAKE, *Coord. Chem. Reviews*, *47*, 205 (1982).

64. P.M. BURKINSHAW e C.T. MORTIMER, *Coord. Chem. Reviews*, *48*, 101 (1983).

65. J.B. PEDLEY e J. RYLANCE, *"N.P.L. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds"*, University of Sussex (1977).

66. IUPAC, *Pure App. Chem.*, *51*, 409 (1979).

67. A.I. VOGEL, *"A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis"*, Longmans, Green and CO., London (1948).

68. IUPAC, *"Nomenclature of Organic Chemistry"*, Butterworths, Londres (1969).

69. D.F. SHRIVER, *"The Manipulation of Air-Sensitive Compounds"*, McGraw-Hill Book Company, New York (1969).

70. R. BRUCE KING, *"Organometallic Synthesis"*, Vol. III, Pittsburgh (1965).

71. M.L.H. GREEN e P.J. KNOWLES, *J. C. S. Perkin Trans. I*, 989 (1973).

72. R.L. COOPER e M.L.H. GREEN, *J. Chem. Soc. (A)*, 1155 (1967).

73. E. SAMUEL, *Bull. Soc. Chim. France*, *11*, 3548 (1966).

74. B. DEMERSEMAN, G. BOUQUET e M. BIGORGUE, *J. Organometal. Chem.*, *101*, C24-C26 (1975).

75. M.L. GREEN e W.E. LINDSELL, *J. Chem. Soc. (A)*, 1455 (1967).

76. K. ANDRÄ, *J. Organometal. Chem.*, *11*, 567 (1968).

77. E. GORE, M.L.H. GREEN, M.G. HARRISS, W.E. LINDSELL e H. SHAW, *J. Chem. Soc. (A)*, 1981 (1969).

78. C. FLORIANI e G. FACHINETTI, *J. C. S. Chem. Comm.*, 790 (1972).

79. *Ber*, *43*, 789 (1910).

80. D.D. PERRIN, W.L.F. ARMAREGO e D.R. PERRIN, *"Purification of Laboratory Chemicals"*, 2nd edition, Pergamon Press, Oxford (1980).

81. J.L.O. CABRAL, *Química Analítica Complementar, Trabalhos Práticos"*, Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto (1968-1969).

82. H.C. DICKINSON, *Bull. Nat. Bur. Stand.*, *11*, 189 (1915).

83. F.D. ROSSINI, editor, *"Experimental Thermochemistry"*, Vol. I, Interscience, New York (1956).

84. H.A. SKINNER, editor, *"Experimental Thermochemistry"*, Vol. II, Interscience, New York (1962).

85. S. SUNNER e M. MANSSON, editores, *"Experimental Chemical Thermodynamics, Vol. I - Combustion Calorimetry"*, I.U.P.A.C., Pergamon Press, Oxford (1979).

86. J. COOPS, K. VAN NES, A. KENTIE e J.W. DIENSKE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, *66*, 113 (1947).

87. A. MAGNUS e F. BECKER, *F. Z. Physik. Chem.*, *196*, 378 (1951), citada no Cap. 17 de Ref. [85].

88. D.D. WAGMAN, W.H. EVANS, V.B. PARKER, R.H. SCHUMM, I. HALOW, S.M. BAILEY, K.L. CHURNEY e R.L. NUTTALL, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, *11* (1982); Suplemento nº 2.

89. D.S. BARNES e G. PILCHER, *J. Chem. Thermodynamics*, *7*, 377 (1975).

90. M.L.C.C.H. FERRÃO, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1982).

91. A.R. CHALLONER, H.A. GUNDRY e A.R. MEETHAM, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, Ser. A, *247*, 553 (1955).

92. H.A. GUNDRY, D. HARROP, A.J. HEAD e G.B. LEWIS, *J. Chem. Thermodynamics*, *1*, 321 (1969).

93. J. BICKERTON, G. PILCHER e G. AL-TAKHIN, *J. Chem. Thermodynamics*, *16*, 373 (1984).

94. PARR, *"Instructions and Methods for Parr Oxygen Bombs"*, Manual nº 148, Parr Instrument Company, Illinois, E.U.A. (1981).

95. J. COOPS, R.S. JESSUP e K. VAN NES, *"Calibration of Calorimeters, for reactions in a bomb at constant volume"*, Capítulo 3 da referência [83].

96. E.J. PROSEN e F.D. ROSSINI, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, *27*, 289 (1941).

97. R.S. JESSUP, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, *21*, 475 (1938).

98. W.N. HUBBARD, D.W. SCOTT e G. WADDINGTON, *J. Phys. Chem.*, *58*, 152 (1954).

99. E.J. PROSEN e F.D. ROSSINI, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, *33*, 255 (1944).

100. R.S. JESSUP e C.B. GREEN, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, *13*, 469 (1934).

101. R.S. JESSUP, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, *29*, 247 (1942).

102. E.J. PROSEN e F.D. ROSSINI, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, *33*, 439 (1944).

103. J. COOPS, N. ADRIAANSE e K. VAN NES, *Rec. Trav. Chim.*, *75*, 237 (1956).

104. H.A. GUNDRY e A.R. MEETHAM, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 664 (1958).

105. A.R. MEETHAM e J.A. NICHOLLS, *Proc. Roy. Soc. London*, A 256, 384 (1960).

106. J.H. HU, H.K. YEN e Y.L. GENG, *Acta Chimica Sinica*, 32, 242 (1966).

107. H. PETERS e E. TAPPE, *Mber. Deut. Akad. Wiss. Berlin*, 9, 828 (1967), citada na referência [5].

108. K.L. CHURNEY e G.T. ARMSTRONG, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 72 A, 453 (1968).

109. C. MOSSELMAN e H. DEKKER, *Rec. Trav. Chim.*, 88, 161 (1969).

110. E.W. WASHBURN, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 10, 525 (1933).

111. G. PILCHER, Comunicação Pessoal/Universidade de Manchester (1981).

112. G. PILCHER, J. BICKERTON e M.D.M.C. RIBEIRO DA SILVA, *J. Chem. Thermodynamics*, 16, 401 (1984).

113. G. PILCHER, *"Combustion Calorimetry"* em *"Proceedings of the Summer School on Calorimetry"*, R. BARBUCCI (editor), Edizioni Scuola Universitaria, Florença - Itália (1979).

114. J. COOPS e K. VAN NES, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 66, 161 (1947).

115. W.N. HUBBARD, D.W. SCOTT e G. WADDINGTON, *"Standard States and Corrections for Combustions in a Bomb at Constante Volume"*, Capítulo 5 da referência [83].

116. CODATA, *J. Chem. Thermodynamics*, *10*, 903 (1978).

117. G. PILCHER, Programa WASH CHON, Chemistry Department, University of Manchester (1979).

118. IUPAC, *J. Chem. Thermodynamics*, *13*, 603 (1981).

119. F.D. ROSSINI, *"Assignment of Uncertainties to Thermochemical Data"*, Capítulo 14 da referência [83].

120. G. OLOFSSON, *"Assigment of uncertaintes"*, Capítulo 6 da referência [85].

121. S.A. KUDCHADKER, A.P. KUDCHADKER, R.C. WILHOIT, B.J. ZWOLINSKI, *Thermochimica Acta*, *30*, 319 (1979).

122. R.D. STULL, E.F. WESTRUM e G.C. SINKE, *"The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds"*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1969).

123. M. COLOMINA, M.V. ROUX e C. TURRION, *J. Chem. Thermodynamics*, *6*, 571 (1974).

124. A. FINCH, P.J. GARDNER e D. WU, *Thermochimica Acta*, *66*, 333 (1983).

125. F. STOHMANN e H. LANGBEIN, *J. Prakt. Chem.*, *45*, 305 (1892), citada nas referências [2] e [124].

126. E. CALVET, *"Microcalorimetry of Slow Phenomena"*, Capítulo 12 da referência [83].

127. E. CALVET, *"Recent Progress in Microcalorimetry"*, Capítulo 17 da referência [84].

128. E. CALVET e H. PRAT, *"Microcalorimétrie. Applications Physico-Chimiques et Biologiques"*, Masson, Paris (1956).

129. D.L.S. BROWN, J.A. CONNOR e H.A. SKINNER, *J. Organometal. Chem.*, *81*, 403 (1974).

130. D.L.S. BROWN, J.A. CONNOR e H.A. SKINNER, *J. C. S. Faraday Trans. I.*, *70*, 1649 (1974).

131. L. MALASPINA, G. BARDI e R. GIGLI, *J. Chem. Thermodynamics*, *5*, 845 (1973).

132. S. MURATA, M. SAKIYAMA e S. SEKI, *J. Chem. Thermodynamics*, *14*, 707 (1982).

133. J.D. COX, *Pure Appl. Chem.*, *40*, 399 (1974).

134. S. MURATA, M. SAKIYAMA e S. SEKI, *J. Chem. Thermodynamics*, *14*, 723 (1982).

135. C.G. de KRUIF, H.A. OONK, *J. Chem. Ing. Tech.*, *45*, 455 (1973), referência citada por [134].

136. M. DAVIES, J.I. JONES, *Trans. Faraday Soc.*, *54*, 1042 (1954), referência citada por [134].

137. J.P. MURRAY, K.J. CAVELL e J.O. HILL, *Thermochimica Acta*, *36*, 97 (1980).

138. M. COLOMINA, P. JIMENEZ e C. TURRION, *J. Chem. Thermodynamics*, *14*, 779 (1982).

139. C.G. de KRUIF e J.G. BLOCK, *J. Chem. Thermodynamics*, *14*, 201 (1982).

140. A. MAGNUS, *Z. Phys. Chem.*, *9*, 141 (1956), citada pela referência [121].

141. K.L. WOLF e H.G. TRIESCHMANN, *Z. Phys. Chem. Abt. B.*, *27*, 376 (1934), citada por referência [124].

142. H.A. SKINNER, *"Thermochemistry of molecules, molecules-ions and free radicals. Factors influencing bond energies in these species"*, em M.A.V. Ribeiro da Silva (editor), *"Thermochemistry and its Applications to Chemical and Biochemical Systems"*, NATO ASI Series, Series C, Vol. 119, D. Reidel Publishing Company, Dordiecht, Holanda (1984).

143. S.W. BENSON, *"Thermochemical Kinetics"*, 2ª edição, J. Wiley, New York (1976).

144. M.M.H.M. BASTOS, *"Métodos semi-empíricos para o cálculo de propriedades termodinâmicas de alcanos"*, Monografia Científica, Departamento de Química, Faculdade de Ciências do Porto (1982).

145. J.D. COX, *"A Method for Estimating the Enthalpies of Formation of Benzene derivatives, in the Gas State"*, NPL Report Chem. 83, Teddington, U.K. (1978).

146. J.O. FENWICK, D. HARROP e A.J. HEAD, *J. Chem. Thermodynamics*, *7*, 943 (1975).

147. N.D. LEBEDEVA, Yu. A. KATIN e G. Ya. AKHMEDOVA, *Russ. J. Phys. Chem.*, *45*, 1192 (1971).

148. G. PILCHER, Comunicação Pessoal, Projecto de Investigação Universidade do Porto/Universidade de Manchester, 1985.

149. E. BERLINER, *J. Am. Chem. Soc.*, *68*, 49 (1946).

150. H.S. HULL, A.F. REID e A.G. TURNBULL, *Inorg. Chem.*, *6*, 805 (1967).

151. H.S. HULL e A.G. TURNBULL, *Inorg. Chem.*, *6*, 2020 (1967).

152. F.A. ADEDEJI, K.J. CAVELL, S. CAVELL, J.A. CONNOR, G. PILCHER e H.A. SKINNER e M.T. ZAFARANI-MOATTAR, *J. C. S. Faraday Trans. I*, *75*, 603 (1979).

153. J.C.G. CALADO, A.R. DIAS, J.A.M. SIMÕES e M.A.V. RIBEIRO DA SILVA, *J. Organometal. Chem.*, *174*, 77 (1979).

154. J.C.G. CALADO, A.R. DIAS e J.A.M. SIMÕES, *J. Organometal. Chem.*, *195*, 203 (1980).

155. J.C.G. CALADO, A.R. DIAS, J.A.M. SIMÕES e M.A.V. RIBEIRO DA SILVA, *Rev. Port. Quim.*, *21*, 129 (1979).

156. M.A.V. RIBEIRO DA SILVA, *Ph. D. Thesis*, University of Surrey, Inglaterra (1973).

157. H.A. SKINNER, J.M. STURTEVANT e STIG SUNNER, *"The Design and Operation of Reaction Calorimeters"*, Capítulo 9 da referência [84].

158. S. SUNNER e I. WADSÖ, *Acta Chem. Scand.*, *13*, 97 (1959).

159. S. SUNNER e I. WADSÖ, *Science Tools*, *13*, 1 (1966).

160. J.H. FOSSUM, P.C. MARKUNAS e J.A. RIDDICK, *Anal. Chem.*, *23*, 491 (1951).

161. R.J. IRVING e I. WADSÖ, *Acta Chem. Scand.*, *18*, 195 (1964).

162. S.R. GUNN, *J. Chem. Thermodynamics*, *2*, 535 (1970).

163. S.R. GUNN, J.A. WATSON, H. MACKLE, H.A. GUNDRY, A.J. HEAD, M. MANSON e S. SUNNER, *J. Chem. Thermodynamics*, *2*, 549 (1970).

164. R. RYCHLÝ e V. PEKÁREK, *J. Chem. Thermodynamics*, *9*, 391 (1977).

165. 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).

166. C.E. VANDERZEE, D.H. WAUGH e N.C. HAAS, *J. Chem. Thermodynamics*, *13*, 1 (1981).

167. W.F. KOCH, D.L. BIGGS, H. DIEHL, *Talanta*, *22*, 637 (1975).

168. J.O. HILL, G. OJELUND e I. WADSÖ, *J. Chem. Thermodynamics*, *1*, 111 (1969).

169. D.J. EATOUGH, J.J. CRISTENSEN e R.M. IZATT, *J. Chem. Thermodynamics*, *7*, 417 (1975).

170. I. WADSÖ, *Science Tools*, *13*, 33 (1966).

171. S.R. GUNN, *J. Chem. Thermodynamics*, *3*, 19 (1971).

172. S. SUNNER, *"Basic Principles of Combustion Calorimetry"*, Capítulo 2 da referência [85].

173. C.E. VANDERZEE, *J. Chem. Thermodynamics*, *13*, 947 (1981).

174. C.E. VANDERZEE, *J. Chem. Thermodynamics*, 13, 1139 (1981).

175. R.C. WEAST, editor, *"Handbook of Chemistry and Physics"*, 55th edition, CRC Press, Cleveland - Ohio (1974).

176. J.D. COX, *CATCH Tables, Halogen Compounds*, School of Molecular Sciences, University of Sussex, Brighton (1972).

177. V.I. TEL'NOI, I.B. RABINOVICH, K.V. KIR'YANOV e A.S. SMIRNOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 231, 733 (1976), citada por referência [62].

178. V.I. TEL'NOI e I.B. RABINOVICH, *Uspe Khi Khim.*, 46, 1137 (1977), referência citada por [55].

179. L.R. FIELD, E. WILHELM e R.R. BATTINO, *J. Chem. Thermodynamics*, 6, 237 (1974).

180. A.R. DIAS e J.A.M. SIMÕES, *Rev. Port. Quim.*, 24, 191 (1982).

181. M.J. CALHORDA, R.G. COSTA, A.R. DIAS e J.A.M. SIMÕES, *J. C. S. Dalton Trans.*, 2327 (1982).

182. J.W. LAUHER, R. HOFFMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1729 (1976).

183. Referência [178], citada por [196].

184. K.J. LAIDLER, *Can. J. Chem.*, 34, 626 (1956).

185. S.W. BENSON e J.H. BUSS, *J. Chem. Phys.*, 29, 546 (1958).

186. R.T. SANDERSON, *"Chemical Bonds and Bond Energy"*, 2nd edition, Academic Press, New York (1976).

187. R.T. SANDERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, *97*, 1367 (1975).

188. R.T. SANDERSON, *J. Chem. Educ.*, *53*, 675 (1976).

189. J.A. KERR, *Chem. Rev.*, *66*, 465 (1966).

190. S.W. BENSON, *J. Chem. Educ.*, *42*, 502 (1965).

191. A.J. COLUSSI, F. ZABEL e S.W. BENSON, *Int. J. Chem. Kinetics*, *9*, 161 (1977).

192. D.J. De Frees, R.T. McIVER e W.J. HEHRE, *J. Am. Chem. Soc.*, *102*, 3334 (1980).

193. C.E.H. BAWH e S.F. MELLISH, *Trans. Faraday Soc.*, *47*, 1216 (1951).

194. Referência [178], citada por referência [62].

195. J.C.G. CALADO, A.R. DIAS, M. SALEMA e J.A.M. SIMÕES, *J. C. S. Dalton Trans.*, 1174 (1981).

196. A.R. DIAS, M. SALEMA e J.A.M. SIMÕES, *J. Organometal. Chem.*, *222*, 69 (1981).

197. G. PILCHER, Comunicação Pessoal (1985).

Composto na Firma A. Alte da Veiga
Julho — 1985
Porto