LUÍS MANUEL DAS NEVES BELCHIOR FAIA DOS SANTOS
Licenciado em Química (U.P.)

ESTUDO TERMOQUÍMICO DE ALGUMAS β-DICETONAS, MONOTIO-β-DICETONAS E RESPECTIVOS COMPLEXOS METÁLICOS

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

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO

PORTO
1995

LUÍS MANUEL DAS NEVES BELCHIOR FAIA DOS SANTOS
Licenciado em Química (U.P.)

ESTUDO TERMOQUÍMICO DE ALGUMAS β-DICETONAS, MONOTIO-β-DICETONAS E RESPECTIVOS COMPLEXOS METÁLICOS

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

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DO PORTO

PORTO
1995

RESUMO

Sintetizaram-se e caracterizaram-se, duas monotio-β-dicetonas: monotiodibenzoilmetano e monotiotenoiltrifluoroacetona. Determinaram-se, por calorimetria de combustão em bomba rotativa, as entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, da tenoiltrifluoroacetona, da monotiotenoiltrifluoroacetona e do monotiodibenzoilmetano.

Sintetizaram-se e caracterizaram-se os complexos metálicos de níquel(II), cobre(II), zinco(II), cádmio(II) e chumbo(II) com dibenzoilmetano, monotiodibenzoilmetano, tenoiltrifluoroacetona e monotiotenoiltrifluoroacetona. Determinaram-se as entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, por calorimetria de solução-reacção de alta precisão. A mesma técnica foi usada na determinação das entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, dos acetatos de níquel(II) anidro, níquel(II) tetrahidratado, cádmio(II) anidro e cádmio(II) dihidratado.

Foram determinadas as entalpias molares de sublimação padrão, para alguns complexos metálicos e para os quatro ligandos, por microcalorimetria Calvet de altas temperaturas.

No âmbito deste trabalho, procedeu-se ainda à montagem e teste de um calorímetro de combustão em bomba rotativa, desenho, construção e teste de um novo calorímetro de solução-reacção, desenvolvimento de sistemas de aquisição e controlo de dados (programas e instrumentação) e desenvolvimento de programas de cálculo relacionados com as técnicas experimentais utilizadas.

ABSTRACT

Two monothio-β-diketones were synthesised: monothiodibenzoylmethane and monothiothenoyltrifluoracetone. The standard molar enthalpies of formation, in the crystalline state, at 298,15 K, of the thenoyltrifluoroacetone, the monothiothenoyl-trifluoroacetone, the dibenzoylmethane and the monothiodibenzoylmethane were determined by Rotating Bomb Calorimetry.

The metal complexes of Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) with the three ligands above and the dibenzoylmethane were synthesised and characterised. Their standard molar enthalpies of formation, in the crystalline state, at 298,15 K, were determined by high-precision solution-reaction calorimetry. The same technique was used for the determination of the standard molar enthalpies of formation in the crystalline state, at 298,15 K, of two Ni(II) acetates (anhydrous and tetrahydrated) and two Cd(II) acetates (anhydrous an dihydrate).

The standard molar enthalpies of sublimation of some metal complexes and of the four ligands were determined in a high temperature Calvet microcalorimeter.

A rotating bomb calorimeter was mounted and tested during the present work. A new high precision solution-reaction calorimeter was also designed, constructed and tested.

To support the experimental techniques used in this work new control and data acquisition system were developed as well as new calculation software.

RESUMÉ

Deux monothio-β-dicétones, le monothiodibenzoylméthane et la monothiotenoyltrifluoroacétone, ont été synthétisées et caractérisées. Les enthalpies molaires de formation standard, à l'état cristallin, à 298,15 K, de la tenoyltrifluoroacétone, de la monothiotenoyltrifluoroacétone et du monotiodibenzoylméthane, ont été détérminées par calorimétrie de combustion en bombe rotative.

Les complexes métalliques de nickel(II), cuivre(II), zinc(II), cadmium(II) et plomb(II) ont été synthétisés et caractérisés avec le dibenzoylméthane, le monothiodibenzoylméthane, la tenoyltrifluoroacétone et la monothiotenoyltrifluoroacétone. Les enthalpies molaires de formation standard ont été déterminées, à l'état cristallin, à 298,15 K, par calorimétrie de solution-reaction de haute précision. La même technique a été utilisée pour la détermination des enthalpies molaires de formation standard, à l'état cristallin, à 298,15 K, des acétates de nickel(II) anhydre, nickel(II) tetrahydraté, cadmium(II) anhydre et cadmium(II) dihydraté.

Les enthalpies molaires de sublimation standard ont été determinées, pour quelques complexes métalliques et pour les quatre ligands, par microcalorimétrie Calvet de hautes températures.

Dans le cadre de ce travail on a encore assemblé et testé un calorimètre de combustion en bombe rotative, déssiné, construit et testé un nouveau calorimètre de solution-réaction, développé des systèmes d'acquisition et contrôle de données (programmes et instrumentation) et développé des programmes de calcul en rapport avec les techniques expérimentales utilisées.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor M. A. V. Ribeiro da Silva, meu orientador, a confiança, o incentivo e o apoio incondicional desde o meu primeiro dia nesta Faculdade.

Ao Doutor Geoffrey Pilcher, da Universidade de Manchester, a forma como me recebeu no seu laboratório e a ajuda na realização de parte deste trabalho.

Ao Sr. Manuel Carlos Torres, a ajuda técnica ao longos destes anos, mas especialmente pelo entusiasmo, competência e extraordinário espírito perfeccionista.

À Doutora Maria das Dores C. Ribeiro da Silva e à Doutora Maria Agostinha Ribeiro de Matos, a ajuda na fase final.

Aos meus colegas do Departamento de Química e em especial aos meus colegas da Área de Química-Física, a camaradagem e o apoio.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto a dispensa de serviço docente durante quatro anos.

À Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica e ao Instituto Nacional de Investigação Científica a concessão de uma bolsa de estudo, a tempo inteiro, no País.

À Fundação Calouste Gulbenkian a concessão de uma bolsa de estudo de curta duração, para efectuar um estágio em Manchester.

ÍNDICE GERAL

RESUMO I

ABSTRACT III

RESUMÉ V

AGRADECIMENTOS VII

ÍNDICE GERAL IX

ÍNDICE DE TABELAS XVII

ÍNDICE DE FIGURAS XXVII

ABREVIATURAS XXXI

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO 1

1.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS 3

1.2 - ALGUNS ASPECTOS DA QUÍMICA DE β-DICETONAS E MONOTIO-β-DICETONAS 5

1.3 - ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS METÁLICOS 8

1.3.1 - PARÂMETROS ESTRUTURAIS 10

1.3.2 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS 13

1.4 - ENERGIAS DE LIGAÇÃO QUÍMICA 18

1.5 - UNIDADES 25

1.6 - INTERVALO DE INCERTEZA 25

BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 1) 27

CAPÍTULO 2 - SÍNTESE, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS 35

2.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS 37

2.2 - PURIFICAÇÃO DE β-DICETONAS 37

2.2.1 - DIBENZOILMETANO, Hdbm 37

2.2.2 - TENOILTRIFLUOROACETONA, Httfa 38

2.3 - SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE MONOTIO-β-DICETONAS 38

2.3.1 - CONSIDERAÇÕES PRÉVIAS 38

2.3.2 - MONOTIOTENOILTRIFLUOROACETONA, HdbmS 40

2.3.3 - MONOTIODIBENZOILMETANO, HttfaS 42

2.4 - SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS COM β-DICETONAS E MONOTIO-β-DICETONAS 43

2.4.1 - CONSIDERAÇÕES PRÉVIAS 43

2.4.2 - SÍNTESE DE COMPLEXOS COM NÍQUEL(II) 44

2.4.2.1 - DIAQUABIS(DIBENZOILMETANOATO) DE NÍQUEL(II), $Ni(dbm)_2(H_2O)_2$ 44

2.4.2.2 - DIAQUABIS(TENOILTRIFLUOROACETONATO) DE NÍQUEL(II), $Ni(ttfa)_2(H_2O)_2$ 45

2.4.2.3 - BIS(MONOTIODIBENZOILMETANOATO) DE NÍQUEL(II), $Ni(dbmS)_2$ 45

2.4.2.4 - BIS(MONOTIOTENOILTRIFLUOROACETONATO) DE NÍQUEL(II), $Ni(ttfaS)_2$ 45

2.4.3 - SÍNTESE DE COMPLEXOS COM COBRE(II) 46

2.4.3.1 - BIS(DIBENZOILMETANOATO) DE COBRE(II), $Cu(dbm)_2$. 46

2.4.3.2 - BIS(TENOILTRIFLUOROACETONATO) DE COBRE(II), $Cu(ttfa)_2$ 46

2.4.3.3 - BIS(MONOTIODIBENZOILMETANOATO) DE COBRE(II), $Cu(dbmS)_2$ 46

2.4.3.4 - BIS(MONOTIOTENOILTRIFLUOROACETONATO) DE COBRE(II), $Cu(ttfaS)_2$ 47

2.4.4 - SÍNTESE DE COMPLEXOS COM ZINCO(II) 47

2.4.4.1 - BIS(DIBENZOILMETANOATO) DE ZINCO(II), $Zn(dbm)_2$ 47

2.4.4.2 - DIAQUABIS(TENOILTRIFLUOROACETONATO) DE ZINCO(II), $Zn(ttfa)_2(H_2O)_2$ 47

2.4.4.3 - BIS(MONOTIODIBENZOILMETANOATO) DE ZINCO(II), $Zn(dbmS)_2$ 48

2.4.4.4 - BIS(MONOTIOTENOILTRIFLUOROACETONATO) DE ZINCO(II), $Zn(ttfaS)_2$ 48

2.4.5 - SÍNTESE DE COMPLEXOS COM CÁDMIO(II) 48

2.4.5.1 - BIS(DIBENZOILMETANOATO) DE CÁDMIO(II), $Cd(dbm)_2$ 48

2.4.5.2 - DIAQUABIS(TENOILTRIFLUOROACETONATO) DE CÁDMIO(II), $Cd(ttfa)_2(H_2O)_2$ 49

2.4.5.3 - BIS(MONOTIODIBENZOILMETANOATO) DE CÁDMIO(II), $Cd(dbmS)_2$ 49

2.4.5.4 - BIS(MONOTIOTENOILTRIFLUOROACETONATO) DE CÁDMIO(II), $Cd(ttfaS)_2$ 49

2.4.6 - SÍNTESE DE COMPLEXOS COM CHUMBO(II) 50

2.4.6.1 - BIS(DIBENZOILMETANOATO) DE CHUMBO(II), $Pb(dbm)_2$ 50

2.4.6.2 - BIS(TENOILTRIFLUOROACETONATO) DE CHUMBO(II), $Pb(ttfa)_2$ 50

2.4.6.3 - BIS(MONOTIODIBENZOILMETANOATO) DE CHUMBO(II), $Pb(dbmS)_2$ 50

2.4.6.4 - BIS(MONOTIOTENOILTRIFLUOROACETONATO) DE CHUMBO(II), $Pb(ttfaS)_2$ 51

2.5 - ANÁLISES ELEMENTARES DE CARBONO, HIDROGÉNIO, ENXOFRE E FLÚOR 51

2.6 - DETERMINAÇÃO DE TEMPERATURAS DE FUSÃO 51

2.7 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO 52

2.8 - ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR 52

BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 2) 56

CAPÍTULO 3 - CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO EM BOMBA ROTATIVA **57**

3.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS 59

3.2 - CALORÍMETRO DE COMBUSTÃO DE BOMBA ROTATIVA 60

3.2.1 - MONTAGEM E DESCRIÇÃO DA BOMBA DE COMBUSTÃO 60
3.2.1.1 - BANHO TERMOSTÁTICO EXTERIOR 62
3.2.1.2 - VASO CALORIMÉTRICO 62
3.2.1.3 - BOMBA DE COMBUSTÃO 64
3.2.1.4 - PERIFÉRICOS 65
3.2.1.5 - AQUISIÇÃO DE DADOS E CONTROLO DO SISTEMA 65
3.3 - DESCRIÇÃO DO MÉTODO EXPERIMENTAL 69
3.4 - CÁLCULO DA VARIAÇÃO DE ENERGIA MOLAR DE COMBUSTÃO A PARTIR DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA ADIABÁTICA 70
3.4.1 - CALIBRAÇÃO DO CALORÍMETRO DE COMBUSTÃO 70
3.4.2 - CORRECÇÕES DE WASHBURN 78
3.4.3 - ENTALPIA MOLAR DE COMBUSTÃO PADRÃO 79
3.4.4 - PROGRAMAS DE CÁLCULO 80
3.5 - TESTE DE EXACTIDÃO DO SISTEMA DE COMBUSTÃO EM BOMBA ROTATIVA 81
BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 3) 85

CAPÍTULO 4 - DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO POR CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO EM BOMBA ROTATIVA 87

4.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS 89
4.2 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO MONOTIODIBENZOILMETANO 89
4.3 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE TENOILTRIFLUOROACETONA E DE MONOTIOTENOILTRIFLUOROACETONA 92
BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 4) 105

CAPÍTULO 5 - CALORIMETRIA DE SOLUÇÃO-REACÇÃO 107

5.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS 109
5.2 - DESCRIÇÃO DO VASO REACCIONAL DO "CALORÍMETRO A" 109
5.3 - DESCRIÇÃO DO VASO REACCIONAL DO "CALORÍMETRO B" 110
5.4 - DESCRIÇÃO DO SISTEMA CALORIMÉTRICO GERAL 115
5.4.1 - MEDIÇÃO DE TEMPERATURA 115
5.4.2 - UNIDADE DE CALIBRAÇÃO 117
5.4.3 - CONTROLO DO SISTEMA E AQUISIÇÃO DE DADOS 118
5.4.4 - DESCRIÇÃO DO BANHO TERMOSTÁTICO 120
5.5 - TESTES DOS SISTEMAS CALORIMÉTRICOS 120
5.5.1 - TESTE DE FUNCIONAMENTO DO BANHO TERMOSTATIZADO 122

5.5.2 - CALIBRAÇÕES ELÉCTRICAS 123

5.5.3 - TESTE COM REACÇÃO QUÍMICA PADRÃO 128

BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 5) 131

CAPÍTULO 6 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE ALGUNS β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS METÁLICOS 133

6.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS 135

6.2 - ESCOLHA E PREPARAÇÃO DE SOLVENTES 136

6.2.1 - ESCOLHA DO SOLVENTE CALORIMÉTRICO 136

6.2.2 - PREPARAÇÃO DE SOLVENTES CALORIMÉTRICOS 137

6.3 - PREPARAÇÃO E CONDICIONAMENTO DE SUBSTÂNCIAS AUXILIARES 139

6.3.1 - SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDOS 139

6.3.2 - CONDICIONAMENTO DE SAIS METÁLICOS 140

6.4 - CÁLCULO DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS 141

6.5 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS AUXILIARES 143

6.6 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS DE NIQUEL(II) NO ESTADO CRISTALINO 145

6.6.1 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO DIAQUABIS(DIBENZOILMETANOATO) DE NIQUEL(II) 146

6.6.2 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO DIAQUABIS(TENOILTRIFLUORO--ACETONATO) DE NIQUEL (II) 150

6.6.3 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIODIBENZOILMETANOATO) DE NIQUEL(II) 154

6.6.4 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIOTENOILTRIFLUORO--ACETONATO) DE NIQUEL(II) 158

6.7 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS DE COBRE(II) NO ESTADO CRISTALINO 162

6.7.1 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(DIBENZOILMETANOATO) DE COBRE(II) 162

6.7.2. - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(TENOILTRIFLUOROACETONATO) DE COBRE(II) 166

6.7.3 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIODIBENZOILMETANOATO) DE COBRE(II) 174

6.7.4 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIOTENOILTRIFLUORO--ACETONATO) DE COBRE(II) 178

6.8 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS DE ZINCO(II) NO ESTADO CRISTALINO 182
6.8.1 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(DIBENZOILMETANOATO) DE ZINCO(II) 183
6.8.2 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO DIAQUABIS(TENOILTRIFLUORO-ACETONATO) DE ZINCO(II) 187
6.8.3 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIODIBENZOILMETANOATO) DE ZINCO(II) 190
6.8.4 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIOTENOILTRIFLUORO--ACETONATO) DE ZINCO(II) 194
6.9 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS DE CÁDMIO(II) NO ESTADO CRISTALINO 197
6.9.1 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(DIBENZOILMETANOATO) DE CÁDMIO(II) 198
6.9.2 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO DIAQUABIS(TENOILTRIFLUORO-ACETONATO) DE CÁDMIO(II) 201
6.9.3 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIODIBENZOILMETANOATO) DE CÁDMIO(II) 204
6.9.4 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIOTENOILTRIFLUORO--ACETONATO) DE CÁDMIO(II) 207
6.10 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS DE CHUMBO(II) NO ESTADO CRISTALINO 210
6.10.1 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(DIBENZOILMETANOATO) DE CHUMBO(II) 210
6.10.2 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(TENOILTRIFLUOROACETONATO) DE CHUMBO(II) 214
6.10.3 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIODIBENZOILMETANOATO) DE CHUMBO(II) 217
6.10.4 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIOTENOILTRIFLUORO--ACETONATO) DE CHUMBO(II) 220
6.11 - RESUMO DE RESULTADOS 223
BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 6) 225

CAPÍTULO 7 - MICROCALORIMETRIA CALVET DE ALTAS TEMPERATURAS 227

7.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS 229
7.2 - DESCRIÇÃO DO CALORÍMETRO 233

7.3 - PROGRAMA "LABCALVET" 236

BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 7) 241

CAPÍTULO 8 - ENTALPIAS MOLARES DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO DE ALGUMAS β-DICETONAS, MONOTIO-β-DICETONAS E COMPLEXOS METÁLICOS **243**

8.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS 245

8.2 - CORRECÇÃO DE RESULTADOS COM BASE NOS ENSAIOS EM BRANCO 248

8.2.1 - ENSAIOS EM BRANCO À TEMPERATURA DE 382 K 249

8.2.2 - ENSAIOS EM BRANCO À TEMPERATURA DE 408 K 250

8.2.3 - ENSAIOS EM BRANCO À TEMPERATURA DE 488 K 251

8.2.4 - ENSAIOS EM BRANCO À TEMPERATURA DE 563 K 252

8.2.5 - RESULTADOS DAS CORRELAÇÕES PARA AS DIFERENTES TEMPERATURAS 253

8.3 - ENSAIOS DE CALIBRAÇÃO A DIFERENTES TEMPERATURAS 253

8.4 - ENTALPIA MOLAR DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO DO DIBENZOILMETANO, TENOILTRIFLUORO-ACETONA, MONOTIOTENOILTRIFLUOROACETONA E MONOTIODIBENZOILMETANO 259

8.5 - ENTALPIAS MOLARES DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO DE ALGUNS COMPLEXOS METÁLICOS COM β-DICETONAS E MONOTIO-β-DICETONAS 266

8.6 - ENTALPIA DE "DESIDRATAÇÃO" DO DIAQUABIS(TENOILTRIFLUORECETONATO) DE ZINCO(II) 272

BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 8) 276

CAPÍTULO 9 - DISCUSSÃO DE RESULTADOS, CONCLUSÕES **277**

9.1 - CONSIDERAÇÕES PRÉVIAS 279

9.2 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE β-DICETONAS E MONOTIO-β-DICETONAS 279

9.3 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS METÁLICOS 287

9.3.1 - β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS DE NÍQUEL(II) 288

9.3.2 - β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS DE COBRE(II) 294

9.3.3 - β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS DE ZINCO(II) 298

9.3.4 - β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS DE CÁDMIO(II) 302

9.3.5 - β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS DE CHUMBO(II) 306

9.3.6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS 309

BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 9) 318

APÊNDICE 1 - CÁLCULO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA ADIABÁTICA 323

APÊNDICE 2 - CÁLCULO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA ADIABÁTICA NO PROGRAMA LABTERMO 337

APÊNDICE 3 - DETERMINAÇÃO DAS ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DOS ACETATOS DE NIQUEL(II) TETRAHIDRATADO E ANIDRO E DOS ACETATOS DE CÁDMIO(II) DIHIDRATADO E ANIDRO 341

APÊNDICE 4 - LISTAGEM DO PROGRAMA "LABTERMO" 353

APÊNDICE 5 - LISTAGEM DO PROGRAMA "WASS" 405

APÊNDICE 6 - LISTAGEM DA FOLHA DE CÁLCULO "WASHBURN.XLS" 413

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Principais trabalhos de revisão sobre β-dicetonas, monotio-β-dicetonas, ditio-β-dicetonas e respecticos complexos metálicos. 4

Tabela 1.2 - Formula de estrutura, nome sistemático e trivial, abreviaturas, ponto de fusão e pK_a das β-dicetonas e monotio-β-dicetonas estudadas neste trabalho. 7

Tabela 1.3 - Comparação de comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para alguns complexos de níquel(II) com β-dicetonas e derivados tiolados. 12

Tabela 1.4 - Compilação de dados termoquímicos relativos aos β-dicetonatos metálicos a 298,15 K. 16

Tabela 2.1 - Resultados H^1 RMN para o {H} no carbono (α), valores em τ (p.p.m.). 52

Tabela 2.2 - Resultados de análises elementares e ponto de fusão para as β-dicetonas e monotio-β-dicetonas em estudo. 53

Tabela 2.3 - Resultados de análises elementares e ponto de fusão para os complexos de Ni(II). 53

Tabela 2.4 - Resultados de análises elementares e ponto de fusão para os complexos de Cu(II). 54

Tabela 2.5 - Resultados de análises elementares e ponto de fusão para os complexos de Zn(II). 54

Tabela 2.6 - Resultados de análises elementares e ponto de fusão para os complexos de Cd(II). 55

Tabela 2.7 - Resultados de análises elementares e ponto de fusão para os complexos de Pb(II). 55

Tabela 3.1 - Resultados para os parâmetros relacionados com o cálculo ΔT_{ad}. 67

Tabela 3.2 - Calibracão do calorímetro de combustão em bomba rotativa com ácido benzóico BAS (BCS-CRM 190 p). 76

Tabela 3.3 - Resumo de resultados obtidos a 298,15 K (p^o = 0,1 MPa) para o tiantreno. 82

Tabela 3.4 - Energia de combustão do tiantreno em bomba rotativa. 83

Tabela 4.1 - Resumo de resultados obtidos a 298,15 K (p^o = 0,1 MPa) para o monotiodibenzoilmetano. 91

Tabela 4.2 - Composições molares experimentais médias para o estado final. 93

Tabela 4.3 - Valores individuais para cada uma das experiências para ($-\Delta_c u^*$ / $J \cdot g^{-1}$). 96

Tabela 4.4 - Parâmetros termodinâmicos auxiliares usados no cálculo das entalpias de formação padrão a 298,15 K. 97

Tabela 4.5 - Valores calculados a 298,15 K (p^o=0,1 MPa). 98

Tabela 4.6 - Energia de combustão do monotiodibenzoilmetano (Hdbms) em bomba rotativa : 20,00 cm^{-3} de H_2O no início da combustão. 99

Tabela 4.7 - Experiências de combustão para a tenoiltrifluoroacetona (Httfa) em bomba rotativa : 10,00 cm^{-3} de H_2O no início da combustão. 100

Tabela 4.8 - Experiências de comparação para a tenoiltrifluoroacetona (Httfa) em bomba rotativa : 10,00 cm^{-3} de HF(aq) 1,350 $mol \cdot dm^{-3}$ no início da combustão. 101

Tabela 4.9 - Experiências para a monotiotenoiltrifluoroacetona (Httfas) em bomba rotativa: 10,00 cm^{-3} de H_2O no início da combustão. 102

Tabela 4.10 - Experiências de comparação para a monotiotenoiltrifluoroacetona (Httfas) em bomba rotativa: 10,00 cm^{-3} de HF(aq.) 1,259 $mol \cdot dm^{-3}$ no início da combustão. 103

Tabela 5.1 - Alguns dos valores publicados para a entalpia de reacção padrão do THAM cristalino com HCl(aq) 0,1000 mol·dm^{-3}, a 298,15 K. 128

Tabela 5.2 - Alguns dos valores obtidos para a entalpia de reacção padrão do THAM cristalino com HCl(aq) 0,1000 mol·dm^{-3}, a 298,15 K, (Calorímetro A). 129

Tabela 5.3 - Resultados experimentais obtidos para a entalpia de reacção padrão do THAM cristalino com HCl(aq) 0,1000 mol·dm^{-3}, a 298,15 K, (Calorímetro "A"). 130

Tabela 5.4 - Resultados experimentais obtidos para a entalpia de reacção padrão do THAM cristalino com HCl(aq) 0,1000 mol·dm^{-3}, a 298,15 K, (Calorímetro "B"). 130

Tabela 6.1 - Solventes, sais metálicos e ácidos usados nos estudos calorimétricos de solução-reacção. 138

Tabela 6.2 - Alguns dados relativos às soluções aquosas de ácidos. 140

Tabela 6.3 - Entalpias molares de formação padrão dos ligandos, a 298,15 K. 144

Tabela 6.4 - Entalpias molares de formação padrão relativas às soluções aquosas de ácidos, a 298,15 K . 144

Tabela 6.5 - Entalpias molares de formação padrão de alguns sais metálicos nos estado cristalino, a 298,15 K. 145

Tabela 6.6 - Resultados para a dissolução-reacção de ácido clorídrico 2,000 mol·dm^{-3} em dioxano/HNO_3 2M 75/25 (v/v), (Calorímetro "A"). 146

Tabela 6.7 - Resultados para a dissolução-reacção de $Ni(dbm)_2(H_2O)_2$(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (v/v) contendo ácido clorídrico 2,000 mol· dm^{-3}, (Calorímetro "A"). 148

Tabela 6.8 - Resultados para a dissolução-reacção de Hdbm(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (v/v), (Calorímetro "A"). 148

Tabela 6.9 - Resultados para a dissolução-reacção de H_2O(l) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (v/v) contendo Hdbm, (Calorímetro "A"). 148

Tabela 6.10 - Resultados para a dissolução-reacção de $NiCl_2$·6,00H_2O(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (v/v) contendo Hdbm e H_2O, (Calorímetro "A"). 149

Tabela 6.11 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Ni(dbm)_2(H_2O)_2$(cr). 149

Tabela 6.12 - Resultados para a dissolução-reacção de ácido clorídrico 2,000 mol·dm^{-3} em dioxano/HCl 4,2 M 75/25 (v/v), (Calorímetro "A"). 150

Tabela 6.13 - Resultados para a dissolução-reacção de $Ni(ttfa)_2(H_2O)_2$ (cr) em dioxano/HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo ácido clorídrico 2,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "A"). 152

Tabela 6.14 - Resultados para a dissolução-reacção de Httfa(cr) em dioxano/HCl 4,2 M 75/25 (v/v), (Calorímetro "A"). 152

Tabela 6.15 - Resultados para a dissolução-reacção de H_2O(l) em dioxano/HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo Httfa, (Calorímetro "A"). 152

Tabela 6.16 - Resultados para a dissolução-reacção de $NiCl_2$.6,00 H_2O(cr) em dioxano/HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo Httfa e H_2O, (Calorímetro "A"). 153

Tabela 6.17 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Ni(ttfa)_2(H_2O)_2$(cr). 153

Tabela 6.18 - Resultados para a dissolução de ácido clorídrico 4,162 mol·dm^{-3} em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v), (Calorímetro "A"). 154

Tabela 6.19 - Resultados para a dissolução-reacção de Ni(dbmS)$_2$(cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo ácido clorídrico 2,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "A"). 156

Tabela 6.20 - Resultados para a dissolução-reacção de HdbmS(cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v), (Calorímetro "A"). 156

Tabela 6.21 - Resultados para a dissolução de H_2O(l) dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo HdbmS, (Calorímetro "A"). 156

Tabela 6.22 - Resultados para a dissolução-reacção de $NiCl_2$·6,00 H_2O(cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo HdbmS e H_2O, (Calorímetro "A"). 157

Tabela 6.23 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo Ni(dbmS)$_2$ (cr). 157

Tabela 6.24 - Resultados para a dissolução-reacção de ácido acético 2,000 mol·dm^{-3} em N,N-dimetilformamida, (Calorímetro "B"). 158

Tabela 6.25 - Resultados para a dissolução-reacção de Ni(ttfaS)$_2$ (cr) em N,N- dimetilformamida contendo ácido acético 2,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "B"). 160

Tabela 6.26 - Resultados para a dissolução-reacção de H_2O (l) em N,N-dimetilformamida, (Calorímetro "B"). 160

Tabela 6.27 - Resultados para a dissolução-reacção de Ni(CH_3COO)$_2$·4,00 H_2O(cr) em N,N- dimetilformamida contendo H_2O, (Calorímetro "B"). 160

Tabela 6 28 - Resultados para a dissolução-reacção de HttfaS(cr) em N,N- dimetilformamida contendo H_2O e Ni(CH_3COO)$_2$·4,00H_2O, (Calorímetro "B"). 161

Tabela 6.29 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo Ni(ttfaS)$_2$(cr). 161

Tabela 6.30 - Resultados para a dissolução-reacção de ácido acético 2,000 mol·dm^{-3} em dioxano/ HNO_3 2M 75/25 (v/v), (Calorímetro "A"). 164

Tabela 6.31 - Resultados para a dissolução-reacção de Cu(dbm)$_2$ (cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (v/v) contendo ácido acético 2,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "A"). 164

Tabela 6.32 - Resultados para a dissolução-reacção de Cu(CH_3COO)$_2$·1,00 H_2O(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (v/v), (Calorímetro "A"). 164

Tabela 6.33 - Resultados para a dissolução-reacção de H_2O(l) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (v/v) contendo Cu(CH_3COO)$_2$·1,00 H_2O, (Calorímetro "A"). 165

Tabela 6.34 - Resultados para a dissolução-reacção de Hdbm(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (v/v) contendo Cu(CH_3COO)$_2$·1,00 H_2O e H_2O, (Calorímetro "A"). 165

Tabela 6.35 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo Cu(dbm)$_2$(cr). 166

Tabela 6.36 - Resultados para a dissolução-reacção de H_2SO_4(aq) 1,000 mol·dm^{-3} em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v), (Calorímetro "A"). 167

Tabela 6.37 - Resultados para a dissolução-reacção de Cu(ttfa)$_2$(cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo ácido sulfúrico 1,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "A"). 169

Tabela 6.38 - Resultados para a dissolução-reacção de H_2O(l) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) (Calorímetro "A"). 169

Tabela 6.39 - Resultados para a dissolução-reacção de Httfa(cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v), contendo H_2O, (Calorímetro "A"). 170

Tabela 6.40 - Resultados para a dissolução-reacção de $CuSO_4$·5,00 H_2O(cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo Httfa e H_2O, (Calorímetro "A"). 170

Tabela 6.41 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiência referentes ao estudo do complexo, Cu(ttfa)$_2$(cr). 171

Tabela 6.42 - Resultados para a dissolução-reacção de Cu(ttfa)$_2$(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (v/v) contendo ácido acético 2,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "A"). 173

Tabela 6.43 - Resultados para a dissolução-reacção de Httfa(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (v/v) contendo Cu(CH_3COO)$_2$·1,00 H_2O e H_2O, (Calorímetro "A"). 173

Tabela 6.44 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo Cu(ttfa)$_2$ (cr) em (p-dioxano/HNO_3). 174

Tabela 6.45 - Resultados para a dissolução-reacção de ácido acético 2,000 mol·dm^{-3} em tetrahidrofurano, (Calorímetro "B"). 176

Tabela 6.46 - Resultados para a dissolução-reacção de Cu(dbmS)$_2$(cr) em tetrahidrofurano contendo ácido acético 2,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "B"). 176

Tabela 6.47 - Resultados para a dissolução-reacção de HdbmS(cr) em tetrahidrofurano, (Calorímetro "B"). 176

Tabela 6.48 - Resultados para a dissolução-reacção de Cu(CH_3COO)$_2$·1,00H_2O(cr) em tetrahidrofurano contendo HdbmS, (Calorímetro "B"). 177

Tabela 6.49 - Resultados para a dissolução-reacção de H_2O(l) em tetrahidrofurano contendo HdbmS e Cu(CH_3COO)$_2$·1,00 H_2O, (Calorímetro "B"). 177

Tabela 6.50 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo Cu(dbmS)$_2$(cr). 178

Tabela 6.51 - Resultados para a dissolução-reacção de ácido acético 2,000 mol·dm^{-3} acetonitrilo, (Calorímetro "B"). 180

Tabela 6.52 - Resultados para a dissolução-reacção de Cu(ttfaS)$_2$ (cr) em acetonitrilo contendo ácido acético 2,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "B"). 180

Tabela 6.53 - Resultados para a dissolução-reacção de H_2O(l) em acetonitrilo contendo Cu(ttfaS)$_2$, (Calorímetro "A"). 181

Tabela 6.54 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cu(CH_3COO)_2.1{,}00\ H_2O(cr)$ em acetonitrilo contendo H_2O, (Calorímetro "B"). 181

Tabela 6.55 - Resultados para a dissolução-reacção de HttfaS(cr) em acetonitrilo contendo H_2O e $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00\ H_2O$, (Calorímetro "B"). 181

Tabela 6.56 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Cu(ttfaS)_2(cr)$. 182

Tabela 6.57 - Resultados para a dissolução-reacção de $H_2SO_4(aq)$ 1,000 $mol \cdot dm^{-3}$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) , (Calorímetro "A"). 183

Tabela 6.58 - Resultados para a dissolução-reacção de $Zn(dbm)_2(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo ácido sulfúrico 1,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "A"). 185

Tabela 6.59 - Resultados para a dissolução-reacção de Hdbm(cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v), (Calorímetro "A"). 185

Tabela 6.60 - Resultados para a dissolução-reacção de $H_2O(l)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo Hdbm, (Calorímetro "A"). 185

Tabela 6.61 - Resultados para a dissolução-reacção de $ZnSO_4 \cdot 7{,}00\ H_2O(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo Hdbm e H_2O, (Calorímetro "A"). 186

Tabela 6.62 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Zn(dbm)_2$ (cr). 186

Tabela 6.63 - Resultados para a dissolução-reacção de $Zn(ttfa)_2(H_2O)_2$ (cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo ácido sulfúrico 1,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "A"). 187

Tabela 6.64 - Resultados para a dissolução-reacção de $ZnSO_4 \cdot 7{,}00\ H_2O(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo Httfa e H_2O, (Calorímetro "A"). 189

Tabela 6.65 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Zn(ttfa)_2(H_2O)_2$ (cr). 189

Tabela 6.66 - Resultados para a dissolução-reacção de $H_2SO_4(aq)$ 1,000 $mol \cdot dm^{-3}$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v), (Calorímetro "A"). 190

Tabela 6.67 - Resultados para a dissolução-reacção de $Zn(dbmS)_2(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo ácido sulfúrico 1,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "A"). 192

Tabela 6.68 - Resultados para a dissolução-reacção de HdbmS(cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v), (Calorímetro "A"). 192

Tabela 6.69 - Resultados para a dissolução-reacção de $H_2O(l)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo HdbmS, (Calorímetro "A"). 192

Tabela 6.70 - Resultados para a dissolução-reacção de $ZnSO_4 \cdot 7{,}00\ H_2O(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo HdbmS e H_2O, (Calorímetro "A"). 193

Tabela 6.71 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Zn(dbmS)_2$ (cr). 193

Tabela 6.72 - Resultados para a dissolução-reacção de $Zn(ttfaS)_2(cr)$ em N,N- dimetilformamida contendo ácido acético 2,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "B"). 194

Tabela 6.73 - Resultados para a dissolução-reacção de HttfaS(cr) em N,N- dimetilformamida contendo H_2O, (Calorímetro "B"). 196

Tabela 6.74 - Resultados para a dissolução-reacção de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00\ H_2O(cr)$ em N,N-dimetilformamida contendo H_2O e HttfaS, (Calorímetro "B"). 196

Tabela 6.75 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Zn(ttfaS)_2$ (cr). 197

Tabela 6.76 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(dbm)_2(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo ácido sulfúrico 1,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "B"). 198

Tabela 6.77 - Resultados para a dissolução-reacção de $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo Hdbm e H_2O, (Calorímetro "A"). 200

Tabela 6.78 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Cd(dbm)_2$ (cr). 200

Tabela 6.79 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(ttfa)_2(H_2O)_2$ (cr) em dioxano/HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo ácido sulfúrico 1,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "B"). 201

Tabela 6.80 - Resultados para a dissolução-reacção de $CdSO_4$. 8/3 H_2O (cr) em dioxano/HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo Httfa e H_2O, (Calorímetro "B"). 203

Tabela 6.81 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Cd(ttfa)_2\ (H_2O)_2(cr)$. 203

Tabela 6.82 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(dbmS)_2(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo ácido sulfúrico 1,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "A"). 204

Tabela 6.83 - Resultados para a dissolução-reacção de $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (v/v) contendo HdbmS e H_2O, (Calorímetro "B"). 206

Tabela 6.84 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Cd(dbmS)_2$ (cr). 206

Tabela 6.85 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(ttfaS)_2(cr)$ em N,N- dimetilformamida contendo ácido acético 2,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "B"). 207

Tabela 6.86 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00\ H_2O$ (cr) em N,N-dimetil-formamida contendo H_2O e HttfaS, (Calorímetro "B"). 209

Tabela 6.87 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Cd(ttfaS)_2$ (cr). 209

Tabela 6.88 - Resultados para a dissolução-reacção de $Pb(dbm)_2(cr)$ em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (v/v) contendo ácido acético 2,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "B"). 212

Tabela 6.89 - Resultados para a dissolução-reacção de $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O(cr)$ em dioxano/ /HNO_3 2 M 75/25 (v/v), (Calorímetro "A"). 212

Tabela 6.90 - Resultados para a dissolução-reacção de $H_2O(l)$ em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (v/v) contendo $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O$, (Calorímetro "A"). 212

Tabela 6.91 - Resultados para a dissolução-reacção de Hdbm(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (v/v) contendo $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O$ e H_2O, (Calorímetro "A"). 213

Tabela 6.92 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Pb(dbm)_2$ (cr). 213

Tabela 6.93 - Resultados para a dissolução-reacção de $Pb(ttfa)_2$(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (v/v) contendo ácido acético 2,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "A"). 214

Tabela 6.94 - Resultados para a dissolução-reacção de Httfa(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (v/v) contendo $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O$ e H_2O, (Calorímetro "A"). 216

Tabela 6.95 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Pb(ttfa)_2$(cr). 216

Tabela 6.96 - Resultados para a dissolução-reacção de $Pb(dbmS)_2$(cr) em N,N- dimetilformamida contendo ácido acético 2,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "B"). 217

Tabela 6.97 - Resultados para a dissolução-reacção de HdbmS(cr) em N,N- dimetilformamida contendo H_2O, (Calorímetro "B"). 219

Tabela 6.98 - Resultados para a dissolução-reacção de $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O$(cr) em N,N- dimetilformamida contendo H_2O e HdbmS, (Calorímetro "B"). 219

Tabela 6.99 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Pb(dbmS)_2$(cr). 220

Tabela 6.100 - Resultados para a dissolução-reacção de $Pb(ttfaS)_2$ (cr) em N,N- dimetilformamida contendo ácido acético 2,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "B"). 222

Tabela 6.101 - Resultados para a dissolução-reacção de $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O$(cr) em N,N- dimetilformamida contendo H_2O e HttfaS, (Calorímetro "B"). 222

Tabela 6.102 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Pb(ttfaS)_2$(cr). 223

Tabela 6.103 - Resumo de resultados obtidos para $\Delta_r H$ e $\Delta_f H^{\circ}_m$ (Complexo metálico , cr) , à temperatura de 298,15 K. 224

Tabela 7.1 - Resultados dos valores das constantes de tempo, τ. obtidos nas correlações para as diferentes temperaturas. 232

Tabela 8.1 - Valores de $\{H^{T\,K}-H^{298,15\,K}\ (g)\}$ obtidos por interpolação gráfica dos valores na literatura. 247

Tabela 8.2 - Resultados obtidos para as experiências de "brancos" à temperatura de 382 K. 249

Tabela 8.3 - Resultados obtidos para as experiências de "brancos" à temperatura de 408 K. 250

Tabela 8.4 - Resultados obtidos para as experiências de "brancos" à temperatura de 488 K. 251

Tabela 8.5 - Resultados obtidos para as experiências de "brancos" à temperatura de 563 K. 252

Tabela 8.6 - Resultados obtidos nas correlações para as diferentes temperaturas dos ensaios em branco. 253

Tabela 8.7 - Resultados dos ensaios de calibração do Calvet com naftaleno à temperatura de 382 K. 255

Tabela 8.8 - Resultados dos ensaios de calibração do Calvet com naftaleno à temperatura de 408 K. 256

Tabela 8.9 - Resultados dos ensaios de calibração do Calvet com naftaleno à temperatura de 488 K. 257

Tabela 8.10 - Resultados dos ensaios de calibração do Calvet com naftaleno à temperatura de 563 K. 258

Tabela 8.11 - Tabela resumo de resultados para as experiências de calibração e resultados dos ensaios em branco. 259

Tabela 8.12 - Valores de $\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$, estimados para os diferentes ligandos, calculados a partir dos valores obtidos por interpolação gráfica apresentados na tabela 8.1. 261

Tabela 8.13 - Resultados dos ensaios para o dibenzoilmetano, à temperatura de 382 K. 262

Tabela 8.14 - Resultados dos ensaios para a tenoiltrifluoroacetona, à temperatura de 382 K. 263

Tabela 8.15 - Resultados dos ensaios para o monotiotenoiltrifluoroacetona, à temperatura de 382 K. 264

Tabela 8.16 - Resultados dos ensaios para o monotiodibenzoilmetano, à temperatura de 408 K. 265

Tabela 8.17 - Valores dos resultados de $\Delta^{g,\,T\,K}_{cr,\,298,15\,K} H^{o}_{m}$ e de $\Delta^{g}_{cr} H^{o}_{m}$ (298,15 K) para ligandos estudados. 266

Tabela 8.18 - Valores de $\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$, estimada para os diferentes complexos metálicos, calculados a partir dos valores obtidos por interpolação gráfica apresentados na tabela 8.1. 267

Tabela 8.19 - Resultados dos ensaios para o $Ni(ttfaS)_2$, à temperatura de 488 K. 268

Tabela 8.20 - Resultados dos ensaios para o $Cu(ttfa)_2$, à temperatura de 488 K. 269

Tabela 8.21 - Resultados dos ensaios para o $Pb(ttfa)_2$, à temperatura de 488 K. 270

Tabela 8.22 - Resultados dos ensaios para o $Cu(dbm)_2$, à temperatura de 563 K. 271

Tabela 8.23 - Valores de resultados obtidos $\Delta^{g,\,T\,K}_{cr,\,298,15\,K} H^{o}_{m}$ e de $\Delta^{g}_{cr} H^{o}_{m}$ (298,15 K) para cada um dos diferentes complexos metálicos estudados. 272

Tabela 8.24 - Resultados dos ensaios para o $Zn(ttfa)_2 (H_2O)_2$, à temperatura de 488 K. 274

Tabela 8.25 - Resumo de resultados obtidos para o $Zn(ttfa)_2(H_2O)_2$. 275

Tabela 9.1 - Valores de $\Delta_f H^{o}_{m}$ (cr), $\Delta^{g}_{cr} H^{o}_{m}$ e de $\Delta_f H^{o}_{m}$ (g), para ligandos estudados e para o monotiodipivaloilmetano, a 298,15 K. 280

Tabela 9.2 - Valores de $\Delta_f H^{o}_{m}$ (cr/l), $\Delta^{g}_{cr} H^{o}_{m}$ e $\Delta_f H^{o}_{m}$ (g), para algumas β-dicetonas. 282

Tabela 9.3 - Entalpias molares de sublimação padrão, a 298,15 K, para os diferentes complexos. 288

Tabela 9.4 - Valores de $\Delta_f H^{o}_{m}$ (cr), $\Delta^{g}_{cr} H^{o}_{m}$ e de $\Delta_f H^{o}_{m}$ (g), para os complexos de Ni(II) com β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos, a 298,15 K. 291

Tabela 9.5 - Valores de $\Delta_f H^{o}_{m}$ (cr), $\Delta^{g}_{cr} H^{o}_{m}$ e de $\Delta_f H^{o}_{m}$ (g), para os complexos de Cu(II) com β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos, a 298,15 K. 295

Tabela 9.6 - Valores de $\Delta_f H_m^o$ (cr), $\Delta_{cr}^g H_m^o$ e de $\Delta_f H_m^o$ (g), para os complexos de Zn(II) com β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos, a 298,15 K. 299

Tabela 9.7 - Valores de $\Delta_f H_m^o$ (cr), $\Delta_{cr}^g H_m^o$ e de $\Delta_f H_m^o$ (g), para os complexos de Cd (II) com β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos, a 298,15 K. 303

Tabela 9.8 - Valores de $\Delta_f H_m^o$ (cr), $\Delta_{cr}^g H_m^o$ e de $\Delta_f H_m^o$ (g), para os complexos de Pb(II) com β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos, a 298,15 K. 306

Tabela 9.9 - Valores de <D>(M-L) - D(H-L), a 298,15 K. 311

Tabela 9.10 - Valores de <D>(M-O, βdic, g), para os β-dicetonatos metálicos, a 298,15 K. 314

Tabela 9.11. - Valores de <D>(M-S, βdicS, g) , nos monotio-β-dicetonatos metálicos, a 298,15 K. 314

Tabela 9.12. - Valores de <D>(M-0), para os β-dicetonatos metálicos, e para os óxidos metálicos, a 298,15 K. 316

Tabela A3.1 - Parâmetros termodinâmicos auxiliares usados no cálculo de $\Delta_f H_m^o$ {$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$, cr}. 342

Tabela A3.2 - Resultados para a dissolução-reacção de ácido acético 2,000 mol·dm^{-3} em ácido clorídrico 1,000 mol·dm^3 contendo H_2O. 344

Tabela A3.3 - Resultados para a dissolução-reacção de $NiCl_2 \cdot 6{,}00\ H_2O$(cr) em ácido clorídrico 1,000 mol·dm^{-3} contendo H_2O e CH_3COOH 2M. 344

Tabela A3.4 - Resultados para a dissolução-reacção de $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$(cr) em ácido clorídrico 1,000 mol·dm^{-3}. 344

Tabela A3.5 - Resultados para a dissolução-reacção de $Ni(CH_3COO)_2$(cr) em H_2O. 346

Tabela A3.6 - Resultados para a dissolução-reacção de $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$(cr) em H_2O. 346

Tabela A3.7 - Parâmetros termodinâmicos auxiliares usados no cálculo de $\Delta_f H_m^o$ {$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00H_2O$, cr}. 347

Tabela A3.8 - Resultados para a dissolução-reacção de $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$(cr) em H_2SO_4 0,5000 mol·dm^{-3}, contendo H_2O e CH_3COOH 2M. 349

Tabela A3.9 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00H_2O$(cr) em H_2SO_4 0,5000 mol·dm^{-3}. 349

Tabela A3.10 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(CH_3COO)_2$(cr) em H_2O. 350

Tabela A3.11 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00H_2O$(cr) em H_2O. 351

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Equilíbrio ceto-enol nas β-dicetonas. 5

Figura 1.2 - Equilíbrio ceto-enol/tioenol nas monotio-β-dicetonas. 5

Figura 1.3 - Representação gráfica de <D>(M-O), nos β-dicetonatos metálicos em função da entalpia de atomização dos óxidos metálicos na forma MO(cr) e M_2O_3(cr). 15

Figura 2.1 - Esquema do balão de síntese. 40

Figura 2.2 - Esquema da montagem de passagem de gases na síntese de monotio-β-dicetonas. 41

Figura 3.1 - Diagrama geral do sistema calorimétrico de combustão de bomba em rotativa. 61

Figura 3.2 - Esquema do vaso calorimétrico com tampa e suporte. 63

Figura 3.3 - Esquema do suporte da bomba, vista da bomba e corte longitudinal. 64

Figura 3.4 - Diagrama geral do sistema de aquisição e controlo de dados em calorimetria de combustão de bomba rotativa. 66

Figura 3.5 - Representação gráfica da variação de temperatura em função do tempo para uma experiência típica de combustão em bomba rotativa. 68

Figura 3.6 - Diagrama do ciclo termoquímico, para o processo hipotético considerado para o cálculo da variação de energia interna associada ao processo de bomba isotérmico, a 298,15 K, $\Delta U_{(PBI)}$. 72

Figura 4.1 - Diagrama geral do processo isotérmico usado como base para o estudo da tenoiltrifluoroacetona e a monotiotenoiltrifluoroacetona. 94

Figura 5.1 - Esquema do vaso calorimétrico , "Calorímetro A". 111

Figura 5.2 - Diagrama geral do vaso calorimétrico e sistema de quebra ampolas amovível "Calorímetro B". 113

Figura 5.3 - Esquema do vaso calorimétrico, "Calorímetro B". 114

Figura 5.4 - Diagrama geral do sistema calorimétrico e periféricos. 116

Figura 5.5 - Diagrama do circuito de calibração eléctrica e periféricos. 118

Figura 5.6 - Diagrama geral do sistema de aquisição e controlo de dados em calorimetria de solução-reacção. 119

Figura 5.7 - Esquema do banho termostático para o "Calorímetro A" ou para o "calorímetro B" 121

Figura 5.8 - Representação gráfica da temperatura do banho termostatico ao longo do tempo. 122

Figura 5.9 - Constante de calibração por ordem cronológica (Calorímetro A). 123

Figura 5.10 - Constante de calibração em função da intensidade de corrente eléctrica (Calorímetro A). 124

Figura 5.11 - Constante de calibração em função do tempo de calibração (Calorímetro A). 124

Figura 5.12 - Constante de calibração em função da energia libertada por efeito de Joule (Calorímetro A). 125

Figura 5.13 - Constante de calibração por ordem cronológica (Calorímetro B). 126

Figura 5.14 - Constante de calibração em função da intensidade de corrente eléctrica (Calorímetro B). 126

Figura 5.15 - Constante de calibração em função do tempo de calibração (Calorímetro B). 127

Figura 5.16 - Constante de calibração em função da energia libertada por efeito de Joule (Calorímetro B). 127

Figura 6.1 - Esquema do ciclo termoquímico geral usado no estudo de complexos metálicos. 142

Esquema 6.1 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Ni(dbm)_2(H_2O)_2$. 147

Esquema 6.2 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Ni(ttfa)_2(H_2O)_2$. 151

Esquema 6.3 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Ni(dbmS)_2$. 155

Esquema 6.4 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Ni(ttfaS)_2$. 159

Esquema 6.5 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cu(dbm)_2$. 163

Esquema 6.6 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cu(ttfa)_2$ em dioxano / HCl. 168

Esquema 6.7 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cu(ttfa)_2$ em dioxano./ HNO_3. 172

Esquema 6.8 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cu(dbmS)_2$. 175

Esquema 6.9 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cu(ttfaS)_2$. 179

Esquema 6.10 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Zn(dbm)_2$. 184

Esquema 6.11 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Zn(ttfa)_2(H_2O)_2$. 188

Esquema 6.12 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Zn(dbmS)_2$. 191

Esquema 6.13 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Zn(ttfaS)_2$. 195

Esquema 6.14 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cd(dbm)_2$. 199

Esquema 6.15 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cd(ttfa)_2(H_2O)_2$. 202

Esquema 6.16 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cd(dbmS)_2$. 205

Esquema 6.17 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cd(ttfaS)_2$. 208

Esquema 6.18 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Pb(dbm)_2$. 211

Esquema 6.19 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Pb(ttfa)_2$. 215

Esquema 6.20 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Pb(dbmS)_2$. 218

Esquema 6.21 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Pb(ttfaS)_2$. 221

Figura 7.1 - Esquema do microcalorímetro Calvet de altas temperaturas. 233

Figura 7.2 - Esquema da ligação dos termopares em volta de uma das células. 234

Figura 7.3 - Esquema geral do sistema calorimétrico e periféricos. 235

Figura 7.4 - Diagrama de blocos do programa "LABCALVET". 238

Figura 7.5 - Representação gráfica para uma experiência típica endotérmica a partir dos dados adquiridos no programa "LABCALVET". 239

Figura 7.5 - Representação gráfica para ajuste do decaimento exponencial. 239

Figura 8.1 - Diagrama hipotético para a sublimação do composto, A. 246

Figura 8.2 - Representação gráfica de Área/ (V.s) = $f\{(m_{ref.} - m_{exp.})/ (mg)\}$, T = 382 K. 249

Figura 8.3 - Representação gráfica de Área/ (V·s) = $f\{(m_{ref.} - m_{exp.})/ (mg)\}$, T = 408 K. 250

Figura 8.4 - Representação gráfica de Área/ (V·s) = $f\{(m_{ref.} - m_{exp.})/ (mg)\}$, T = 488 K. 251

Figura 8.5 - Representação gráfica de Área/ (V·s) = f{(m $_{ref.}$ - m $_{exp.}$)/ (mg)}, T = 563 K. 252

Figura 9.1 - Representação gráfica da variação de entalpia molar de formação padrão, dos complexos metálicos de níquel, no estado cristalino, $\Delta_f H^\circ_m$ (NiL_2, cr), em função da entalpia molar de formação padrão, dos respectivos ligandos, no estado condensado, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, cr/l). 292

Figura 9.2 - Representação gráfica da variação de entalpia molar de formação padrão, dos complexos metálicos de níquel(II), no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (NiL_2, g), em função da entalpia molar de formação padrão, dos respectivos ligandos, no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, g). 293

Figura 9.3 - Representação gráfica da variação de entalpia molar de formação padrão, dos complexos metálicos de cobre(II), no estado cristalino, $\Delta_f H^\circ_m$ (CuL_2, cr), em função da entalpia molar de formação padrão, dos respectivos ligandos, no estado condensado, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, cr/l). 296

Figura 9.4 - Representação gráfica da variação de entalpia molar de formação padrão, dos complexos metálicos de cobre(II), no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (CuL_2, g), em função da entalpia molar de formação padrão, dos respectivos ligandos, no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, g). 297

Figura 9.5 - Representação gráfica da variação de entalpia molar de formação padrão, dos complexos metálicos de zinco (II), no estado cristalino, $\Delta_f H^\circ_m$ (ZnL_2, cr), em função da entalpia molar de formação padrão, dos respectivos ligandos, no estado condensado, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, cr/l). 300

Figura 9.6 - Representação gráfica da variação de entalpia molar de formação padrão, dos complexos metálicos de zinco (II), no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (ZnL_2, g), em função da entalpia molar de formação padrão, dos respectivos ligandos, no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, g). 301

Figura 9.7 - Representação gráfica da variação de entalpia molar de formação padrão, dos complexos metálicos de cádmio(II), no estado cristalino, $\Delta_f H^\circ_m$ (CdL_2, cr), em função da entalpia molar de formação padrão, dos respectivos ligandos, no estado condensado, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, cr/l). 304

Figura 9.8 - Representação gráfica da variação de entalpia molar de formação padrão, dos complexos metálicos de cádmio(II), no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (CdL_2, g), em função da entalpia molar de formação padrão, dos respectivos ligandos, no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, g). 305

Figura 9.9 - Representação gráfica da variação de entalpia molar de formação padrão, dos complexos metálicos de chumbo(II), no estado cristalino, $\Delta_f H^\circ_m$ (PbL_2, cr), em função da entalpia molar de formação padrão, dos respectivos ligandos, no estado cristalino, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, cr). 307

Figura 9.10 - Representação gráfica da variação de entalpia molar de formação padrão, dos complexos metálicos de chumbo(II), no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (PbL_2, g), em função da entalpia molar de formação padrão, dos respectivos ligandos, no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, g). 308

Figura 9.11 - Representação gráfica de {<D>(M-L) - D(H-L)} , para os diferentes metais em função dos ligandos. 312

Figura 9.12 - Representação gráfica de {<D>(M - L) - D(H - L)} em função dos metais para os diferentes ligandos nos monotio-β-dicetonatos e nos β-dicetonatos. 313

Figura 9.13 - Representação gráfica dos valores médios de <D>(M - O), obtidos nos β-dicetonatos metálicos em função dos valores de <D>(M - O) calculados para os respectivos óxidos metalicos na forma MO(cr). 317

Figura A1.1 - Esquema de uma curva típica em calorimetria isopéribol. 324

Figura A2.1 - Diagrama geral do programa "LABTERMO". 337

Figura A2.2 - Diagrama da sequência da rotina de cálculo, pelo método de Regnault-Pfaundler. 338

Figura A2.3 - Diagrama da sequência da rotina de cálculo, pelo método das Áreas. 339

ESQUEMA A3.1 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00\ H_2O$(cr). 343

ESQUEMA A3.2 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O $Ni(CH_3COO)_2$(cr). 345

ESQUEMA A3.3 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00\ H_2O$(cr). 348

ESQUEMA A3.4 - CICLO TERMOQUÍMICO PARA O $Cd(CH_3COO)_2$(cr). 350

ABREVIATURAS

β	Beta, posição beta (β).
(d)	Com decomposição.
<D>	Entalpia média de dissociação.
AB	Ácido benzóico.
ACN	Acetonitrilo.
Alg	Algodão.
(aq)	Aquoso.
C(∝)	Carbono alfa.
$Cd(dbm)_2$	Bis(dibenzoilmetanoato) de cádmio(II).
$Cd(dbmS)_2$	Bis(monotiodibenzoilmetanoato) de cádmio(II).
$Cd(ttfa)_2$	Bis(tenoiltrifluoroacetonato) de cádmio(II).
$Cd(ttfa)_2(H_2O)_2$	Diaquabis(tenoiltrifluoroacetonato) de cádmio(II).
$Cd(ttfaS)_2$	Bis(monotiotenoiltrifluoroacetonato) de cádmio(II).
C_p	Capacidade calorífica a pressão constante.
(cr)	Cristalino.
$Cu(dbm)_2$	Bis(dibenzoilmetanoato) de cobre(II).
$Cu(dbmS)_2$	Bis(monotiodibenzoilmetanoato) de cobre(II).
$Cu(ttfa)_2$	Bis(tenoiltrifluoroacetonato) de cobre(II).
$Cu(ttfaS)_2$	Bis(monotiotenoiltrifluoroacetonato) de cobre(II).
C_v	Capacidade calorífica a volume constante.
D	Entalpia de dissociação.
Δ	Delta, variação.
DMF	N,N-Dimetilformamida.
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético.
(g)	Gasoso.
Hβdic	β-dicetona.
H^1 RMN	Resonância Magnética Nuclear protónica.
Hacac	Acetilacetona, $CH_3COCH_2COCH_3$.
HacacS	Monotioacetilacetona, $CH_3CSCH_2COCH_3$.
$HacacS_2$	Ditioacetilacetona, $CH_3CSCH_2CSCH_3$.
Hbzac	Benzoilacetona, $C_6H_5COCH_2COCH_3$.
Hdbm	Dibenzoilmetano, $C_6H_5COCH_2COC_6H_5$.
HdbmS	Monotiodibenzoilmetano, $C_6H_5CSCH_2COC_6H_5$.
Hdibm	Disobutirilmetano, $(CH_3)_2CHCOCH_2COCH(CH_3)_2$.
Hdpm	Dipivaloilmetano, $(CH_3)_3CCOCH_2COC(CH_3)_3$.
Hhfac	Hexafluoroacetilacetona, $CF_3COCH_2COCF_3$.

Hibpm	Isobutirilpivaloilmetano, $(CH_3)_3CCOCH_2COCH(CH_3)_2$.
HL	Ligando.
HMeacac	Metilacetilacetona, $CH_3COCHCH_3COCH_3$.
Hpiprm	Pivaloilpropionilmetano, $(CH_3)_3CCOCH_2COCH_2CH_3$.
Htfac	Trifluoroacetilacetona, $CH_3COCH_2COCF_3$.
Httfa	Tenoiltrifluoroacetona, $C_5H_3SCOCH_2COCF_3$.
HttfaS	Monotiotenoiltrifluoroacetona, $C_5H_3SCSCH_2COCF_3$.
I	Intensidade de corrente elétrica.
IV	Espectroscopia de Infravermelho.
ign	Ignição.
(l)	Estado líquido.
L	Ligando desprotonado.
Lit.	Literatura.
m	Massa ou quando em subscrito, molar.
M	Metal, Mega ($\times 10^6$) ou $mol \cdot dm^{-3}$.
MM	Massa molar.
n	Número de moles ou, em certos casos, usado como índice.
$Ni(dbm)_2$	Bis(dibenzoilmetanoato) de níquel(II).
$Ni(dbm)_2(H_2O)_2$	Diaquabis(dibenzoilmetanoato) de níquel(II).
$Ni(dpmS)_2$	Bis(monotiodipivaloilmetanoato) de níquel(II).
$Ni(dbmS)_2$	Bis(monotiodibenzoilmetanoato) de níquel(II).
$Ni(ttfa)_2$	Bis(tenoiltrifluoroacetonato) de níquel(II).
$Ni(ttfa)_2(H_2O)_2$	Diaquabis(tenoiltrifluoroacetonato) de níquel(II).
$Ni(ttfaS)_2$	Bis(monotiotenoiltrifluoroacetonato) de níquel(II).
p	Pressão.
p.a.	*Pro análisis*.
$Pb(dbm)_2$	Bis(dibenzoilmetanoato) de chumbo(II).
$Pb(dbmS)_2$	Bis(monotiodibenzoilmetanoato) de chumbo(II).
$Pb(ttfa)_2$	Bis(tenoiltrifluoroacetonato) de chumbo(II).
$Pb(ttfaS)_2$	Bis(monotiotenoiltrifluoroacetonato) de chumbo(II).
Pt	Platina.
RMN	Resonância Magnética Nuclear.
r.p.m.	Rotações por minuto.
Ref.	Referência.
sol	Solução.
T	Temperatura.
t	Tempo.
τ (p.p.m)	Desvio químico (RMN).
THAM	Tris(hidroximetil)aminometano, $(CH_2OH)_3CNH_2$.
THF	Tetrahidrofurano.
UV	Espectroscopia de Ultravioleta.
UV / Vis.	Espectroscopia Ultravioleta/Visível.

V	Volume ou Volts.
v/v	Razão Volume/Volume.
$Zn(dbm)_2$	Bis(dibenzoilmetanoato) de zinco(II).
$Zn(dbmS)_2$	Bis(monotiodibenzoilmetanoato) de zinco(II).
$Zn(ttfa)_2$	Bis(tenoiltrifluoroacetonato) de zinco(II).
$Zn(ttfa)_2(H_2O)_2$	Diaquabis(tenoiltrifluoroacetonato) de zinco(II).
$Zn(ttfaS)_2$	Bis(monotiotenoiltrifluoroacetonato) de zinco(II).

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

As β-dicetonas e seus derivados são, frequentemente, ligandos bidentados que apresentam a capacidade de formar quelatos metálicos com uma enorme variedade de metais nos seus diferentes estados de oxidação. As características do seu comportamento químico, associadas à facilidade de obtenção de séries homólogas de compostos, conduziram a um aumento do interesse do seu estudo por parte de investigadores nas mais diversas áreas.

Os primeiros estudos de β-dicetonatos metálicos remontam ao século passado com os trabalhos de Combes[1-3] em que são descritas as sínteses de vários acetilacetonatos metálicos. A natureza do tipo de ligação coordenada só foi, no entanto, esclarecida nos anos quarenta, a partir do trabalho de Calvin e Wilson[4], que sugeriram a existência de carácter aromático no anel dos β-dicetonatos metálicos. Desde então, surgiu um interesse crescente no estudo de β-dicetonas e respectivos β-dicetonatos metálicos, salientando-se, entre outros, o trabalho de Holm e Cotton[5] onde é evidenciada a existência de uma forma polimérica em alguns destes de compostos.

Nos últimos trinta anos, os estudos das propriedades físico-químicas das β-dicetonas, monotio-β-dicetonas, ditio-β-dicetonas e respectivos complexos metálicos têm vindo a ser estudada por vários investigadores e suas escolas, sendo de destacar, Mehrotra[6], Livingstone[7-32], Graddon[33-41], Duus[42-47] e Fackler[48]. Os progressos relativos a esta matéria encontram-se documentados em vários artigos de revisão, resumidos na tabela 1.1.

O contínuo interesse neste tipo de compostos tem sido motivado pelas suas numerosas aplicações, entre as quais se citam: aplicações no aumento da resolução em ressonância magnética nuclear[6, 49], separações e doseamentos analíticos[50-52], em cromatografia[53, 54], como catalisadores[55, 56], aplicações em óptica[57], na medicina[51, 58] e, mais recentemente, como precursores de volatilidade de metais pesados com um enorme potencial na síntese de supercondutores[59-64].

Tabela 1.1 - Principais trabalhos de revisão sobre β-dicetonas, monotio-β-dicetonas, ditio-β-dicetonas e respectivos complexos metálicos.

Autor / Autores	Ref.	Ano	Observações
Fackler, Jr.	48	1966	Artigo de revisão sobre β-dicetonatos metálicos. Sínteses, estrutura, propriedades físicas, isomerismo e reactividade.
Graddon	65	1969	Artigo de revisão sobre β-dicetonatos metálicos. Parâmetros estruturais, propriedades físicas, constantes de estabilidade dos complexos. Formação de adutos neste tipo de compostos Os β-dicetonatos metálicos como ácidos de Lewis.
Fortman e Sievers	66	1971	Artigo de revisão sobre a isomerização geométrica e óptica em β-dicetonatos metálicos.
Cox e Darken	67	1971	Complexos metálicos com ditio-β-dicetonas e monotio-β--dicetonas. Síntese e estrutura dos ligandos, reactividade, estereoquímica, estabilidade, propriedades físicas e aplicações.
Livingstone	49	1971	Artigo de revisão sobre monotio-β-dicetonas e seus complexos metálicos. Síntese de monotio-β-dicetonas e complexos metálicos, propriedades físicas, espectroscopia, parâmetros estruturais, constantes de estabilidade e aplicações em química analítica.
Duus	68	1972	A influência dos substituintes no tautomerismo e na síntese de tio β-dicetonas. Parâmetros estruturais e espectroscópicos.
Mushak, Glenn e Savory	69	1973	Capítulo de livro sobre β-dicetonas fluoroadas e respectivos complexos metálicos. Síntese de β-dicetonas fluoroadas e de complexos, reactividade, propriedades físicas, espectroscopia e aplicações em química analítica.
Joshi e Pathak	70	1977	Artigo de revisão sobre a química de β-dicetonas fluoroadas e respectivos quelatos metálicos. Síntese, parâmetros estruturais reactividade, propriedades físicas, estudos termogravimétricos.
Mehrotra, Bohra e Gaur	6	1978	Livro sobre a síntese, natureza da ligação e aromaticidade, propriedades físicas, termodinâmica, parâmetros estruturais e reactividade de β-dicetonas, monotio-β-dicetonas e seus complexos metálicos.
Lockyer e Martin	71	1980	Artigo de revisão sobre monotio-β-dicetonas, ditio-β-dicetonas e respectivos complexos metálicos. Síntese, propriedades químicas e físicas e parâmetros estruturais. É feita uma análise comparativa entre monotio-β-dicetonas, ditio-β--dicetonas e as β-dicetonas e β-dicetonatos análogos.
Ribeiro da Silva	72	1984	Artigo de revisão sobre a termoquímica de β-dicetonas, β-dicetonatos metálicos. Energética da ligação metal-oxigénio. É apresentada uma correlação entre as entalpias das ligações metal-oxigénio nos β-dicetonatos e nos óxidos metálicos. É também apresentada uma correlação entre as entalpias de vaporização das β-dicetonas e os seus pontos de ebulição normais.
Kawaguchi	73	1986	Artigo de revisão sobre os diferentes modos de coordenação de β-dicetonas em complexos metálicos.
Ribeiro da Silva e Ferrão	74	1988	Artigo de revisão sobre a energética da ligação metal-oxigénio em complexos metálicos com β-dicetonas. Entalpias molares de formação de β-dicetonas e respectivos complexos metálicos no estado cristalino e entalpias molares de sublimação ou vaporização padrão de β-dicetonas e respectivos complexos metálicos.
Ozawa	59	1991	Volatilidade de complexos metálicos com β-dicetonas e a sua utilização na síntese de óxidos supercondutores.

1.2 - ALGUNS ASPECTOS DA QUÍMICA DE β-DICETONAS E MONOTIO-β-DICETONAS

As β-dicetonas que possuem pelo menos um hidrogénio no carbono alfa C(∝), são caracterizadas por estarem associadas a um equilíbrio ceto-enol[75 - 92] no qual as formas enólicas apresentam um anel de seis lados devido à formação de uma ligação de hidrogénio intramolecular[91].

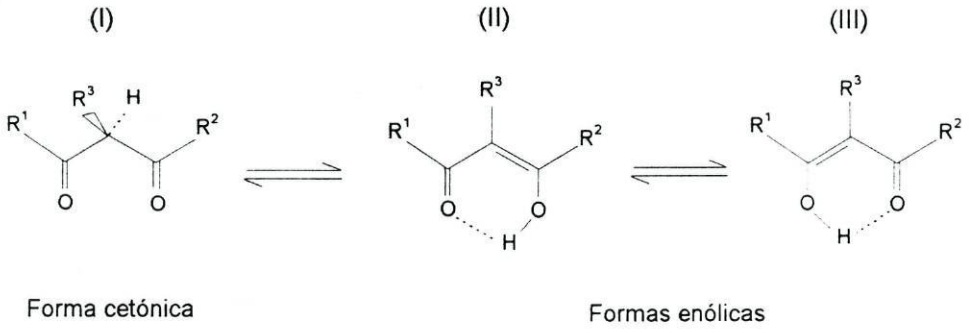


Figura 1.1 - Equilíbrio ceto-enol nas β-dicetonas

As monotio-β-dicetonas apresentam um comportamento análogo, tendo sido sugerido[47], no entanto, que o equilíbrio se encontra muito mais deslocado para a forma enólica devido à instabilidade da forma cetónica.

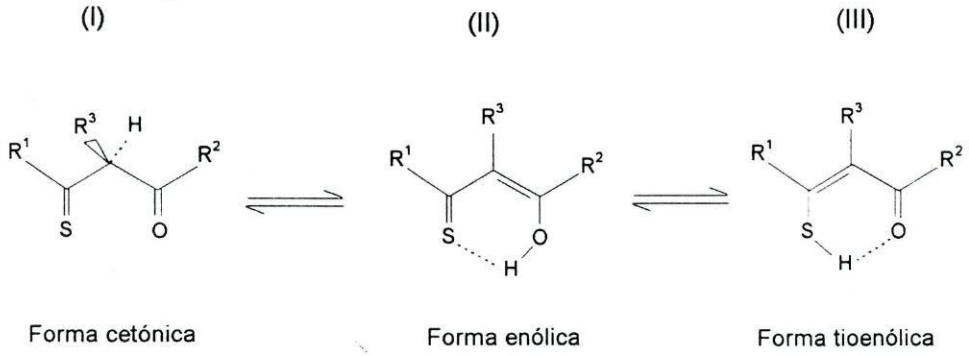


Figura 1.2 - Equilíbrio ceto-enol/tioenol nas monotio-β-dicetonas

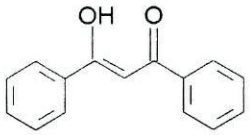
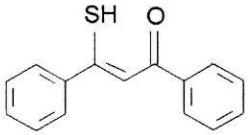
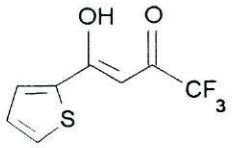
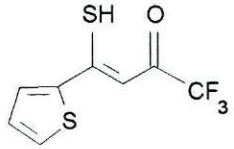
O tautomerismo ceto-enol nas β-dicetonas e monotio-β-dicetonas tem sido objecto de estudos por diferentes métodos, nomeadamente, RMN[68, 78, 90, 93], IV[43, 82], UV[44, 47] e foto-ionização[47], sendo de destacar a contribuição dada por estes estudos para a compreensão da ligação de hidrogénio. A fracção de forma enólica aumenta com a substituição do grupo R^3, no carbono alfa C(∝), por grupos ou elementos mais electronegativos, o que é explicado pela estabilização do anel enólico com carácter aromático[80]. A enolização também aumenta quando se substituem os grupos R^1 ou R^2 por grupos fluoroados, anéis aromáticos ou outros grupos que possam estabilizar o anel enólico[79 - 81]. Verificou-se também que a substituição do grupo R^3, por um grupo alquilo volumoso diminui a fracção de forma enólica devido a efeitos estereoquímicos e ao efeito indutivo no carbono alfa C(∝)[83, 92].

Nas β-dicetonas existe um equilíbrio rápido[47, 68] entre as duas formas enólicas e, no caso de R^1 ser diferente de R^2, predomina a forma (II) caso o grupo R^2 seja mais electronegativo[47] que o grupo R^1. As monotio-β-dicetonas apresentam efeitos análogos em termos de estabilização de uma e de outra forma, sendo geralmente predominante[47, 79, 81], neste caso, a forma (III) (ligação S-H com ligação de hidrogénio para o oxigénio). As formas enólicas são, nas β-dicetonas e nas monotio-β-dicetonas, favorecidas em solventes apolares e no estado gasoso relativamente ao estado condensado[76, 82, 84].

Estudos teóricos (*Ab Initio*) publicados recentemente[91], sobre a forma enólica da acetilacetona, mostraram que o valor da energia da ligação de hidrogénio obtida neste composto (50 $kJ \cdot mol^{-1}$) apresenta um valor significativamente maior que o valor típico para uma ligação de hidrogénio (20 a 30 $kJ \cdot mol^{-1}$), tendo sido sugerido nesse trabalho, que o acréscimo de estabilidade resulta do carácter aromático do anel enólico.

Na tabela 1.2 apresentam-se as fórmulas estruturais e algumas propriedades das β-dicetonas e monotio-β-dicetonas, estudadas neste trabalho. É de salientar que estas β-dicetonas, (dibenzoilmetano[78, 92] e tenoiltrifluoroacetona[78]), existem predominantemente (>99,9 %) na forma enólica, e que as monotio-β-dicetonas análogas, (monotiodiben-zoilmetano[79, 81] e monotiotenoiltrifluoroacetona[80, 81]), existem predominantemente (>99,9 %) na forma tioenólica(III), no estado sólido e gasoso.

Tabela 1.2 - Fórmula de estrutura, nome sistemático e trivial, abreviaturas, ponto de fusão e pK_a das β-dicetonas e monotio-β-dicetonas estudadas neste trabalho.

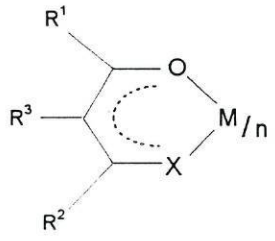
Fórmula de estrutura	• Nome sistemático - *Nome trivial*	Abreviatura Fórmula molecular	Ponto de fusão / K	pK_a (*)
	• 1,3-Difenil-3-Hidroxi-2-propeno-1-ona - *Dibenzoilmetano*	Hdbm $C_6H_5C(OH)CHCOC_6H_5$	346-347 [94]	13,75 [96]
	• 1,3-Difenil-3-mercapto-2-propeno-1-ona - *Monotiodibenzoilmetano*	HdbmS $C_6H_5C(SH)CHCOC_6H_5$	356-357 [25]	11,14 [13]
	• 1,1,1-Trifluoro-4-(2-teonilo)-4-Hidroxi-3-buteno-2-ona - *Tenoiltrifluoroacetona*	Httfa $C_4H_3SC(OH)CHCOCF_3$	315,6-316,4 [95]	9,1 [96]
	• 1,1,1-Trifluoro-4-(2-teonilo)-4-mercapto-3-buteno-2-ona - *Monotiotenoiltrifluoroacetona*	HttfaS $C_4H_3SC(SH)CHCOCF_3$	346-347 [25]	7,05 [13]

* Medições efectuadas em dioxano / água 75/25, a 303 K.

1.3 - ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS METÁLICOS.

É bem conhecida a tendência que as β-dicetonas e as monotio-β-dicetonas apresentam para formar complexos metálicos com uma grande diversidade de metais. São conhecidos, pelo menos, quatro categorias diferentes de β-dicetonatos metálicos, de acordo com o tipo de ligação química que se estabelece com o metal[6, 73].

Na primeira categoria, a mais frequente, o ligando interactua com os metais formando uma ou mais ligações metal-oxigénio (metal-enxofre no caso das monotio-β--dicetonas e ditio-β-dicetonas). O ligando pode funcionar como um ligando unidentado ou bidentado. Para o caso de ligandos bidentados, que é o mais usual na ligação nos β-dicetonatos e seus derivados metálicos, o catião metálico substitui o protão do ligando dando lugar a um quelato metálico sob a forma de um anel de seis lados. O metal pode reagir com um ou mais ligandos dependendo do número de coordenação do metal do seu número de oxidação[66 - 74].

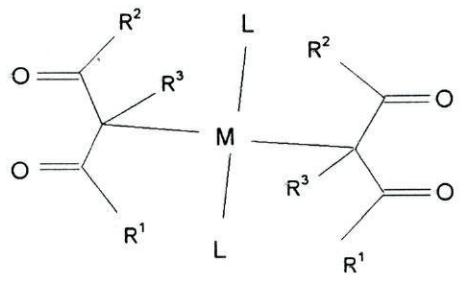


X = O β-dicetonatos

X = S monotio-β-dicetonatos

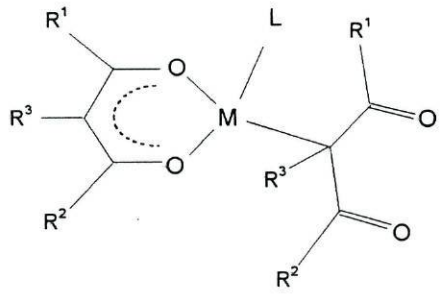
Na segunda categoria englobam-se compostos que formam uma ligação metal--carbono na qual o grupo carbonilo não participa na ligação ao metal. A ligação metal-

-carbono, neste tipo de complexos, é bastante estável e dá-se tanto no carbono alfa C(∝), como nos carbonos dos grupos R^1, R^2 e R^3 [85, 86, 97].



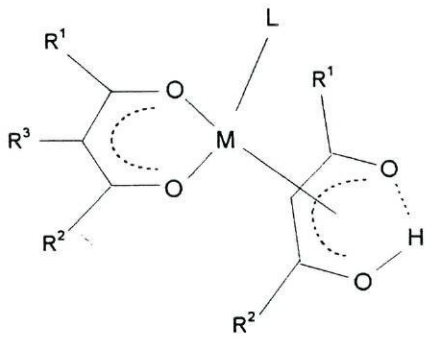
(Metal = Pt(II), Pd(II) ; L = Base de Lewis)

Na terceira categoria o ligando estabelece, simultaneamente, os dois tipos de ligação com o metal, ligação metal-oxigénio e ligação metal-carbono[87].



(Metal = Pt(II), Pd(II) ; L = Base de Lewis)

O quarto tipo estabelece-se uma ligação do tipo metal-olefina, isto é, uma ligação entre o metal e o sistema de electrões no anel enólico da β-dicetona[76, 88, 89].



(M = Pt(II) ; L = Cl)

Os complexos metálicos estudados neste trabalho, enquadram-se na primeira das categorias atrás referidas, sendo um dos objectivos desta dissertação o estudo da energética das ligações metal-oxigénio e metal-enxofre.

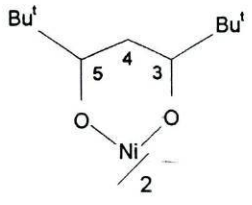
1.3.1 - PARÂMETROS ESTRUTURAIS

O número de estudos cristalográficos por difracção de Raio X, sobre β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos metálicos é reduzido, em particular para os complexos estudados neste trabalho. Existem na literatura alguns trabalhos, principalmente de Livingstone e colaboradores [16-18, 23, 29, 49], em que a partir de momentos bipolares de monotio-β--dicetonatos de Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pt(II), Pd(II) e Co(II), são deduzidos alguns parâmetros estruturais neste tipo de compostos. Embora não tenham sido feitos estudos sistemáticos envolvendo complexos referentes ao mesmo metal com diferentes ligandos, os dados existentes apontam para o seguinte:

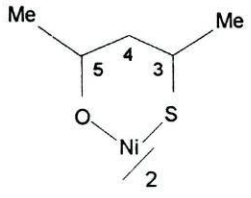
- alguns complexos metálicos com β-dicetonatos apresentam, uma estrutura polimérica (nas quais os átomos de oxigénio formam pontes entre os átomos metálicos) sendo de salientar, os exemplos dos acetilacetonatos de Ni(II) e de Zn(II) na forma de trimérica, $[Ni(acac)_2]_3$ [98, 99] e $[Zn(acac)_2]_3$ [100] e o caso do acetilacetonato de Co(II) na forma tetramérica, $[Co(acac)_2]_4$ [101];
- os complexos tetracoordenados de Ni(II) com β-dicetonas e monotio-β-dicetonas apresentam, em geral, uma geometria quadrada plana, verificando-se que, para o caso dos monotio-β-dicetonatos, os átomos de enxofre se encontram em posição *cis* na esfera de coordenação[16, 102];
- os complexos de Cu(II) tetracoordenados, para os quais as estruturas cristalinas se encontram resolvidas, apresentam uma estrutura quadrada com ligeira distorção tetraédrica[16, 103]. Analogamente ao verificado para os complexos de Ni(II), os átomos de enxofre, nos monotio-β-dicetonatos metálicos, encontram-se em posição *cis* na esfera de coordenação;

- os complexos de Zn(II) tetracoordenados, apresentam em geral uma estrutura tetraédrica ou tetraédrica distorcida[28, 104];
- estudos cristalográficos efectuados, em complexos de diferentes ligandos para um mesmo metal, indicam que as ligações metal-oxigénio apresentam comprimentos idênticos, dentro dos erros experimentais [105 - 110];
- Os comprimentos da ligações carbono-oxigénio e carbono-carbono (no anel) parecem ser constantes, independentes da natureza do metal[71, 107, 108,111-113];
- A estrutura do anel "aromático", nos β-dicetonatos metálicos é muito idêntica à estrutura apresentada nas respectivas β-dicetonas[71, 107, 108].

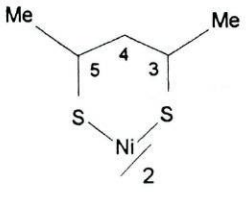
Com base em dados cristalográficos[71, 111-113] dos complexos de Ni(II) com o dipivaloilmetano, $Ni(dpm)_2$ (esfera de coordenação do tipo $[NiO_4]$), monotioacetilacetona, $Ni(acacS)_2$ (esfera de coordenação do tipo $[NiO_2S_2]$), e ditioacetilacetona, $Ni(acacS_2)_2$ (esfera de coordenação do tipo $[NiS_4]$), Lockyer e Martin [71] fizeram algumas considerações sobre o efeito da substituição do oxigénio pelo enxofre no anel da β-dicetona. Assim, considerando os quelatos representados para as diferentes esferas de coordenação, $[NiO_4]$, $[NiO_2S_2]$ e $[NiS_4]$, e com base nos resultados apresentados na tabela 1.3 verifica-se que:



$[NiO_4]$



$[NiO_2S_2]$



$[NiS_4]$

- No anel do complexo $Ni(acacS)_2$, o comprimento da ligação C-O(1,26 Å) é menor do que o comprimento da correspondente ligação C-O(1,31 Å) no anel do complexo $Ni(dpm)_2$, e, o comprimento da ligação C-S (1,70 Å) é ligeiramente superior à ligação C-S (1,69 Å) no anel do complexo $Ni(acacS_2)_2$. Por seu lado o comprimento da ligação C_3-C_4 é menor do

que a ligação C_4-C_5, o que sugere uma significativa contribuição da forma eno-tiol, no caso do monotio-β-dicetonato de Ni(II);

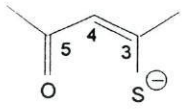


Tabela 1.3 - Comparação de comprimento e ângulos de ligação para alguns complexos de níquel(II) com β-dicetonas e derivados tiolados.

Comprimentos (Å) ou ângulos (°) de ligação	$Ni(dpm)_2$ [111] $[NiO_4]$	$Ni(acacS)_2$ [112] $[NiO_2S_2]$	$Ni(acacS_2)_2$ [113] $[NiS_4]$
Comprimento de ligação			
Ni-S	-	2,14	2,16
Ni-O	1,84	1,88	-
C_3-S	-	1,70	1,69
C_5-S	-	-	1,69
C_3-O	1,31	-	-
C_5-O	1,31	1,26	-
C_3-C_4	1,39	1,36	1,38
C_4-C_5	1,39	1,40	1,38
O-O (anel)	2,70	-	-
O-O (interligando)	2,49	2,5	-
O-S (anel)	-	3,0	-
S-S (anel)	-	-	3,24
S-S (interligando)	-	2,89	2,85
Ângulo de ligação			
O-Ni-O	94,6	-	-
O-Ni-S	-	96,2	-
S-Ni-S	-	-	97,2
Ni-O-C_3	128,0	-	-
Ni-O-C_5	126,2	133,8	-
Ni-S-C_3	-	110,8	118,1
Ni-S-C_5	-	-	118,1
O-C_3-C_4	124,5	-	-
O-C_5-C_4	123,3	125,7	-
S-C_3-C_4	-	126,5	128,4
S-C_5-C_4	-	-	128,4
C_3-C_4-C_5	123,1	127,0	128,7

- As ligações C_3-C_4 e C_4-C_5, nos três tipos de complexos, não apresentam diferenças significativas entre si pelo que é sugerido que a densidade electrónica entre C_5-C_4-C_3, não é afectada pela substituição do oxigénio pelo enxofre;
- O comprimento da ligação S-S (interligando) é relativamente curto (2,89 e 2,85 Å respectivamente para $[NiO_2S_2]$ e $[NiS_4]$) e é significativamente inferior ao dobro do raio de van der Waals para o enxofre (1,76 Å), o que sustenta a hipótese da existência de interacção S····S interligando nos dois átomos de enxofre adjacentes;

- O ângulo do anel quelante, O-Ni-O, O-Ni-S e S-Ni-S, aumenta na sequência NiO_4>NiO_2S_2>NiS_4, variação presumivelmente associada ao tamanho do enxofre comparativamente ao tamanho do oxigénio;
- O complexo $Ni(acacS)_2$, tipo [NiO_2S_2], apresenta um ângulo de ligação, Ni-O-C_5 maior que o encontrado para o complexo $Ni(dpm)_2$, [NiO_4], e um ângulo Ni-S-C_3 menor que o apresentado no complexo $Ni(acacS_2)_2$, [NiS_4], consequência da esfera de coordenação assimétrica que apresenta.

1.3.2 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Vários autores têm tentado estabelecer uma relação (ou relações) entre a estabilidade dos diferentes β-dicetonatos metálicos e as propriedades dos respectivos metais, ou determinar a influência de factores estruturais na estabilidade desses quelatos. Fernelius e Van Uitert[114], com base em medições potenciométricas relativas aos quelatos metálicos de dibenzoilmetano com metais alcalinos, mostraram que a estabilidade dos diferentes quelatos metálicos decrescia na ordem: Li (I) > Na (I) > K(I) > Cs (I). Uma tendência semelhante foi observada para os metais alcalino-terrosos e para outros grupos de elementos. Posteriormente, Fernelius e colaboradores[115, 116] determinaram as constantes de formação para uma série de metais de número de oxidação +2 com um grupo de β-dicetonas. A ordem geral encontrada para o aumento da estabilidade dos β-dicetonatos metálicos foi a seguinte: Ba < Sr < Ca < Mg < Cd < Mn < Pb < Zn < Co, Ni, Fe < Cu, que está de acordo com o aumento do carácter covalente das ligações destes metais com o oxigénio. Por outro lado, verificou-se que, para os casos estudados, a inserção de um grupo deslocalizador de electrões provoca um acréscimo da estabilidade do quelato metálico (esse efeito é mais acentuado na segunda constante de formação) e aumenta a sua força como ácido de Lewis, possibilitando assim a formação de adutos mais estáveis (por exemplo: os complexos de Cu(II) com trifluoroacetilacetona[117], tenoiltrifluoroacetona e hexafluoroacetil-acetona[118, 119] formam adutos mais estáveis que os adutos formados com o acetilacetonato de cobre(II)).

Sendo os monotio-β-dicetonatos metálicos ácidos mais fortes que as correspondentes β-dicetonas, os monotio-β-dicetonatos de Pb(II), Ni(II), Cd(II) e Zn(II) são, no entanto, complexos mais estáveis do que os β-dicetonatos análogos[49]. Tal é explicado, pela possibilidade de, no caso dos monotio-β-dicetonatos, existir uma interação "π" entre as orbitais "d" no metal de transição e as orbitais "d", vazias do enxofre. Analogamente ao estabelecido para os β-dicetonatos, a ordem de estabilidade[49] dos monotio-β-dicetonatos metálicos é a seguinte: Cu(II) > Ni(II) > Zn(II) > Pb(II) > Cd(II).

Os estudos termoquímicos de complexos metálicos de β-dicetonas iniciaram-se na década de sessenta, com os trabalhos de Wood e Jones[120 -123]. Foram medidas as entalpias de combustão de alguns β-dicetonatos metálicos, por calorimetria de combustão em bomba estática, derivando daí os respectivos valores das entalpias molares de formação padrão dos complexos cristalinos a 298,15 K. Os valores apresentados neste trabalho merecem sérias dúvidas, já que, segundo Cavell e Pilcher[124], nestes primeiros estudos foi prestada pouca atenção ao controlo da combustão dos compostos e à caracterização dos óxidos metálicos formados.

Irving, Pilcher, Ribeiro da Silva e colaboradores[72, 74, 93, 124 -164], têm vindo a publicar resultados relativos ao estudo termoquímico de um grande número de β-dicetonas e de β-dicetonatos metálicos nomeadamente de, Be(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(III), etc.: entalpias molares de formação padrão, no estado condensado, a 298,15 K; entalpias de vaporização, ou de sublimação e pressões de vapor a várias temperaturas. Ribeiro da Silva e Ferrão[74], apresentaram uma revisão dos resultados de medidas de parâmetros termoquímicos de complexos metálicos de β-dicetonas determinados até 1987. Desde aí têm sido publicados mais alguns trabalhos sobre estudos termoquímicos de β-dicetonas e respectivos complexos metálicos no estado condensado[93, 125, 129-145, 161]. Na tabela 1.4 é apresentada uma compilação dos resultados termoquímicos existentes na literatura para os complexos metálicos com β-dicetonas e ainda as *entalpias médias de dissociação metal-oxigénio*[#], <D>(M-O), para cada um dos casos, calculada, considerando o valor D(H-O, enol) de 368 ± 25 kJ·mol^{-1} [165] para a entalpia de dissociação hidrogénio-oxigénio, em todas as β-dicetonas na forma enólica.

[#] - Para a definição de entalpia média de dissociação metal-ligando, ver ponto 1.4 desta dissertação

Ribeiro da Silva e colaboradores[72, 74, 129], com base nos resultados disponíveis para as entalpias médias de ligação metal-oxigénio, têm vindo a estabelecer algumas correlações e conclusões. Estes autores, mostraram que, as entalpias médias de dissociação homolítica, metal-ligando são sensivelmente constantes para o mesmo metal com diferentes ligandos, sugerindo que o valor de <D>(M-O) não é afectado pela estrutura do ligando. Por outro lado, Ribeiro da Silva[72] sugeriu uma correlação entre os valores de <D>(M-O) obtidos para os β-dicetonatos metálicos e as entalpias de atomização dos respectivos óxidos metálicos sob a forma M_xO_y (no mesmo estado de oxidação). A representação gráfica de <D>(M-O) em função da entalpia de atomização dos óxidos metálicos [número de oxidação +2 e óxidos na forma MO(cr) ou número de oxidação +3 óxidos na forma M_2O_3(cr)] é apresentado figura 1.3. Este assunto é posteriormente desenvolvido no ponto 9.3.6 desta dissertação.

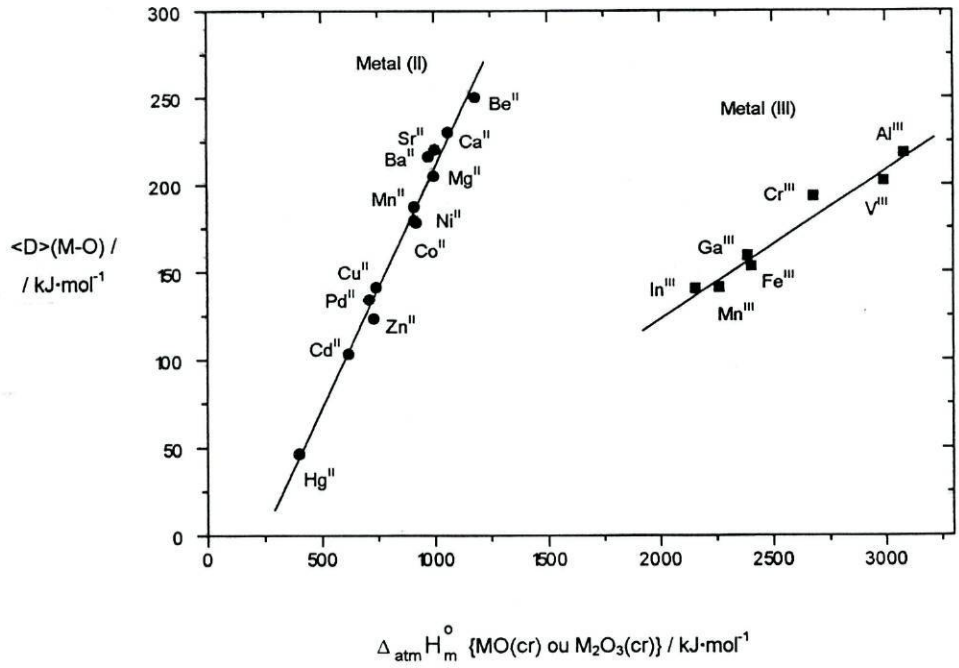


Figura 1.3 - Representação gráfica de <D>(M-O), nos β-dicetonatos metálicos, em função da entalpia de atomização dos óxidos metálicos na forma MO(cr) e M_2O_3(cr).

Relativamente a complexos metálicos de monotio-β-dicetonas, o único trabalho termoquímico existente na literatura[128] refere o estudo do bis(monotiodipivaloilmetanoato) de níquel(II).

Tabela 1.4 - Compilação de dados termoquímicos relativos aos β-dicetonatos metálicos a 298,15 K. (Valores em $kJ \cdot mol^{-1}$).

Metal	Ligando	$\Delta_f H_m^\circ$ (cr)	$\Delta_{cr}^g H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$ (g)	<D>(M-O)	Ref.
Be(II)	Hacac	- 1236,4 ± 2,3	94 ± 1	- 1142 ± 2,5	249 ± 13	134
	Htfac	- 2464,6 ± 5,0	88 ± 4	- 2377 ± 6,4	252 ± 13	157
	Hdpm	- 1552,0 ± 7,8	102 ± 3	- 1450 ± 8,3	255 ± 13	157
	Hbzac	- 1013,1 ± 5,7	142 ± 4	- 871 ± 7,0	248 ± 13	150
Mg(II)	Hacac	- 1263,2 ± 2,2	[120 ± 10]	- 1143 ± 11	205 ± 13	134
Ca(II)	Hacac	- 1348,9 ± 2,4	[140 ± 10]	- 1209 ± 11	230 ± 13	134
Sr(II)	Hacac	- 1344,9 ± 3,1	[160 ± 10]	- 1185 ± 11	220 ± 13	134
Ba(II)	Hacac	- 1332,9 ± 3,1	[180 ± 10]	- 1153 ± 11	216 ± 13	134
Zr(IV)	Hacac	- 2325,7 ± 4,4	125,8 ± 2,9	- 2199,9 ± 5,3	234 ± 13	141
	Htfac	- 4749,2 ± 9,0	118,7 ± 3,1	- 4630,5 ± 10	231 ± 13	141
V(III)	Hacac	- 1522,8 ± 4,5	[123 ± 3]	- 1400 ± 5	202 ± 13	163
VO(II)	Hacac	- 1366,6 ± 7,6	140,4 ± 1,1	- 1226,2 ± 7,7	227 ± 13	163
Cr(III)	Hacac	-1564,8 ± 8,9	123 ± 3	- 1442 ± 9,3	189 ± 13	147
	Htfac	- 3435,9 ± 7,1	117 ± 4	- 3319 ± 8,1	196 ± 13	162
	Hhfac	- 5320 ± 16	112 ± 4	- 5208 ± 17	213 ± 13	162
	Hdpm	- 1977 ± 14	133 ± 4	- 1844 ± 15	184 ± 13	162
	Hbzac	- 1185 ± 12	186 ± 4	- 999 ± 13	182 ± 13	162
Mo(III)	Hacac	- 1321,9 ± 5,9	[123 ± 3]	- 1198,9 ± 6,1	176 ± 13	164
MoO_2(II)	Hacac	- 1365,5 ± 4,5	[123 ± 3]	- 1242,5 ± 5,4	171 ± 13	164
Mn(II)	Hacac	- 1048,1 ± 2,2	[130 ± 15]	- 918 ± 16	191 ± 13	152
	Htfac	-	-	- 2164 ± 11	188 ± 13	144
	Htfac *	- 2575,6 ± 4,9	-	-	-	144
	Hhfac	-	-	- 3374 ± 12	192 ± 13	144
	Hhfac **	- 4062,4 ± 11	-	-	-	144
	Hdpm	- 1325,7 ± 7,6	[145 ± 20]	- 1181 ± 22	176 ± 14	149
Mn(III)	Hacac	- 1379,0 ± 3,7	[120 ± 10]	- 1259 ± 11	140 ± 13	151
	Hdpm	- 1863 ± 12	[140 ± 10]	- 1723 ± 16	145 ± 13	136
	Hbzac	- 1044,9 ± 8,8	[195 ± 10]	- 850 ± 13	138 ± 13	136
Fe(II)	Hacac	- 946,9 ± 2,2	[130 ± 15]	- 817 ± 16	194 ± 13	152
	Hdpm	- 1252,0 ± 7,6	[145 ± 20]	- 1107 ± 22	192 ± 14	149
Fe(III)	Hacac	- 1314,7 ± 3,0	[135 ± 10]	- 1180 ± 11	149 ± 13	146
	Htfac	- 3169,9 ± 8,0	138 ± 5	- 3032 ± 10	151 ± 13	143
	Hhfac	- 4964 ± 16	[120 ± 10]	- 4844 ± 19	155 ± 13	143
	Hdpm	- 1813 ± 12	146 ± 4	- 1667 ± 13	158 ± 13	143
	Hbzac	- 985,2 ± 8,5	200 ± 4	- 785 ± 10	150 ± 13	143
	HMeacac	- 1360,3 ± 5,8	164,5 ± 2,8	- 1195,8 ± 6,4	147 ± 13	143
Ru(II)	Hacac	-	145,1 ± 2,5	-	-	139

(··· / ···)

** e * - Complexos, respectivamente, na forma de diaquacomplexos e monoaquacomplexos.

[..] - Entre parêntesis são resultados estimados pelos autores.

Tabela 1.4 - (··· / ···) Compilação de dados termoquímicos relativos aos β-dicetonatos metálicos a 298,15 K. (Valores em $kJ \cdot mol^{-1}$).

Metal	Ligando	$\Delta_f H_m^\circ$ (cr)	$\Delta_{cr}^g H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$ (g)	<D>(M-O)	Ref.
Co(II)	Hacac	- 868,0 ± 3,0	[117 ± 16]	- 751 ± 16	177 ± 13	158
	Htfac	- 2138 ± 10	[110 ± 10]	- 2030 ± 14	181 ± 13	135
	Hhfac	-	-	- 3173 ± 12	178 ± 13	144
	Hhfac **	- 3908 ± 11	-	-	-	144
	Hdpm	- 1227,1 ± 7,6	[145 ± 20]	- 1082 ± 22	187 ± 14	149
	Hbzac	- 631,2 ± 6,0	[150 ± 10]	- 482 ± 12	176 ± 13	135
Co(III)	Hacac	- 1233,9 ± 3,8	118 ± 5	- 1115,9 ± 6,3	140 ± 13	142
	Htfac	- 3141 ± 10	114 ± 4	- 3027 ± 11	152 ± 13	138
	Hdpm	- 1708 ± 12	126 ± 4	- 1582 ± 12	146 ± 13	138
	Hbzac	-877,2 ± 8,7	[165 ± 10]	- 712 ± 13	139 ± 13	138
Ni(II)	Hacac	- 861,0 ± 2,1	117 ± 8	- 744 ± 8	177 ± 13	156
	Hhfac	-	-	- 3166,4 ± 9,1	178 ± 13	144
	Hhfac **	- 3901,0 ± 8,6	-	-	-	144
	Hdpm	- 1176,7 ± 7,8	145 ± 10	- 1032 ± 13	177 ± 13	156
	Hbzac	- 631,8 ± 5,8	[160 ± 10]	- 451 ± 15	178 ± 13	155
Pd(II)	Hacac	- 756,9 ± 13	132 ± 17	- 625 ± 22	134 ± 13	160
Pt(II)	Hacac	- 687 ± 5	133 ± 9	- 554 ± 11	163 ± 13	159
Cu(II)	Hacac	- 809,9 ± 1,5	127,0 ± 0,6	- 682,9 ± 1,6	138 ± 13	132, 148
	Htfac	- 2030,6 ± 4,6	116,5 ± 1,5	- 1914,1 ± 4,8	137 ± 13	132, 133
	Hhfac	- 3210,4 ± 5,1	108 ± 6	- 3102,4 ± 7,9	136 ± 13	133
	Hdibm	- 998,0 ± 4,4	124,2 ± 0,7	- 873,8 ± 4,5	143 ± 13	132, 148
	Hpiprm	- 995,5 ± 4,7	127,8 ± 0,7	- 867,7 ± 4,8	141 ± 13	132, 148
	Hibpm	- 1078,5 ± 4,4	130,8 ± 0,7	- 947,7 ± 4,5	141 ± 13	132, 148
	Hdpm	- 1111,5 ± 7,8	129,1 ± 0,8	- 982,4 ± 7,8	141 ± 13	132, 148
	Hbzac	- 591,4 ± 5,8	159,2 ± 1,3	- 432,2 ± 5,9	146 ± 13	132, 154
	HMeacac	- 813,5 ± 3,9	135,6 ± 1,0	- 677,9 ± 4,0	132 ± 13	131
Zn(II)	Hacac	- 961,8 ± 3,0	132,6 ± 8,3	- 829,2 ± 8,8	123 ± 13	134
Cd(II)	Hacac	- 903,1 ± 2,4	[133 ± 10]	- 770 ± 11	103 ± 13	134
Hg(II)	Hacac	- 723,9 ± 2,7	[133 ± 10]	- 591 ± 11	46 ± 13	134
Al(III)	Hacac	- 1797,8 ± 3,7	120 ± 3	- 1677,8 ± 4,8	218 ± 13	124
	Htfac	- 3646 ± 7,2	108 ± 2	- 3538 ± 7,5	221 ± 13	153
	Hdpm	- 2255 ± 12	119 ± 3	- 2136 ± 12,4	222 ± 13	153
	Hbzac	- 1483,6 ± 8,9	194 ± 4	- 1289,6 ± 9,8	219 ± 13	150
Ga(III)	Hacac	- 1487,5 ± 5,2	[120 ± 10]	- 1367 ± 12	159 ± 13	124
In(III)	Hacac	- 1405,7 ± 3,6	[120 ± 10]	- 1286 ± 11	140 ± 13	124
UO_2(II)	Hacac	- 1860,4 ± 2,0	[140 ± 5]	- 1720 ± 5,4	196 ± 13	140
	Hdpm	- 2169,9 ± 7,6	156,9 ± 1,9	- 2013,0 ± 7,8	199 ± 13	145
	Hbzac	-1640,0 ± 4,5	[190 ± 5]	- 1450 ± 6,7	198 ± 13	140

** - Complexos na forma de diaquacomplexos.

[..] - Entre parêntesis são resultados estimados pelos autores.

1.4 - ENERGIAS DE LIGAÇÃO QUÍMICA

Uma das aplicações importantes dos parâmetros termoquímicos é a sua contribuição para a interpretação da energética das ligações químicas.

A *energia de dissociação* de uma molécula diatómica, D_0, pode ser definida como a variação da energia interna, $\Delta U^0_{(T=0\ K)}$, correspondente à dissociação homolítica da molécula na fase gasosa (comportamento ideal) à temperatura de 0 K:

$$AB\ (g,\ 0\ K) \longrightarrow A\ (g,\ 0\ K) + B\ (g,\ 0\ K) \qquad (1.1)$$

em que todas as espécies estão nos seus estados fundamentais.

A designada *energia de dissociação espectroscópica*, D_e, medida a partir do mínimo da curva de energia de potencial da molécula, AB, difere de D_0, da energia de ponto-zero da molécula.

Em Termoquímica, medem-se entalpias molares de formação padrão, $\Delta_f H^\circ_m$, geralmente à temperatura de referência de 298,15 K, o que, para o processo:

$$AB\ (g,\ 298{,}15\ K) \longrightarrow A\ (g,\ 298{,}15\ K) + B\ (g,\ 298{,}15\ K) \qquad (1.2)$$

permite calcular a *entalpia de dissociação*, $\Delta_{diss} H^\circ_m\ (298{,}15\ K)$,

$$\Delta_{diss} H^\circ_m\ (298{,}15\ K) = \Delta_f H^\circ_m\ (A,\ g,\ 298{,}15\ K) + \Delta_f H^\circ_m\ (B,\ g,\ 298{,}15\ K) + - \Delta_f H^\circ_m\ (AB,\ g,\ 298{,}15\ K) \qquad (1.3)$$

Assim, $\Delta_{diss} H^\circ_m\ (298{,}15\ K)$, é a *entalpia de dissociação da ligação* A-B, diferindo de D_o, e de $D^\circ_{298,15}$, em que:

$$D^{0}_{298,15} = \Delta_{diss} U^{\circ}_{m} (298,15\ K) = \Delta_{diss} H^{\circ}_{m} (298,15\ K) - RT \qquad (1.4)$$

Para uma molécula poliatómica gasosa, MX_K, (em que M e X são átomos), a *entalpia de atomização*, $\Delta_{atom} H^{\circ}_{m}$, é dada por

$$MX_K(g) \longrightarrow M(g) + K.X(g) \qquad (1.5)$$

$$\Delta_{atom} H^{\circ}_{m} = \Delta_f H^{\circ}_{m}(M, g) + K.\Delta_f H^{\circ}_{m}(X, g) - \Delta_f H^{\circ}_{m}(MX_K, g) \qquad (1.6)$$

em que é seguida a convenção termoquímica de não especificar a temperatura de referência de 298,15 K. Nos casos em que as ligações (M-X) no composto MX_K são estruturalmente equivalentes, define-se *entalpia média de dissociação da ligação*, <D>(M-X) como

$$<D>(M\text{-}X) = \Delta_{atom} H^{\circ}_{m} / K \qquad (1.7)$$

e *energia média de dissociação da ligação*, <ED>(M-X), por

$$<ED>(M\text{-}X) = <D>(M\text{-}X) - RT \qquad (1.8)$$

Pode igualmente definir-se, para o composto, MX_K, a *primeira entalpia de dissociação da ligação* M-X, D_1 (M-X), (equações 1.9 e 1.10)

$$MX_K(g) \longrightarrow MX_{K-1}(g) + X(g) \qquad (1.9)$$

$$D_1(M\text{-}X)_{,} = \Delta_f H^{\circ}_m(MX_{K-1}, g) + \Delta_f H^{\circ}_m(X, g) - \Delta_f H^{\circ}_m(MX_K, g) \quad (1.10)$$

ou a ***n**-ésima entalpia de dissociação*, D_n (M-X) (equações 1.11 e 1.12).

$$MX_{K-n+1}(g) \longrightarrow MX_{K-n}(g) + X(g) \quad (1.11)$$

$$D_n(M\text{-}X)_{,} = \Delta_f H^{\circ}_m(MX_{K-n}, g) + \Delta_f H^{\circ}_m(X, g) - \Delta_f H^{\circ}_m(MX_{K-n+1}, g) \quad (1.12)$$

Para uma molécula poliatómica, MR_m, em que R é um radical, a *entalpia da reacção de dissociação*, descrita por

$$MR_m(g) \longrightarrow M(g) + m.R(g) \quad (1.13)$$

pode ser calculada pela expressão 1.14

$$\Delta_{diss} H^{\circ}_m = \Delta_f H^{\circ}_m(M, g) + m \cdot \Delta_f H^{\circ}_m(R, g) - \Delta_f H^{\circ}_m(MR_m, g) \quad (1.14)$$

em que a quantidade $\Delta_{diss} H^{\circ}_m / m$ é designada por *entalpia média de dissociação da ligação*, simbolizada por, <D>(M-R). O valor da *entalpia média de dissociação da ligação,* <D>(M-R) é uma quantidade mensurável desde que a entalpia molar de formação padrão do radical, R, seja conhecida. As *entalpias médias de dissociação* incluem a energia de reorganização do radical (energia associada à diferença de estruturas do radical, quando ligado e quando livre) e portanto, por si só, não fornecem uma informação real da "força" da *ligação química*.

Para o tipo de compostos em estudo neste trabalho, β-dicetonatos e monotio-β--dicetonatos metálicos as entalpias médias de dissociação homolítica metal-oxigénio (para o casos das β-dicetonatos), metal-oxigénio e metal-enxofre (para os monotio-β--dicetonatos), podem ser calculadas a partir das entalpias das reacções hipotéticas de dissociação do complexo, em fase gasosa, no respectivo átomo metálico e nos radicais dos ligandos, $\Delta_{diss} H^{\circ}_{m}$ (298,15 K), de acordo com as equações,

β-dicetonatos

$$M(\beta dic)_n\ (g, 298{,}15\ K) \longrightarrow M\ (g, 298{,}15\ K) + n.\ \beta dic^{\bullet}\ (g, 298{,}15\ K) \qquad (1.15)$$

monotio-β-dicetonatos

$$M(\beta dicS)_n\ (g, 298{,}15\ K) \longrightarrow M\ (g, 298{,}15\ K) + n.\ \beta dicS^{\bullet}\ (g, 298{,}15\ K) \qquad (1.16)$$

o valor de $\Delta_{diss} H^{\circ}_{m}$ (298,15 K), para cada um dos casos pode ser calculado por

β-dicetonatos (neste trabalho n=2)

$$\Delta_{diss} H^{\circ}_{m}(298{,}15\ K) = \Delta_f H^{\circ}_{m}(M, g) + n\,.\,\Delta_f H^{\circ}_{m}(H\beta dic, g) - n\,.\,\Delta_f H^{\circ}_{m}(H, g) + \\ - \Delta_f H^{\circ}_{m}(M(\beta dic)_n, g) + n\,.\,D(O\text{-}H, enol, g) \qquad (1.17)$$

$$H\beta dic\ (g, 298{,}15\ K) \xrightarrow{D(O\text{-}H, enol, g)} H\ (g, 298{,}15\ K) + \beta dic^{\bullet}\ (g, 298{,}15\ K) \qquad (1.18)$$

monotio-β-dicetonatos (neste trabalho n=2)

$$\Delta_{diss} H^{\circ}_{m}(298{,}15\ K) = \Delta_f H^{\circ}_{m}(M, g) + n\,.\,\Delta_f H^{\circ}_{m}(H\beta dicS, g) - n\,.\,\Delta_f H^{\circ}_{m}(H, g) + \\ - \Delta_f H^{\circ}_{m}(M(\beta dicS)_n, g) + n\,.\,D(S\text{-}H, tioenol) \qquad (1.19)$$

$$H\beta dicS\ (g, 298{,}15\ K) \xrightarrow{D(S\text{-}H, tioenol, g)} H\ (g, 298{,}15\ K) + \beta dicS^{\bullet}\ (g, 298{,}15\ K) \qquad (1.20)$$

em que D(O-H, enol, g) e D(S-H, tioenol, g), são, respectivamente, as entalpias de dissociação do hidrogénio enólico nas β-dicetonas e monotio-β-dicetonas. Têm sido estimados diversos valores para a entalpia molar de dissociação do hidrogénio enólico na acetilacetona D(O-H, enol, g): Hill e Irving[126] estimaram o valor de (439 ± 21) $kJ \cdot mol^{-1}$, baseados nas entalpias de dissociação da mesma ligação em seis alcoóis alifáticos; Cavell e Pilcher[124] sugeriram o valor de 365 $kJ \cdot mol^{-1}$, por comparação dos valores de $D(C_6H_5O\text{-}H)$ e de $D(CH_3COCH_2\text{-}H)$; posteriormente, Skinner e colaboradores[127] sugeriram o valor de (400 ± 20) $kJ \cdot mol^{-1}$; Ribeiro da Silva[72] considerou o valor de (418 ± 20) $kJ \cdot mol^{-1}$; recentemente Sharpe e Richardson[165] propuseram o valor de (368 ± 25) $kJ \cdot mol^{-1}$ para a acetilacetona, que é considerado o valor de maior confiança não obstante o grande erro experimental associado ao valor experimental. Irving e Lockyer[128] estimaram para a entalpia de dissociação do hidrogénio no monotiodipivaloilmetano o valor de (398 ± 20) $kJ \cdot mol^{-1}$, com algumas reservas, já que, existia a dúvida acerca da ligação do hidrogénio nas monotio-β-dicetonas (se na forma O-H ou S-H), pelo que estes consideraram um valor intermédio relativamente aos dois valores aceites na altura para D(O-H), (418 ± 20) $kJ \cdot mol^{-1}$ e para D(S-H), (377 ± 20) $kJ \cdot mol^{-1}$. Actualmente, e com base em trabalho teóricos e espectroscópicos[47, 79, 81], considera-se que a ligação ao hidrogénio na monotio-β-dicetona é feita pelo átomo de enxofre e que a ligação de hidrogénio para o oxigénio é mais fraca comparativamente ao caso similar das β-dicetonas. De acordo com o que foi sugerido por Benson[166], que propôs o valor de 385 $kJ \cdot mol^{-1}$ para D(S-H), baseado nos resultados obtidos para uma grande variedade de compostos, tais como H_2S, CH_3SH, C_2H_5SH e compostos de forma geral, $C_nH_{2n+1}SH$, pensa-se que este valor para as monotio-β-dicetonas pode ser realisticamente estimado em 385 ± 15 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Alternativamente, para evitar a necessidade de efectuar estimativas de D(O-H, enol, g) e de D(S-H, tioenol, g), para os diferentes ligandos, podem calcular-se as diferenças entre as entalpias de ligação do ligando ao metal e ao hidrogénio, o que constitui uma medida indirecta da energética da ligação do metal ao radical do ligando. Com base nas equações 1.21 e 1.22

$$ML_n\ (g) \longrightarrow M\ (g) + n\,L^{\bullet}\ (g) \qquad (1.21)$$

$$HL\ (g) \longrightarrow H\ (g) + L^{\bullet}\ (g) \qquad (1.22)$$

deduz-se facilmente, para {<D>(M-L) - D(H-L)}

$$<D>(M\text{-}L) - D(H\text{-}L) = (1/n)\{\Delta_f H^{\circ}_m (M, g) - \Delta_f H^{\circ}_m (ML_n, g)\} + \Delta_f H^{\circ}_m (HL, g) - \Delta_f H^{\circ}_m (H, g) \qquad (1.23)$$

Para o casos de determinações com o mesmo ligando e para diferentes metais, M´ e M´´ pode ainda deduzir-se a relação:

$$<D>(M'\text{-}L) - <D>(M''\text{-}L) = (1/n)\{\Delta_f H^{\circ}_m (M', g) - \Delta_f H^{\circ}_m (M'', g) - \Delta_f H^{\circ}_m (M' L_n, g) + \Delta_f H^{\circ}_m (M'' L_n, g)\} \qquad (1.24)$$

que é uma medida da diferença entre as entalpias de dissociação do ligando aos metais M´ e M´´, permitindo uma comparação entre as entalpias de dissociação de diferentes metais e um mesmo ligando.

Em complexos do tipo ML_n, de um dado metal com um tipo particular de ligandos, Pilcher[125], considerou que se {<D>(M-L) - D(H-L)} for praticamente constante o que se verifica do cálculo destes parâmetros para um grande número de β-dicetonatos metálicos[125, 72], e com base na equação 1.23, como $\{\Delta_f H^{\circ}_m (M, g) - n \cdot \Delta_f H^{\circ}_m (H, g)\}$ é constante, a variação de $\Delta_f H^{\circ}_m (ML_n, g)$ com $\Delta_f H^{\circ}_m (HL, g)$ deverá ser linear, com um coeficiente angular **n**, expressões 1.25 e 1.26.

$$\Delta_f H^{\circ}_m (ML_n, g) = n \cdot \Delta_f H^{\circ}_m (HL, g) + \Delta_f H^{\circ}_m (M, g) - n \cdot \Delta_f H^{\circ}_m (H, g) - n \cdot \{<D>(M\text{-}L) - D(H\text{-}L)\} \qquad (1.25)$$

$$\Delta_f H^\circ_m (ML_n, g) = f\{\Delta_f H^\circ_m (HL, g)\} \quad (1.26)$$

Coeficiente angular = **n** (número de ligandos)

Ordenada na origem = $\Delta_f H^\circ_m (M, g)$ - **n**. $\Delta_f H^\circ_m (H, g)$ - **n** . {<D>(M-L) - D(H-L)}

Posteriormente, Ribeiro da Silva e colaboradores[167, 168], consideraram que, sendo o valor de $\{\mathbf{n}.\Delta^g_{cr/l} H^\circ_m (HL) - \Delta^g_{cr} H^\circ_m (ML_n)\}$ em geral pequeno e aproximadamente constante para uma determinada classe de compostos, então $\Delta_f H^\circ_m (ML_n, cr)$, variará linearmente com $\Delta_f H^\circ_m (HL, cr/l)$ com um coeficiente angular também de **n**, de acordo com as expressões 1.27 e 1.28.

$$\Delta_f H^\circ_m (ML_n, cr) = \mathbf{n}.\Delta_f H^\circ_m (HL, cr/l) + \Delta_f H^\circ_m (M, g) - \mathbf{n}.\Delta_f H^\circ_m (H, g) - \mathbf{n}.\{<D>(M-L) - D(H-L)\} + \mathbf{n}.\Delta^g_{cr/l} H^\circ_m (HL) - \Delta^g_{cr} H^\circ_m (ML_n) \quad (1.27)$$

$$\Delta_f H^\circ_m (ML_n, cr) = f\{\Delta_f H^\circ_m (HL, cr/l)\} \quad (1.28)$$

Coeficiente angular = **n** (número de ligandos)

Ordenada na origem = $\Delta_f H^\circ_m (M, g)$ - **n**. $\Delta_f H^\circ_m (H, g)$ - **n** . {<D>(M-L) - D(H-L)} + **n**.$\Delta^g_{cr/l} H^\circ_m (HL)$ - $\Delta^g_{cr} H^\circ_m (ML_n)$

A aplicação das correlações descritas anteriormente foram verificadas, pelos autores mencionados, para os casos de alguns β-dicetonatos de metálicos, nomeadamente $Cu(\beta\text{-dic})_2$[131, 132], $Fe(\beta\text{-dic})_3$[129, 161], $Cr(\beta\text{-dic})_3$[129], e para os complexos de Cu(II)[167] e de Ni(II)[168] com aminoácidos.

1.5 - UNIDADES

No presente trabalho adoptou-se o Sistema Internacional de Unidades (SI), com algumas excepções. Por razões de comodidade foram utilizados, por vezes, múltiplos ou submúltiplos de unidades do Sistema Internacional, de acordo com a ordem de grandeza dos valores a que essas unidades se referem. Um dos submúltiplos utilizados para o metro, o Angstron (Å), não pertence ao Sistema Internacional. A relação seguinte traduz a sua conversão em metros: $1\ Å = 10^{-10}\ m$.

Os valores de temperatura expressos em Celsius (ºC), provenientes de leituras efectuadas em termómetros e apresentados nesta dissertação, podem ser convertidos em Kelvin (K) de acordo com a seguinte relação: $T/K = (t/ºC) + 273,15$.

Valores de energia expressos na literatura em caloria (cal), utilizados na presente dissertação, foram convertidos em joule (J), pela seguinte relação: 1 cal = 4,184 J.

As massas atómicas, utilizadas nos cálculos foram extraídas da "Tabela de Massas Atómicas de 1993" [169], obtidas relativamente à massa do isótopo 12 do carbono.

1.6 - INTERVALO DE INCERTEZA

Por uma questão de uniformidade e consistência na apresentação dos resultados, as incertezas atribuídas às medições foram calculadas de acordo com o sugerido por Rossini[170] e mais tarde por Olofsson[171], como o dobro do desvio padrão da média de, pelo menos, cinco medições independentes ($\pm\ 2.\sigma\ .n^{-1/2}$). Os resultados experimentais são apresentados na seguinte forma:

$$\text{média } (\mathbf{n} \text{ determinações}) \pm 2.\sigma\ .n^{-1/2}$$

em que σ é o desvio padrão dos resultados e **n** o número de resultados independentes.

BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 1)

1 - A. Combes, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **105**, 871 (1887).

2 - A. Combes, *Ann. Chim.*, **12**, 199 (1887).

3 - A. Combes, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **105**, 869 (1887).

4 - M. Calvin e K. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2003 (1945).

5 - R. H. Holm e F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5658 (1958).

6 - R. C. Mehrotra, R. Bohra e D. P. Gaur, "*Metal β-Diketonates and Allied Derivatives*", Academic Press, London (1978).

7 - S. H. H. Chaston e S. E. Livingstone, *Proc. Chem. Soc.*, 111 (1964).

8 - S. H. H. Chaston e S. E. Livingstone, *Austral. J. Chem.*, **20**, 1065 (1967).

9 - S. H. H. Chaston e S. E. Livingstone, T. N. Lockyer, V. A. Pickles e J. S. Shannon, *Austral. J. Chem.*, **18**, 673 (1965).

10 - R. K. Y. Ho, S. E. Livingstone, *Austral. J. Chem.*, **21**, 1987 (1968).

11 - R. K. Y. Ho, S. E. Livingstone e T. N. Lockyer, *Austral. J. Chem.*, **19**, 1179 (1966).

12 - S. H. H. Chaston e S. E. Livingstone, *Austral. J. Chem.*, **20**, 1979 (1967).

13 - S. E. Livingstone e E. A. Sullivan, *Austral. J. Chem.*, **22**, 1363 (1969).

14 - M. Das e S. E. Livingstone, *Austral. J. Chem.*, **27**, 53 (1974).

15 - L. P. Eddy, J. W. Hayes, S. E. Livingstone, H. L. Nigam e D. V. Radford, *Austral. J. Chem.*, **24**, 1071 (1971).

16 - M. Das, S. E. Livingstone, S. W. Filepczuk, J. W. Hayes e D. V. Radford, *J. C. S. Dalton Trans.*, 1409 (1974).

17 - M. Das e S. E. Livingstone, *J. C. S. Dalton Trans.*, 452 (1975).

18 - S. W. Filepczuk, J. W. Hayes, D. V. Radford, M. Das e S. E. Livingstone, *J. C. S. Dalton Trans.*, 886 (1975).

19 - E. A. Shugam, L. M. Shko´nikova e S. E. Livingstone, *Zhur. Strukt. Khim.*, **8**, 550 (1967).

20 - M. Leban, J. Fresco e S. E. Livingstone, *Austral. J. Chem.*, **27**, 2353 (1974).

21 - M. Leban, J. Fresco, M. Das e S. E. Livingstone, *Austral. J. Chem.*, **27**, 2357 (1974).

22 - M. Das e S. E. Livingstone, *Austral. J. Chem.*, **27**, 2109 (1974).

23 - M. Das e S. E. Livingstone, *Austral. J. Chem.*, **28**, 513 (1975).

24 - M. Das e S. E. Livingstone, *Austral. J. Chem.*, **28**, 1513 (1975).

25 - M. Das e S. E. Livingstone, *Inor. Syn.*, **16**, 206 (1976).

26 - S. E. Livingstone e J. H. Mayfield, *Austral. J. Chem*, **28**, 1517 (1975).

27 - S. E. Livingstone e N. Saha, *Austral. J. Chem.*, **28**, 1249 (1975).

28 - M. Das, S. E. Livingstone, J. H. Mayfield, D. S. Moore e N. Saha, *Austral. J. Chem.*, **29**, 767 (1976).

29 - S. E. Livingstone e J. E. Oluka, *Austral. J. Chem.*, **29**, 1913 (1978).

30 - S. E. Livingstone e W. A. Zimmermann, *Austral. J. Chem.*, **29**, 1845 (1976).

31 - S. E. Livingstone e D. S. Moore, *Austral. J. Chem.*, **29**, 283 (1976).

32 - S. E. Livingstone, J. H. Mayfield e D. S. Moore, *Austral. J. Chem.*, **29**, 1209 (1976).

33 - D. R. Dakternieks e D. P. Graddon, *Austral. J. Chem.*, **26**, 2537 (1973).

34 - L. T. Ang e D. P. Graddon, *Austral. J. Chem.*, **26**, 1901 (1973).

35 - D. P. Graddon e T. T. Nyein, *Austral. J. Chem.*, **27**, 407 (1974).

36 - D. R. Dakternieks e D. P. Graddon, *Austral. J. Chem.*, **27**, 1351 (1974).

37 - D. P. Graddon e W. K. Ong, *Austral. J. Chem.*, **27**, 741 (1974).

38 - L. T. Ang, D. P. Graddon, L. F. Lindoy e S. Prakash, *Austral. J. Chem.*, **28**, 1005 (1975).

39 - L. T. Ang e D. P. Graddon, *Austral. J. Chem.*, **29**, 565 (1976).

40 - L. T. Ang e D. P. Graddon, *Austral. J. Chem.*, **29**, 1429 (1976).

41 - D. P. Graddon e I. A. Siddiqi, *Austral. J. Chem.*, **30**, 2133 (1977).

42 - L. Carlsen e F. Duus, *Synthesis*, **30**, 256 (1977).

43 - F. Duus, *J. Org. Chem.*, **42**, 3123 (1977).

44 - F. Duus e J. W. Anthonsen, *Acta Chem. Scand .*, **B31**, 40 (1977).

45 - F. Duus, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 630 (1986).

46 - U. Berg, J. Sandstrom, L. Carlsen e F. Duus, *J. C. S. Perkin Trans. II*, 1321(1983).

47 - F. S. Jorgensen, R. S. Brown, L. Carlsen e F. Duus, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5923 (1982).

48 - J. P. Fackler Jr., *Prog. Inorg. Chem.*, **7**, 361 (1966).

49 - S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 59 (1971).

50 - K. Prochaska, R. Cierpiszewski e J. Szymanowski, *Solvente Extraction and Ion Exchange*, **13**, 215 (1995).

51 - Y. X. Ci, X. D. Yang e W. B. Chang, *J. Immunological Methods*, **179**, 233 (1995).

52 - S. Umetani, Y. Kawase, H. Takahara, Q. T. H. Le e M. Matsui, *J. C. S. Chem. Communications*, 78 (1993).

53 - R. M. Smith, S. J. Bale, S. G. Westcott e M. Martinsmith, *Analyst*, **115**, 1517 (1990).

54 - R. Belcher, W. I. Stephen, I. J. Thomson e P. C. Uden, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 1017 (1972).

55 - R. Abeywickrema, M.A. Bennett, K. J. Cavell, M. Kony, A. F. Masters e A. G. Webb, *J. C. S. Dalton Trans.*, 59 (1993).

56 - K. J. Cavell, K. Y. Chan, E. J. Peacock, M. J. Ridd e N. W. Davies, Austral. J.Chem., **44**, 171 (1991).

57 - J. C. G. Bunzli, E. Moret, V. Foiret, K. J. Shenk, M. Z. Wang e L. P. Jin, *J. Alloys Compounds*, **207**, 107 (1994).

58 - B. K. Keppler, C. Friesen, H. G. Moritz, H. Vongerichten e E. Vogel, *Structure and Bonding*, **78**, 97 (1991).

59 - T. Ozawa, *Thermochimica Acta,* **174**, 185 (1991).

60 - W. L. Gladfelter, *Chemistry of Materials*, **5**, 1372 (1993).

61 - R. E. Sievers, S. B. Turnipseed, L. Huang e A. F. Lagalante, *Coordi. Chem. Rev.,* **128**, 285 (1993).

62 - M. J. Hampdensmith e T. T. Kodas, *Polyhedron*, **14**, 699 (1995).

63 - D. L. Schulz e T. J. Marks, *Advanced Materials*, **6**, 719 (1994).

64 - M. Leskela, H. Molsa e L. Niinisto, *Superconductor Science & Technology*, **6**, 627 (1993).

65 - D. P. Graddon, *Coord. Chem. Rev.*, **4**, 1(1969).

66 - J. J. Fortman e R. E. Sievers, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 331 (1971).

67 - M. Cox e J. Darken, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 29 (1971).

68 - F. Duus, *Tetrahedron.*, **28**, 5923 (1972).

69 - P. Mushak, M. T. Glenn e J. Savory, "*Fluorine Chemistry Reviews.*", P. Tarrant, Editor, **6**, 43 (1973).

70 - K. C. Joshi e V. N. Pathak, *Coord. Chem. Rev.*, **22**, 37 (1977).

71 - T. N. Lockyer e R. L. Martin, *Prog. Inorg. Chem.*, **27**, 223 (1980).

72 - M. A. V. Ribeiro da Silva "*Thermochemistry of β-diketones and metal-β-diketones. Metal-oxigen bond enthalpies*", em "*Thermochemistry and its Applications to Chemical and Biological Systems*", M. A. V. Ribeiro da Silva, Editor. NATO ASI Series. Series C, Vol 119, Reidel, Dordrecht (1984).

73 - S. Kawaguchi, *Coord. Chem. Rev.*, **70**, 51(1986).

74 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. L. C. C. H. Ferrão, *Pure & Appl. Chem.*, **60**, 1225 (1988).

75 - K. Meyer, *Ber.*, **44**, 2718 (1911).

76 - H. Koshimura, J. Saito e T. Okubo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 632 (1973).

77 - G. K. Schweitzer, E. W. Benson, *J. Chem Eng. Data*, **13**, 452 (1952)

78 - J. Burdett e M. T. Rogers, *J. Am. Chem Soc.*, **86**, 2105 (1964).

79 - G. Klose, H. Mueller e E. Uhlemann, *Z. Naturforsch.*, **19b**, 952 (1964).

80 - E. W. Berg e K. P. Reed, *Anal. Chim. Acta*, **36**, 372 (1966).

81 - D. T. Haworth e M. Das, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **16**, 529 (1980).

82 - Z. Reyes e R. M. Silverstein, *J. Am. Chem Soc.*, **80**, 6367 (1958).

83 - D. F. Martin e B. B. Martin, *Inor. Chem.*, **1**, 404 (1962).

84 - J. C. Reid e M. Calvin, *J. Am. Chem Soc.*, **72**, 2948 (1950).

85 - T. Ito e A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **161**, 61(1978).

86 - M. A. Bennett e T.R. B. Mitchell, *Inorg. Chem.*, **15**, 2936 (1976).

87 - Y. Nakamura e J. K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, **14**, 63 (1976).

88 - Y. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **11**, 1573 (1972).

89 - Y. Nakamura, *Chem. Lett.*, 199 (1976).

90 - P. E. Hansen, *J. Mol. Struct.*, **321**, 79 (1994).

91 - J. J. Dannenberg e R. Rios, *J. Phys. Chem.* , **98**, 6714 (1994).

92 - C. M. Lagier, A. J. Vila, A. C. Olivieri, *J. Mol. Struct.(theochem)*, **309**, 59 (1994).

93 - G. Pilcher, O. G. Parchment, I. H. Hillier, F. Heatley, D. Fletcher, M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão, M. J. S. Monte e F. Jiye, *J. Phys. Chem.* , **97**, 1993 (1993).

94 - *Handbook of Chemistry and Physics, 70th ed.,* R. C. Weast, editor. C. R. C. Press, Cleveland (1989).

95 - J. C. Reid, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.,* **72**, 2948 (1950).

96 - L. G. Van Uitert, W. C. Fernelius e B. E. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 457 (1953).

97 - H. Jin e K. J. Cavell, *J. Organometallic Chem.*, **419**, 259 (1991).

98 - A. Langseth e B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.*, **34**, 50 (1956).

99 - G. J. Bullen, R. Mason e P. Pauling, *Inorg. Chem.*, **4**, 456 (1968).

100 - M. J. Bennet, F. A. Cotton e R. Eiss, *Acta Cryst.*, **B24**, 904 (1968).

101 - F. A. Cotton e R. C. Elder, *Inorg. Chem.*, 4, 1145 (1965).

102 - R. L. Harlow e C. E. Pfluger, *J. Coord. Chem.*, **2**, 289 (1973).

103 - P. K. Hon, C. E. Pfluger e R. L. Belford, *Inorg. Chem.*, **5**, 516 (1966).

104 - B. Lorenz, T. Zimmermann, R. Hubener e U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619, 1905 (1993).

105 - Z. A. Starikova e E. A. Shugam, *J. Struct. Chem.*, **10**, 290 (1969).

106 - T. S. Piper e R. L. Belford, *Mol. Phys.*, **5**, 169 (1962).

107 - E. C. Lingafelter e R. L. Braun, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2951 (1966).

108 - E. C. Lingafelter, *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 151 (1966).

109 - J. P. Collman, R. A. Moss, S. D. Goldby e W. S. Trhanovsky, *Chem. and Ind.*, **1960**, 1213

110 - R. W. Kluiber, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4839 (1960).

111 - R. Beckett e B. F. Hoskins, *J. C. S. Dalton Trans.*, 622 (1974).

112 - J. Coetzer e J. C. A. Boeyens, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **1**, 277 (1971).

113 - F. A. Cotton e J. J. Wise, *Inorg. Chem.*, **5**, 1200 (1966).

114 - W. C. Fernelius e L. G. Van Uitert, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1726 (1954).

115 - R. M. Izatt, C. G. Hass, B. P. Block e W. C. Fernelius, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1133 (1954)

116 - L. G. Van Uitert e W. C. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2736, 2739, 3577, 3862 (1953).

117 - R. G. Gillard e G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 5885 (1963).

118 - W. R. Walker e N. C. Li, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2255 (1965).

119 - N. C. Li, S. M. Wong e W. R. Walker,*J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2263 (1965).

120 - M. M. Jones, B. Y. Yowe e W. R. May, *Inorg. Chem.*, **1**, 166 (1962).

121 - J. L. Wood e M. M. Jones, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1049 (1963).

122 - J. L. Wood e M. M. Jones, *Inorg. Chem.*, **3**, 1553 (1964).

123 - D. T. Farrar e M. M. Jones, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1717 (1964).

124 - K. J. Cavell e G. Pilcher, *J. C.S. Faraday I*, **73**, 1590 (1977).

125 - G. Pilcher, *Pure & Appl. Chem.*, **61**, 855 (1989).

126 - J. O. Hill e R. J. Irving, *J. Chem. Soc. (A)*, 971 (1966).

127 - J. K. 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**, 885 (1981).

128 - R. Irving e T. N. Lockyer, *J. C. S. Dalton Trans.,* 2140 (1976).

129 - M. A. V. Ribeiro da Silva "*Colóquio Sobre Termodinâmica e Reactividade de Sistemas Moleculares*", em *Academia das Ciências de Lisboa*, 71 (1994).

130 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 1219 (1992).

131 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão, M. J. S. Monte, R. M. G. Esteves da Silva e J. C. Ribeiro, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 585 (1992).

132 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte e J. Huinink, *J. Chem. Thermodynamics*, **27**, 175 (1995).

133 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. L. C. C. H. Ferrão, *J. Chem. Thermodynamics*, **20**, 359 (1988).

134 - M. A. V. Ribeiro da Silva e G. Pilcher, R. J. Irving, *J. Chem. Thermodynamics*, **20**, 95 (1988).

135 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. L. C. C. H. Ferrão, *Polyhedron*, **7**, 421 (1988).

136 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. L. C. C. H. Ferrão, *Can. J. Chem*, **66**, 651 (1988).

137 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. L. C. C. H. Ferrão, *J. Chem. Thermodynamics*, **26**, 315 (1994).

138 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. L. C. C. H. Ferrão, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1755 (1988).

139 - M. A. V. Ribeiro da Silva, E. Giera e M. J. S. Monte, *J. Alloys Compounds*, **197**, 105 (1993).

140 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, E. Giera e W. Kakolowicz, *J. Chem. Thermodynamics*, **25**, 1263 (1993).

141 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão, R. M. C. Marques e J. M. T. Lima, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 595 (1992).

142 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão e A. M. L. Magalhães, *Thermoch. Acta*, **129**, 229 (1988).

143 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. L. C. C. H. Ferrão, *J. Chem. Thermodynamics*, **20**, 79 (1988).

144 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. L. C. C. H. Ferrão, *Thermoch. Acta*, **139**, 33 (1989).

145 - E. Giera, W. Kakolowicz e J. Rozniatowska, *Thermoch. Acta*, **210**, 41 (1992).

146 - J. O. Hill e R. J. Irving, *J. Chem. Soc. (A)*, 1052 (1968).

147 - J. O. Hill e R. J. Irving, *J. Chem. Soc. (A)*, 1413 (1967).

148 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão, A. P. S. M. C. Carvalho, M. J. Akello e G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **16**, 137 (1984).

149 - E. Giera e W. Kakolowicz, *Thermoch. Acta*, **90**, 71 (1985).

150 - M. A. V. Ribeiro da Silva e A. M. M. V. Reis, *J. Chem. Thermodynamics*, **15**, 957 (1983).

151 - J. O. Hill e R. J. Irving, *J. Chem. Soc. (A)*, 3116 (1968).

152 - W. Kakolowicz e E. Giera, *Thermoch. Acta*, **15**, 203 (1983).

153 - R. J. Irving e M. A. V. Ribeiro da Silva, *J. Chem. Soc. (A)*, 1940 (1976).

154 - M. A. V. Ribeiro da Silva e A. M. M. V. Reis, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 3080 (1979).

155 - M. A. V. Ribeiro da Silva e A. M. M. V. Reis, *Thermoch. Acta*, **55**, 89 (1982).

156 - R. J. Irving e M. A. V. Ribeiro da Silva, *J. C. S. Dalton Trans.*, 399 (1978).

157 - R. J. Irving e M. A. V. Ribeiro da Silva, *J. C. S. Dalton Trans.*, 413 (1977).

158 - R. J. Irving e M. A. V. Ribeiro da Silva, *J. C. S. Dalton Trans.*, 99 (1981).

159 - P. M. Burkinshaw e C. T. Mortimer, *Thermoch. Acta*, **102**, 109 (1986).

160 - G. Al-Takhin, G. Pilcher, J. Bickerton e A. A. Zaki, *J. C. S. Dalton Trans.*, 2657 (1983).

161 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão e R. M. G. Esteves da Silva, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 1293 (1992).

162 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. L. C. C. H. Ferrão, *J. Chem. Thermodynamics*, **19**, 645 (1987).

163 - E. H. Jamea e G. Pilcher, *Thermoch. Acta*, **97**, 77 (1986).

164 - G. Pilcher, K. J. Cavell, C. D. Garner e S. Parkes, *J. C. S. Dalton Trans.*, 1311 (1978).

165 - P. Sharpe, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8339 (1991).

166 - W. Benson, *Chem. Reviews*, **78**, 23 (1978).

167 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. M. C. Bernardo e L. M. N. B. F. Santos, *Thermoch. Acta*, **205**, 99 (1992).

168 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, J. A. B. A. Tuna e L. M. N. B. F. Santos, *Thermoch. Acta*, **205**, 115 (1992).

169 - *Pure & Appl. Chem.*, **51**, 409 (1979).

170 - F. D. Rossini e W. E. Deming, *J. Wash. Acad. Sci.*, **29**, 416 (1939).

171 - G. Olofsson "*Assignment of Uncertainties*" em S. Sunner, M. Mansson, Editores, "*Experimental Chemical Thermodynamics Vol 1: Combustion Calorimetry*", Pergamon Press, Oxford (1979).

CAPÍTULO 2

SÍNTESE, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS

2.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

As β-dicetonas, monotio-β-dicetonas e respectivos complexos metálicos de Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II), foram sintetizados e/ou purificados e caracterizados, no âmbito deste trabalho, de acordo com o descrito neste capítulo.

As β-dicetonas, 1,3-difenil-1,3-propanodiona (dibenzoilmetano), e 1,1,1-trifluoro-4-(2--tenoil)-2,4-butanodiona (tenoiltrifluoroacetona), foram obtidas comercialmente com um grau de pureza nominal superior a 98%, pelo que houve necessidade de proceder à sua purificação, mesmo quando usados como reagentes de síntese, uma vez que se verificou que a presença de impurezas conduzia a maus resultados nas sínteses. Não foram encontrados no mercado quaisquer monotio-β-dicetonas, nem complexos metálicos de β-dicetonas ou monotio-β-dicetonas estudados neste trabalho.

A pureza dos compostos foi determinada por análise elementar, técnicas espectrocópicas (IV e RMN) e pontos de fusão.

2.2 - PURIFICAÇÃO DE β-DICETONAS

2.2.1 - DIBENZOILMETANO, *Hdbm*

O dibenzoilmetano (Hdbm), Aldrich 98%, foi purificado por recristalizações sucessivas em água/metanol 25/75, e posteriormente seco em vácuo ($p<10$ Pa), durante oito horas à temperatura ambiente. A fracção de metanol no solvente misto usado na cristalização era ajustada, após completa dissolução do composto, por evaporação de solvente (enriquecimento em água) até à separação de um líquido amarelado que foi rejeitado. A porção de solução contendo a β-dicetona dissolvida foi deixada arrefecer, obtendo-se um precipitado branco cristalino.

2.2.2 - TENOILTRIFLUOROACETONA, *Httfa*

A tenoiltrifluoroacetona (Httfa), Aldrich 99%, foi purificada por sublimação em vácuo ($p<10$ Pa) à temperatura de 49,0 ± 0,5 ^{o}C, obtendo-se um sólido branco cristalino. O resíduo da sublimação, cerca de 30% do composto inicial, apresentava uma cor acastanhada. Neste método de purificação verificou-se ser muito importante um bom controlo de temperatura e de vazio ($p<10$ Pa) de forma a garantir uma sublimação relativamente rápida em que a decomposição parcial da β-dicetona, à temperatura de trabalho, se desse na mínima extensão.

Quando o composto purificado se destinava a ser usado como reagente de partida em sínteses, uma única sublimação garantia um grau de pureza satisfatório. Na fracção de composto destinada a ser usado em experiências calorimétricas, efectuaram-se duas sublimações sucessivas, nas condições experimentais anteriormente descritas.

2.3 - SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE MONOTIO-β-DICETONAS

2.3.1 - CONSIDERAÇÕES PRÉVIAS

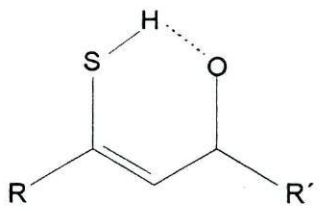
As monotio-β-dicetonas, especialmente as que contêm substituintes alifáticos, são compostos relativamente instáveis, já que sofrem decomposição resultante da oxidação do grupo tiol (R-S-H). Este facto limita significativamente o número de monotio-β-dicetonas que podem ser obtidas com um grau de pureza satisfatório para posterior estudo calorimétrico. As monotio-β-dicetonas estudadas neste trabalho, situam-se no limitado grupo das que são razoavelmente estáveis à temperatura ambiente. Parece estar bem aceite que a inserção de grupos volumosos e deslocalizadores de electrões nas β-dicetonas são factores condicionantes da estabilidade das monotio-β-dicetonas obtidas[1 - 5].

Na literatura estão descritos vários métodos de síntese de monotio-β-dicetonas[3, 6-10] podendo estes ser, essencialmente, agrupados em dois tipos distintos[3]:

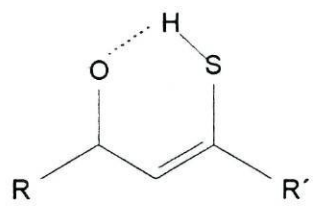
a) Ataque nucleófilo de H_2S, à ligação C=O na β-dicetona e formação da respectiva monotio-β-dicetona com catálise ácida[2, 8];

b) Síntese da monotio-β-dicetona de forma análoga à síntese clássica de β-dicetonas, por condensação de Claisen de um tioéster com uma cetona[6, 7].

O método de síntese do tipo a) é de mais simples execução experimental e conduz, geralmente, a um grau de pureza mais elevado[2]. No entanto, o método do tipo b) permite a síntese de uma maior variedade de monotio-β-dicetonas e possibilita a substituição do grupo tiol nas duas posições na β-dicetona análoga, (I) e (II) [3, 6, 7].

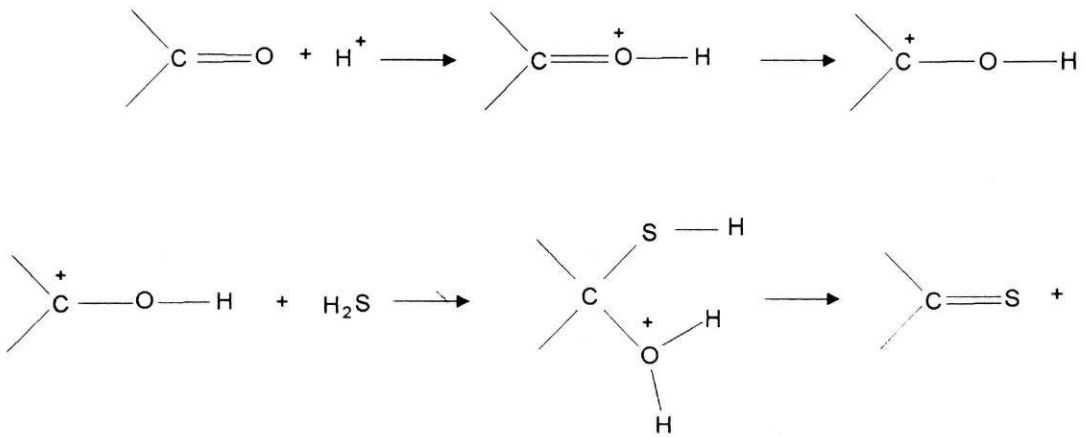


(I)



(II)

No método a) o mecanismo sugerido é o seguinte[3, 11]:



Pensa-se que a catálise ácida e, consequentemente o ataque nucleófilo do sulfureto de hidrogénio ocorre somente quando a β-dicetona se encontra na forma cetónica[3, 8]. Consequentemente, nas β-dicetonas em que predomina a forma enólica é necessária uma elevada concentração de ácido clorídrico (usado como catalisador) de forma a aumentar a polaridade do meio e, assim, favorecer o aparecimento da forma cetónica.

No caso de β-dicetonas do tipo RCOCHCOR´ (e quando R ≠ R´) provou-se que o ataque nucleófilo pelo sulfureto de hidrogénio se dá no grupo cetónico ligado a R, se o grupo R tiver um menor poder deslocalizador de electrões do que o grupo R´ [3, 8, 12]. Desta forma, a monotio-β-dicetona é obtida como um único isómero[2, 12].

2.3.2 - MONOTIOTENOILTRIFLUOROACETONA, *HttfaS*

Síntese do composto em bruto

A monotiotenoiltrifluoroacetona foi preparada de forma análoga ao método descrito na literatura por M. Das e S.E. Livingston[2]. Tenoiltrifluoroacetona (5,0 g), Aldrich 99%, purificada por sublimação, foi dissolvida em etanol absoluto (200 cm^3), Merck *p.a,* seco pelo método descrito na literatura[13]. Posteriormente, a solução foi desarejada em vácuo, de forma a diminuir a concentração de oxigénio dissolvido no etanol, e mantida em atmosfera de azoto R.

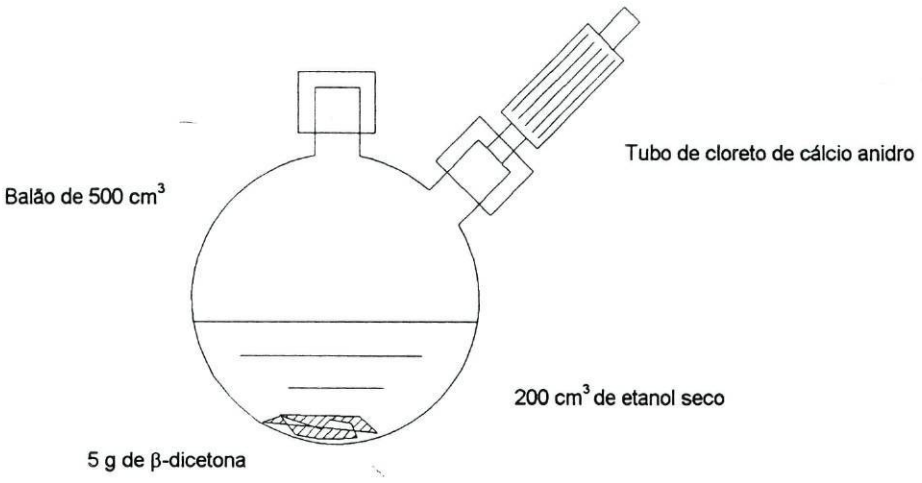


Figura 2.1 - Esquema do balão de síntese

Numa das saídas do balão de 500 cm^3, foi adaptado um tubo com cloreto de cálcio anidro. O balão e seu conteúdo foi, depois, arrefecido até -15 ºC, num banho de etilenoglicol/água. Iniciou-se a passagem pela solução de uma corrente de sulfureto de hidrogénio gasoso seco (UCAR >99,9 %), a um fluxo moderado (1dm^3 por minuto), já que um fluxo muito elevado conduziria a um rápido aumento de temperatura da solução. Após 5 minutos, aumentou-se gradualmente o fluxo até 3 a 4 dm^3 por minuto, durante mais 25 minutos. Logo após a passagem de sulfureto de hidrogénio iniciou-se a passagem de uma corrente de cloreto de hidrogénio gasoso seco (UCAR >99,9 %), durante 15 minutos, com um fluxo elevado, 3 a 4 dm^3 por minuto.

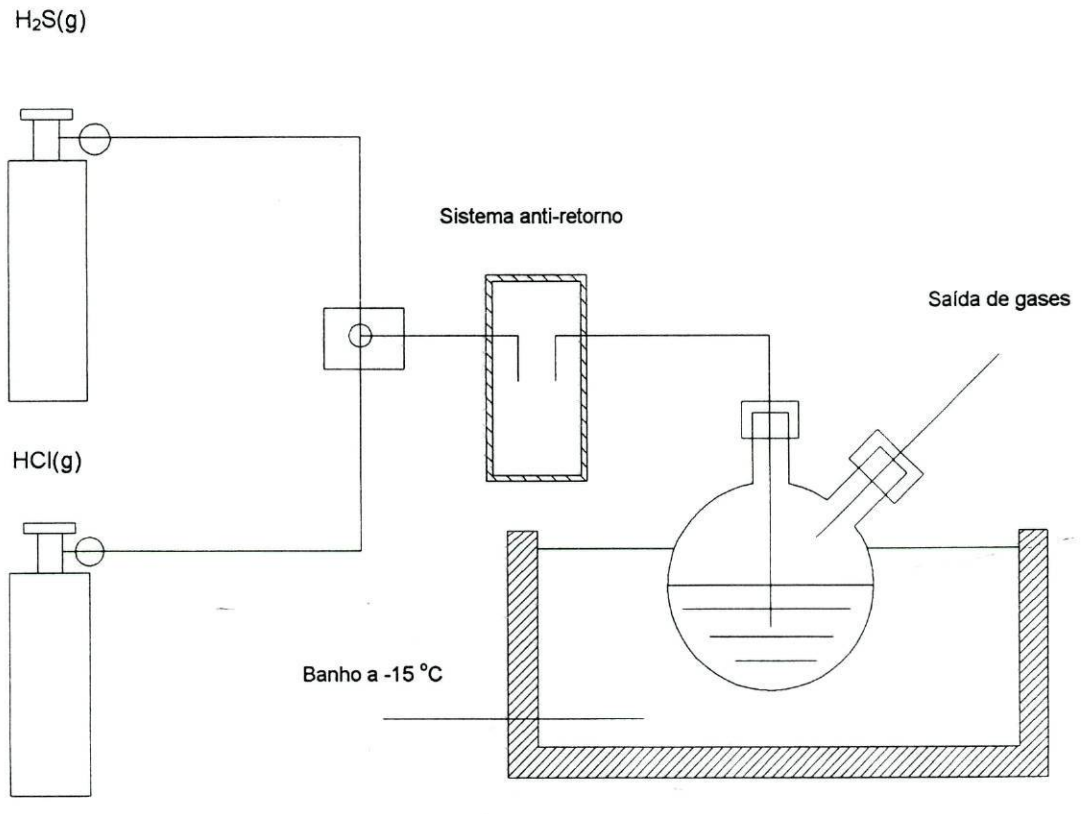


Figura 2.2 - Esquema da montagem de passagem de gases na síntese de monotio-β-dicetonas

Após a passagem do cloreto de hidrogénio, o balão foi retirado do banho frio e a temperatura da mistura reaccional foi deixada subir até à temperatura ambiente; à medida que a temperatura sobe a cor da solução muda de amarelo para vermelho. Cerca de três horas depois, o balão foi novamente colocado no banho frio (-15 °C), sendo feita uma segunda passagem de sulfureto de hidrogénio (30 minutos), seguida de uma nova passagem de cloreto de hidrogénio (15 minutos). A solução foi então removida do banho frio e deixada a reagir durante 24 horas à temperatura ambiente. A solução obtida, de cor vermelha muito escura, foi depois misturada com 1000 cm^3 de água/gelo, muito lentamente e com agitação. Esta mistura, de cor alaranjada, foi mantida num banho de gelo durante 2 horas, com agitação ocasional, de forma a que se desse a separação de um composto avermelhado, muitas vezes sob a forma de pasta oleosa. O composto assim obtido foi depois lavado com água, até que a água de lavagem deixasse de apresentar uma cor amarelada, sendo, seguidamente seco num exsicador sob gel de sílica.

Purificação do composto em bruto

O composto em bruto, seco, foi extraído com três porções de 50 cm^3 de éter de petróleo (40-60 °C) Merck *p.a.*, à ebulição, tendo sido o resíduo (pasta acastanhada), rejeitado. Juntaram-se as três porções de éter de petróleo, contendo a monotio-β-dicetona (solução vermelha escura) e esta foi concentrada até 20 cm^3 e arrefecida em gelo. Os cristais vermelhos brilhantes, foram depois secos em vácuo e purificados por sublimações sucessivas (usualmente três), à temperatura de 53 ± 1 °C e uma pressão inferior a 10 Pa, até que deixasse de aparecer um resíduo (óleo preto) no sublimador.

2.3.3 - MONOTIODIBENZOILMETANO, *HdbmS*

Síntese do composto em bruto

A síntese do monotiodibenzoilmetano foi efectuada de modo idêntico à monotiotenoiltrifluoroacetona, descrito em 2.3.2, tendo sido algumas vezes necessário efectuar uma terceira passagem de sulfureto de hidrogénio, seguida de cloreto de

hidrogénio. Na síntese usou-se dibenzoilmetano, Aldrich 98%, purificado por recristalização em água/metanol.

Purificação do composto em bruto

O composto em bruto seco, foi seguidamente extraído com três porções de 50 cm^3 de éter de petróleo (40-60 °C), Merck *p.a.*, à ebulição, sendo o resíduo (pasta castanha) rejeitado. Juntaram-se as três porções, evaporou-se o solvente até 20 cm^3 e arrefeceu-se em gelo. Uma hora depois de se ter iniciado o arrefecimento, filtrou-se a monotio-β-dicetona (cristais vermelhos), que voltou a ser dissolvida numa nova porção de 50 cm^3 de éter de petróleo (40-60 °C) à ebulição; a solução resultante foi lentamente evaporada até 10 cm^3 e deixada arrefecer até à temperatura ambiente. Os cristais foram de novo filtrados e o solvente rejeitado. A operação anterior foi sucessivamente repetida, até se obter um composto cristalino vermelho brilhante.

As recristalizações, efectuadas com éter de petróleo (40-60 °C) tiveram como objectivo remover a contaminação com óleo que aparece tipicamente após a extracção do composto em bruto. O desaparecimento da impureza (óleo) foi seguido por cromatografia do composto obtido, em placa fina, usando como eluente uma mistura de diclorometano com metanol a 5%.

2.4 - SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS COM β-DICETONAS E MONOTIO-β-DICETONAS

2.4.1 - CONSIDERAÇÕES PRÉVIAS

Os complexos metálicos de β-dicetonas e monotio-β-dicetonatos com os metais em estudo, Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II), são complexos neutros relativamente estáveis, facilmente obtidos desde que os ligandos se encontrem num estado de pureza satisfatório (>99%). Surgiram, no entanto, alguns problemas na síntese de complexos de Zn(II) e Cd(II)

resultantes da co-precipitação de ligando ou da formação de hidróxidos metálicos ou ainda, da co-precipitação de sal metálico.

De uma forma geral, os complexos podem ser obtidos em solução alcoólica (metanol ou etanol), por reacção dos sais metálicos com aniões do tipo acetato ou sulfato, com a respectiva solução alcoólica de β-dicetona ou monotio-β-dicetona. Em alguns casos, foi necessário efectuar correcções de pH do meio de forma a aumentar o rendimento da síntese ou evitar a co-precipitação de hidróxidos metálicos ou do próprio ligando.

Verificou-se que, o uso de nitratos de sais metálicos nas sínteses de complexos com monotio-β-dicetonas conduzia a uma significativa oxidação do ligando e, consequentemente, a um mau resultado na síntese.

Os complexos de Ni(II), Zn(II), Cd(II) com tenoiltrifluoroacetona e Ni(II) com dibenzoilmetano formaram-se sob a forma de dihidratos, analogamente ao descrito na literatura[14 -18] para outros complexos com β-dicetonas fluoroadas e com dibenzoilmetano. Em todos os casos foi tentada a desidratação em vácuo, tendo-se verificado, no entanto, por análises elementares e por espectroscopia de infravermelho que a desidratação não foi conseguida.

2.4.2 - SÍNTESE DE COMPLEXOS COM NÍQUEL(II)

2.4.2.1 - Diaquabis(dibenzoilmetanoato) de níquel(II), $Ni(dbm)_2(H_2O)_2$

Dissolveu-se acetato de níquel(II) tetrahidratado (1,24 g), Merck *p.a.*, em metanol (20 cm^3) e dibenzoilmetano (2,40 g) em 100 cm^3 de metanol. Juntou-se, a quente, a solução de acetato de níquel à solução de ligando, formando-se um precipitado esverdeado. A mistura foi mantida em refluxo durante 1 hora e posteriormente deixada arrefecer, com agitação, até à temperatura ambiente. O complexo foi filtrado, lavado com etanol e seco em vácuo ($p<10$ Pa) à temperatura de 60 °C, durante 6 horas. Foi tentada a desidratação em vácuo, a qual não foi conseguida (ver 2.4.1).

2.4.2.2. - Diaquabis(tenoiltrifluoroacetonato) de níquel(II), $Ni(ttfa)_2(H_2O)_2$

Dissolveu-se acetato de níquel(II) tetrahidratado (1,24 g), Merck *p.a.*, em metanol (50 cm^3) e tenoiltrifluoroacetona (2,20 g) em 50 cm^3 de metanol. Juntou-se a solução de ligando à solução de acetato de níquel, a quente. A mistura foi mantida em refluxo durante 1 hora e posteriormente adicionaram-se 2 gotas de hidróxido de sódio 2 $mol \cdot dm^{-3}$. Evaporou-se a solução até 50 cm^3 e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente. O precipitado verde claro foi filtrado, lavado com etanol e posteriormente recristalizado de acetona e seco em vácuo ($p<10$ Pa) durante 4 horas, à temperatura de 60 °C. A desidratação não foi conseguida (ver 2.4.1).

2.4.2.3 - Bis(monotiodibenzoilmetanoato) de níquel(II), $Ni(dbmS)_2$

Dissolveu-se acetato de níquel(II) tetrahidratado (1,24 g), Merck *p.a.*, em metanol (20 cm^3) e monotiodibenzoilmetano (2,40 g) em 100 cm^3 de metanol. Juntou-se, a quente, a solução de acetato de níquel à solução de ligando, formando-se imediatamente um precipitado castanho. A mistura foi mantida em refluxo durante 1 hora e, posteriormente, deixada arrefecer, com agitação, até à temperatura ambiente. O complexo foi filtrado, lavado com etanol e seco em vácuo ($p<10$ Pa) à temperatura de 60 °C, durante 6 horas.

2.4.2.4 - Bis(monotiotenoiltrifluoroacetonato) de níquel(II), $Ni(ttfaS)_2$

Dissolveu-se acetato de níquel(II) tetrahidratado (1,24 g), Merck *p.a.*, em metanol (50 cm^3) e monotiotenoiltrifluoroacetona (2,10 g) em 50 cm^3 de metanol. Juntou-se, a quente, a solução de ligando à solução de acetato de níquel, formando-se imediatamente, um precipitado castanho escuro. À mistura mantida em refluxo durante 30 minutos, adicionou-se lentamente água (10 cm^3), deixando-se arrefecer, até à temperatura ambiente, com agitação. O sólido castanho foi depois lavado com etanol e seco em vácuo ($p<10$ Pa) à temperatura de 60 °C, durante 4 horas.

2.4.3 - SÍNTESE DE COMPLEXOS COM COBRE(II)

2.4.3.1 - Bis(dibenzoilmetanoato) de cobre(II), *Cu(dbm)$_2$*.

Dissolveu-se acetato de cobre(II) monohidratado (2,00 g), Merck *p.a.*, em metanol (80 cm^3) e dibenzoilmetano (4,40 g) em 50 cm^3 de metanol. Juntou-se, a quente, a solução de acetato de cobre à solução de dibenzoilmetano, formando-se um precipitado verde alface. A mistura foi deixada arrefecer, com agitação, até à temperatura ambiente. O complexo foi filtrado e seco em vácuo ($p<10$ Pa) à temperatura de 60 °C durante 6 horas.

2.4.3.2 - Bis(tenoiltrifluoroacetonato) de cobre(II), *Cu(ttfa)$_2$*

Dissolveu-se acetato de cobre(II) monohidratado (1,99 g), Merck *p.a.*, em metanol (150 cm^3) e tenoiltrifluoroacetona (4,44 g) em 70 cm^3 de metanol. Juntou-se, a quente, a solução de ligando à solução de acetato de cobre, tendo a cor da solução mudado rapidamente de azul para verde escuro. À mistura mantida em refluxo adicionou-se, muito lentamente, água (20 cm^3). Formou-se um precipitado cristalino verde que foi filtrado, lavado com etanol e seco em vácuo ($p<10$ Pa) à temperatura de 60 °C, durante 4 horas.

2.4.3.3 - Bis(monotiodibenzoilmetanoato) de cobre(II), *Cu(dbmS)$_2$*

Dissolveu-se acetato de cobre(II) monohidratado (1,00 g), Merck *p.a.*, em etanol (100 cm^3) e monotiodibenzoilmetano (2,40 g) em 100 cm^3 de etanol. Juntou-se, a quente, a solução de acetato de cobre à solução de ligando, formando-se um precipitado castanho muito escuro. O complexo foi filtrado, lavado com etanol frio e seco em vácuo ($p<10$ Pa) à temperatura de 60 °C, durante 4 horas. Posteriormente foi recristalizado numa mistura de éter de petróleo (60-80 °C) com acetona 50% V/V.

2.4.3.4 - Bis(monotiotenoiltrifluoroacetonato) de cobre(II), *Cu(ttfaS)$_2$*

Dissolveu-se acetato de cobre(II) monohidratado (1,00 g), Merck *p.a.*, numa mistura de metanol (50 cm^3) / água (10 cm^3) e monotiotenoiltrifluoroacetona (2,00 g) em 100 cm^3 de metanol. Juntou-se, a quente, a solução de acetato de cobre à solução de ligando. Formou-se um precipitado castanho muito escuro. A mistura foi mantida em refluxo durante 1 hora e, posteriormente, deixada arrefecer com agitação, até à temperatura ambiente. O complexo foi filtrado e seco em vácuo sob óxido de fósforo (V).

2.4.4 - SÍNTESE DE COMPLEXOS COM ZINCO(II)

2.4.4.1 - Bis(dibenzoilmetanoato) de zinco(II), *Zn(dbm)$_2$*

Dissolveu-se acetato de zinco(II) dihidratado (1,24 g), Merck *p.a.*, em metanol (20 cm^3) e dibenzoilmetano (2,20 g) em 100 cm^3 de metanol. Juntou-se, a quente, a solução de acetato de zinco à solução de ligando, formando-se um precipitado branco. A mistura foi mantida em refluxo durante 1 hora e, posteriormente, deixada arrefecer com agitação até à temperatura ambiente. O complexo foi filtrado, lavado com etanol e seco em vácuo ($p<10$ Pa) à temperatura de 60 °C, durante 6 horas.

2.4.4.2 - Diaquabis(tenoiltrifluoroacetonato) de zinco(II), *Zn(ttfa)$_2$(H$_2$O)$_2$*

Dissolveu-se acetato de zinco(II) dihidratado (2,10 g), Merck *p.a.*, em metanol (50 cm^3) e tenoiltrifluoroacetona purificada (4,40 g) em 100 cm^3 de metanol. Adicionou-se, a quente, a solução de acetato de zinco à solução de β-dicetona. A mistura foi mantida em refluxo durante 1 hora (solução tornou-se ligeiramente rosada) tendo-se adicionado, lentamente e em refluxo, 10 cm^3 de água. A solução foi deixada arrefecer, com agitação, até à temperatura ambiente, formando-se um precipitado branco. O complexo foi filtrado, lavado com etanol e seco em vácuo ($p<10$ Pa), à temperatura de 60 °C, durante 6 horas. A desidratação não foi conseguida (ver 2.4.1).

2.4.4.3 - Bis(monotiodibenzoilmetanoato) de zinco(II), *Zn(dbmS)$_2$*

Dissolveu-se sulfato de zinco(II) heptahidratado (1,65 g), Merck *p.a.*, em metanol (100 cm^3) e monotiodibenzoilmetano (2,76 g) em 200 cm^3 de metanol. Juntou-se, a quente, a solução de sulfato de zinco à solução de ligando e prolongou-se o aquecimento, em refluxo. Adicionaram-se, 0,65 g de hidróxido de sódio, em pequenas porções, à solução mantida em refluxo. Ao fim de 30 minutos, a solução tornou-se amarela e, posteriormente, formou-se um precipitado amarelo. A mistura foi deixada arrefecer com agitação até à temperatura ambiente. O composto foi depois recristalizado de acetona, lavado com etanol e seco em vácuo ($p<10$ Pa) à temperatura de 60 °C, durante 6 horas.

2.4.4.4 - Bis(monotiotenoiltrifluoroacetonato) de zinco(II), *Zn(ttfaS)$_2$*

Dissolveu-se sulfato de zinco(II) heptahidratado (1,40 g), Merck *p.a.*, em etanol (100 cm^3) e monotiotenoiltrifluoroacetona (2,10 g) em 100 cm^3 de etanol. Juntou-se, a quente, a solução de sulfato de zinco à solução de ligando e continuou-se o aquecimento em refluxo. À mistura em refluxo foi adicionada lentamente água (100 cm^3) e um excesso de sulfato de zinco (1,0 g). A solução tornou-se amarela e, posteriormente, formou-se um precipitado amarelo. O complexo foi filtrado, lavado com etanol e seco em vácuo ($p<10$ Pa) à temperatura de 60 °C, durante 6 horas.

2.4.5 - SÍNTESE DE COMPLEXOS COM CÁDMIO(II)

2.4.5.1 - Bis(dibenzoilmetanoato) de cádmio(II), *Cd(dbm)$_2$*

Dissolveu-se acetato de cádmio(II) dihidratado (1,24 g), Merck *p.a.*, em metanol (20 cm^3) e dibenzoilmetano (2,40 g) em 100 cm^3 de metanol. Juntou-se, a quente, a solução de acetato de cádmio à solução de ligando, formou-se um precipitado amarelado. A mistura foi mantida em refluxo, durante 1 hora e, posteriormente, deixada arrefecer, com agitação, até à temperatura ambiente. O complexo foi filtrado, lavado com etanol e seco em vácuo ($p<10$ Pa), à temperatura de 60 °C durante 6 horas.

2.4.5.2 - Diaquabis(tenoiltrifluoroacetonato) de cádmio(II), $Cd(ttfa)_2(H_2O)_2$

Dissolveu-se nitrato de cádmio(II) dihidratado (3,10 g), Merck *p.a.*, em metanol (50 cm^3) e tenoiltrifluoroacetona (4,44 g) em 100 cm^3 de metanol. Juntou-se, a quente, a solução de nitrato de cádmio à solução de β-dicetona. À mistura que foi mantida em refluxo, durante 1 hora, juntou-se de acetato de sódio (0,5 g). Formou-se um precipitado branco que, após arrefecimento da solução até à temperatura ambiente, foi filtrado, lavado e seco em vácuo. O complexo foi posteriormente recristalizado em acetona e seco sob óxido de fósforo (V) em vácuo ($p<10$ Pa). A desidratação não foi conseguida (ver 2.4.1).

2.4.5.3 - Bis(monotiodibenzoilmetanoato) de cádmio(II), $Cd(dbmS)_2$

Dissolveu-se acetato de cádmio(II) dihidratado (1,5 g), Merck *p.a.*, em etanol (100 cm^3) e monotiodibenzoilmetano (2,40 g) em 100 cm^3 de etanol. Juntou-se, a quente, a solução de sal de cádmio à solução de monotio-β-dicetona aquecendo-se ao refluxo. A mistura foi mantida em refluxo à medida que se adicionou, lentamente, água (10 cm^3). Formou-se um precipitado amarelo que foi filtrado e seco em vácuo ($p<10$ Pa), à temperatura de 60 °C. O complexo foi posteriormente recristalizado de acetona e seco em vácuo.

2.4.5.4 - Bis(monotiotenoiltrifluoroacetonato) de cádmio(II), $Cd(ttfaS)_2$

Dissolveu-se acetato de cádmio(II) dihidratado (1,24 g), Merck *p.a.*, em metanol (20 cm^3) e monotiotenoiltrifluoroacetona (2,40 g) em 100 cm^3 de metanol. Juntou-se, a quente, a solução de acetato de cádmio à solução de ligando, formando-se um precipitado amarelo. A mistura foi mantida em refluxo durante 1 hora e, posteriormente, deixada arrefecer com agitação, até à temperatura ambiente. O complexo foi filtrado, lavado com etanol e seco em vácuo ($p<10$ Pa) à temperatura de 60 °C, durante 6 horas.

2.4.6 - SÍNTESE DE COMPLEXOS COM CHUMBO(II)

2.4.6.1 - Bis(dibenzoilmetanoato) de chumbo(II), *Pb(dbm)$_2$*

Dissolveu-se acetato de chumbo(II) trihidratado (2,00 g), Merck *p.a.*, em metanol (80 cm^3) e dibenzoilmetano (2,24 g) em 100 cm^3 de metanol. Juntou-se, a quente, a solução de acetato de chumbo (II) à solução de ligando e, aqueceu-se ao refluxo. A mistura foi mantida em refluxo durante 30 minutos. Posteriormente, evaporou-se solvente até 100 cm^3. Após arrefecimento em gelo, formou-se um precipitado amarelado que foi filtrado e seco em vácuo ($p<10$ Pa) à temperatura de 60 °C, durante 4 horas. O complexo foi posteriormente recristalizado de acetona e seco em vácuo.

2.4.6.2 - Bis(tenoiltrifluoroacetonato) de chumbo(II), *Pb(ttfa)$_2$*

Dissolveu-se acetato de chumbo(II) trihidratado (3,79 g), Merck *p.a.*, em metanol (50 cm^3) e tenoiltrifluoroacetona (4,44 g) em 100 cm^3 de metanol. Juntou-se, a quente, a solução de acetato de chumbo à solução de tenoiltrifluoroacetona e aqueceu-se ao refluxo durante 1 hora; formou-se um precipitado amarelo que foi filtrado e seco em vácuo ($p<10$ Pa) à temperatura de 60 °C, durante 4 horas. O complexo foi, posteriormente, recristalizado de etanol.

2.4.6.3 - Bis(monotiodibenzoilmetanoato) de chumbo(II), *Pb(dbmS)$_2$*

Dissolveu-se acetato de chumbo(II) trihidratado (1,70 g), Merck *p.a.*, em metanol (100 cm^3) e monotiodibenzoilmetano (2,40 g) em 100 cm^3 de metanol. Juntou-se, a quente, a solução de acetato de chumbo à solução de ligando e aqueceu-se ao refluxo. A mistura foi mantida em refluxo durante 1 hora e, posteriormente, deixada arrefecer, com agitação até à temperatura ambiente. Formou-se um precipitado amarelo torrado que foi filtrado, lavado com etanol e seco em vácuo ($p<10$ Pa) à temperatura de 50 °C, durante 5 horas.

2.4.6.4 - Bis(monotiotenoiltrifluoroacetonato) de chumbo(II), *Pb(ttfaS)$_2$*

Dissolveu-se acetato de chumbo(II) trihidratado (1,24 g), Merck *p.a.*, em metanol (20 cm^3) e monotiotenoiltrifluoroacetona (2,40 g) em 100 cm^3 de metanol. Juntou-se, a quente, a solução de acetato de chumbo à solução de ligando, formando-se um precipitado amarelo torrado. A mistura foi mantida em refluxo durante 1 hora e, posteriormente, deixada arrefecer, com agitação, até à temperatura ambiente. O complexo foi filtrado, lavado com etanol e seco em vácuo ($p<10$ Pa), à temperatura de 60 °C, durante 6 horas.

2.5 - ANÁLISES ELEMENTARES DE CARBONO, HIDROGÉNIO, ENXOFRE E FLÚOR

As análises elementares de carbono, hidrogénio, enxofre e flúor, relativas às β-dicetonas, monotio-β-dicetonas e aos complexos de Ni(II), Zn(II), Cu(II), Cd(II) e Pb(II) com o monotiodibenzoilmetano foram efectuadas no Laboratório de Microanálise do Departamento de Química da Universidade de Manchester, Inglaterra. Foram também efectuadas análises de carbono, hidrogénio e enxofre no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto em algumas amostras de monotio-β-dicetonas e para os restantes complexos com β-dicetonas e monotio-β-dicetonas.

Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 e 2.7, respectivamente, para as β-dicetonas e monotio-β-dicetonas, complexos de Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II).

2.6 - DETERMINAÇÃO DE TEMPERATURAS DE FUSÃO

As temperaturas de fusão dos compostos em estudo foram determinadas segundo o procedimento descrito na literatura[13], num medidor de temperaturas de fusão, modelo SMP 2 da marca STUART SCIENTIFIC, a uma velocidade de varrimento de temperatura de 2 K por minuto. A exactidão dos resultados obtidos no sistema foi testada com base em ensaios feitos com amostras de elevado grau de pureza de ácido benzóico e tiantreno.

Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 e 2.7, respectivamente, para as β-dicetonas e monotio-β-dicetonas, complexos de Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II).

2.7 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Foram efectuados espectros vibracionais de todos os ligandos e respectivos complexos metálicos num espectrofotómetro Mattson 5000 FTIR, usando pastilha de brometo de potássio, no intervalo de frequências de 3000 a 500 cm^{-1}. Os resultados obtidos para os diferentes compostos estão de acordo com os resultados existentes na literatura[2, 3, 14, 19-21] para cada um dos compostos.

2.8 - ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos num espectrómetro Bruker AC 200, funcionando a 200 MHz. Como solvente usou-se clorofórmio deuterado contendo tetrametilsilano (TMS) como referência interna. Foram efectuados espectros nas amostras de β-dicetonas e monotio-β-dicetonas, sendo de destacar os resultados relativos nos desvios químicos atribuídos aos hidrogénios ligados ao carbono na posição α:

Tabela 2.1 - Resultados H^1 RMN para o {H} no carbono (α), valores em τ (p.p.m.)

		Este trabalho	Literatura
Tenoiltrifluoroacetona	Httfa	3,54	3,53[22]
Monotiotenoiltrifluoroacetona	HttfaS	3,00	3,05[22]
Dibenzoilmetano	Hdbm	3,20	3,19[23]
Monotiodibenzoilmetano	HdbmS	3,51	3,52[23]

Os resultados obtidos para cada um dos ligandos estão de acordo com os resultados existentes na literatura[22, 23]. Esta técnica foi ainda usada como forma de verificar a não contaminação das monotio-β-dicetonas com a β-dicetona análoga (reagente de partida).

Tabela 2.2 - Resultados de análises elementares e ponto de fusão para as β-dicetonas e monotio-β-dicetonas em estudo.

Ligando	Análises elementares								Ponto de fusão / K	
	Valores teóricos em %				Valores experimentais em %					
	C	H	S	F	C	H	S	F	Exp.	Lit.
Hdbm	80,34	5,39	-	-	80,3	5,5	-	-	346-347	346-347 [24]
Httfa	43,25	2,27	14,43	25,65	43,2	2,3	14,1	25,2	314-316	315,6-316,4 [25]
HdbmS	74,97	5,03	13,34	-	75,2	5,1	13,0	-	355 -357	356-357 [2]
HttfaS	40,33	2,12	26,91	23,92	40,37	2,1	27,0	23,3	345-347	346-347 [2]

Tabela 2.3 - Resultados de análises elementares e ponto de fusão para os complexos de Ni(II).

Complexo	Análises elementares								Ponto de fusão / K	
	Valores teóricos em %				Valores experimentais em %					
	C	H	S	F	C	H	S	F	Exp.	Lit.
$Ni(dbm)_2(H_2O)_2$	66,58	4,84	-	-	66,5	4,7	-	-	518 (d)	-
$Ni(ttfa)_2(H_2O)_2$	36,58	2,25	12,80	22,75	36,3	1,9	-	-	548-553 (d)	-
$Ni(dbmS)_2$	67,07	4,13	11,93	-	67,1	4,2	11,9	-	451-453	457 [20]
$Ni(ttfaS)_2$	36,04	1,59	24,06	21,38	36,1	1,5	-	-	508-510	510 [20]

(d) - com decomposição

Tabela 2.4 - Resultados de análises elementares e ponto de fusão para os complexos de Cu(II).

Complexo	Análises elementares								Ponto de fusão / K	
	Valores teóricos em %				Valores experimentais em %					
	C	H	S	F	C	H	S	F	Exp.	Lit.
$Cu(dbm)_2$	70,65	4,35	-	-	69,8	4,2	-	-	486-488	-
$Cu(ttfa)_2$	37,99	1,59	12,68	22,53	37,7	1,5	-	-	514-516	515-516 [17]
$Cu(dbmS)_2$	66,46	4,09	11,83	-	66,5	4,4	12,4	-	423-426	-
$Cu(ttfaS)_2$	35,72	1,50	23,84	21,19	35,7	1,5	-	-	456-460(d)	460 [21]

(d) - com decomposição

Tabela 2.5 - Resultados de análises elementares e ponto de fusão para os complexos de Zn(II).

Complexo	Análises elementares								Ponto de fusão / K	
	Valores teóricos em %				Valores experimentais em %					
	C	H	S	F	C	H	S	F	Exp.	Lit.
$Zn(dbm)_2$	70,39	4,33	-	-	69,4	4,9	-	-	486-488	-
$Zn(ttfa)_2(H_2O)_2$	35,34	2,23	17,65	11,79	35,1	2,3	-	-	439-441	-
$Zn(dbmS)_2$	66,24	4,08	11,79	-	66,1	4,3	12,4	-	442-443	-
$Zn(ttfaS)_2$	35,60	1,49	23,76	21,11	35,24	1,5	-	-	453-455	456 [21]

Tabela 2.6 - Resultados de análises elementares e ponto de fusão para os complexos de Cd(II).

Complexo	Análises elementares								Ponto de fusão / K	
	Valores teóricos em %				Valores experimentais em %					
	C	H	S	F	C	H	S	F	Exp.	Lit.
$Cd(dbm)_2$	64,47	3,97	-	-	64,7	4,0	-	-	477-481	-
$Cd(ttfa)_2(H_2O)_2$	32,53	2,04	10,86	19,80	32,3	2,0	-	-	418-420(d)	-
$Cd(dbmS)_2$	60,96	3,75	10,85	-	60,9	3,8	11,2	-	475-477	-
$Cd(ttfaS)_2$	32,74	1,37	21,85	19,42	32,2	1,3	-	-	415-418(d)	486 (d) [21]

(d) - com decomposição

Tabela 2.7 - Resultados de análises elementares e ponto de fusão para os complexos de Pb(II).

Complexo	Análises elementares								Ponto de fusão / K	
	Valores teóricos em %				Valores experimentais em %					
	C	H	S	F	C	H	S	F	Exp.	Lit.
$Pb(dbm)_2$	55,12	3,39	-	-	55,2	3,38	-	-	479-481	-
$Pb(ttfa)_2$	29,59	1,24	9,87	17,55	29,3	1,1	-	-	488-490	-
$Pb(dbmS)_2$	52,54	3,23	9,35	-	51,9	3,2	9,8	-	498-500	-
$Pb(ttfaS)_2$	28,19	1,18	18,82	16,72	26,9	1,1	-	-	432 (d)	427 (d) [21]

(d) - com decomposição

BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 2)

1 - R. C. Mehrotra, R. Bohra e D. P. Gaur, "*Metal β-Diketonates and Allied Derivatives*", Academic Press, London (1978).

2 - M. Das e S. E. Livingstone, *Inor. Syn.*, **16**, 206 (1976).

3 - S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 59 (1971).

4 - M. Leban, J. Fresco e S. E. Livingstone, *Austral. J. Chem.*, **27**, 2353 (1974).

5 - M. Leban, J. Fresco, M. Das e S. E. Livingstone, *Austral. J. Chem.*, **27**, 2357 (1974).

6 - E. Uhlemann e P. Thomas, *J. Prakt. Chem.*, **34**, 180 (1966).

7 - E. Uhlemann e H. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **4**, 154 (1965).

8 - S. K. Mitra, *J. Indian Chem.*, **10**, 71 (1933).

9 - R. Mayer, G. Hiller, M. Nitzschke e J. Jentzsch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2**, 370 (1963).

10 - F. Duus, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 630 (1986).

11 - M. Cox e J. Darken, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 29 (1971).

12 - S. H. H. Chaston e S. E. Livingstone, T. N. Lockyer, V. A. Pickles e J. S. Shannon, *Austral. J. Chem.*, **18**, 673 (1965).

13 - D. D. Perrin, W. L. F. Armarego e D. R. Perrin, *"Purification of Laboratory Chemicals"*, 2$^{and.}$ Edition, Pergamon Press, Oxford (1980).

14 - P. Tarrant, "*Fluorine Chemistry Reviews.*", **6**, 43 (1973).

15 - K. C. Joshi e V. N. Pathak, *Coord. Chem. Rev.*, **22**, 37 (1977).

16 - M. L. Morris, R. W. Moshier e R. E. Sievers, *Inor. Chem.*, **2**, 411 (1963).

17 - E. W. Berg e J. T. Truemper, *J. Phys. Chem.*, **64**, 487 (1960).

18 - G. S. Hammond, D. C. Nonhebel e C. S. Wu, *Inor. Chem.*, **2**, 73 (1963).

19 - R. K. Y. Ho, S. E. Livingstone e T. N. Lockyer, *Austral. J. Chem.*, **21**, 103 (1968).

20 - R. K. Y. Ho, S. E. Livingstone, T. N. Lockyer, V. A. Pickles e J. S. Shannon, *Austral. J. Chem.*, **18**, 673 (1965).

21 - R. K. Y. Ho, S. E. Livingstone e T. N. Lockyer, *Austral. J. Chem.*, **19**, 1179 (1966).

22 - E. W. Berg e K. P. Reed, *Anal. Chim. Acta*, **36**, 372 (1966).

23 - G. Klose, H. Mueller e E. Uhlemann, *Z. Naturforsch.*, **19b**, 952 (1964).

24 - "*C R C Hand Book of Chemistry and Physics*", 70 th Edition, CRC Press, Florida (1990).

25 - J. C. Reid, M. J. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2948 (1950).

CAPÍTULO 3

CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO EM BOMBA ROTATIVA

3.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

A calorimetria de combustão em bomba teve o seu início nos trabalhos desenvolvidos por Berthelot[1] que, em 1881, publicou os primeiros resultados obtidos para a combustão de misturas gasosas assim como a descrição de duas bombas de combustão, uma das quais revestida e platina. Desde então são inúmeros os desenvolvimentos introduzidos nesta técnica, tais como:

- Possibilidade de se efectuarem calibrações eléctricas nos calorímetros de combustão;
- A adopção do uso de ácido benzóico como substância química padrão em calorimetria de combustão;
- O estabelecimento das correcções de Washburn;
- A utilização de sensores de temperatura de elevada reprodutibilidade e sensibilidade;
- O desenvolvimento de bombas de combustão rotativas;
- O desenvolvimento de métodos de combustão usando flúor como agente oxidante;

os quais conduziram a que, actualmente, os resultados de medições num calorímetro de combustão de alta precisão possam ser obtidos normalmente com um erro (para um grau de confiança de 95%) na ordem de 0,01 % [2].

Uma experiência calorimétrica de combustão em bomba estática, ou rotativa, pode ser considerada como subdividida em três partes:

- Uma parte calorimétrica propriamente dita, que consiste na determinação rigorosa da quantidade de energia envolvida;
- uma parte química que consiste na caracterização química precisa dos estados inicial e final.
- uma outra parte que consiste na correcção dos resultados calorimétricos obtidos para os resultados que se obteriam se a experiência se realizasse nas condições padrão e a uma dada temperatura de referência.

Em calorimetria de combustão em bomba é portanto essencial que os erros inerentes a cada uma das etapas anteriormente descrita sejam tidos em conta no erro global do processo em estudo. Desta forma, só é plausível efectuar medições de alta precisão com compostos cujas amostras apresentem elevado grau de pureza e para as quais seja possível definir o estado final, tanto do ponto de vista químico como termodinâmico. Uma das estratégias que tem vindo a ser usada em calorimetria de combustão para ultrapassar alguns problemas que surgem na caracterização e quantificação do estado final, tanto do ponto de vista químico como termodinâmico, é a realização de experiências de comparação.

3.2 - CALORÍMETRO DE COMBUSTÃO DE BOMBA ROTATIVA

O calorímetro de combustão de bomba rotativa usado neste trabalho foi desenvolvido originalmente por Stig Sunner[3, 4], na Universidade de Lund, Suécia. O aparelho existente no Porto, foi transferido do Departamento de Química da Universidade de Keele, Inglaterra, onde, durante duas décadas, foi usado por Mortimer e colaboradores[5]. No âmbito deste trabalho, esse mesmo calorímetro foi instalado no Porto, para o que houve necessidade de proceder a algumas reparações/adaptações e modernização de alguns dos seus periféricos.

3.2.1 - MONTAGEM E DESCRIÇÃO DA BOMBA DE COMBUSTÃO

O sistema calorimétrico, muito semelhante ao descrito na literatura[6-8], apresenta um funcionamento do tipo isopéribol. Sobre o sistema originalmente montado em Inglaterra, efectuaram-se algumas alterações, sendo de salientar as seguintes:

- Alteração do sistema de controlo de temperatura do banho termostático por substituição do sistema anterior por um controlador de temperatura comercial da marca TRONAC, modelo PTC-41;

- Utilização de um termómetro de quartzo da marca HEWLETT-PACKARD modelo HP2804 A como sistema de medição de temperatura;
- Substituição de todo o sistema eléctrico, resistência interior, motor de agitação do calorímetro, motor de rotação da bomba, caixa de comandos, dos diferentes circuitos, etc..

Para este aparelho foi ainda desenvolvido um sistema de aquisição de dados e controlo por computador.

O sistema calorimétrico actual é apresentado esquematicamente, na figura 3.1.

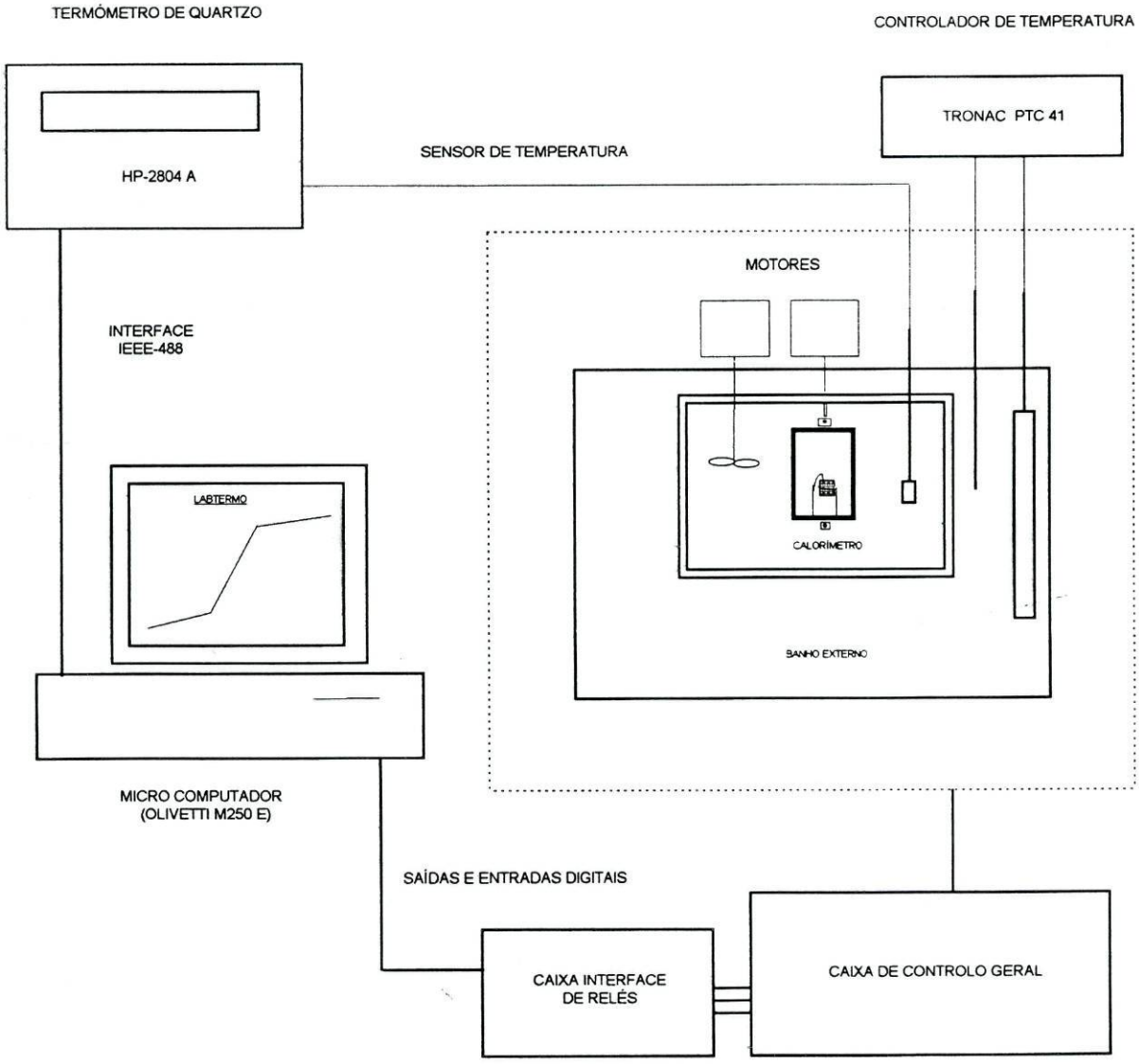


Figura 3.1 - Diagrama geral do sistema calorimétrico de combustão em bomba rotativa

3.2.1.1 - BANHO TERMOSTÁTICO EXTERIOR

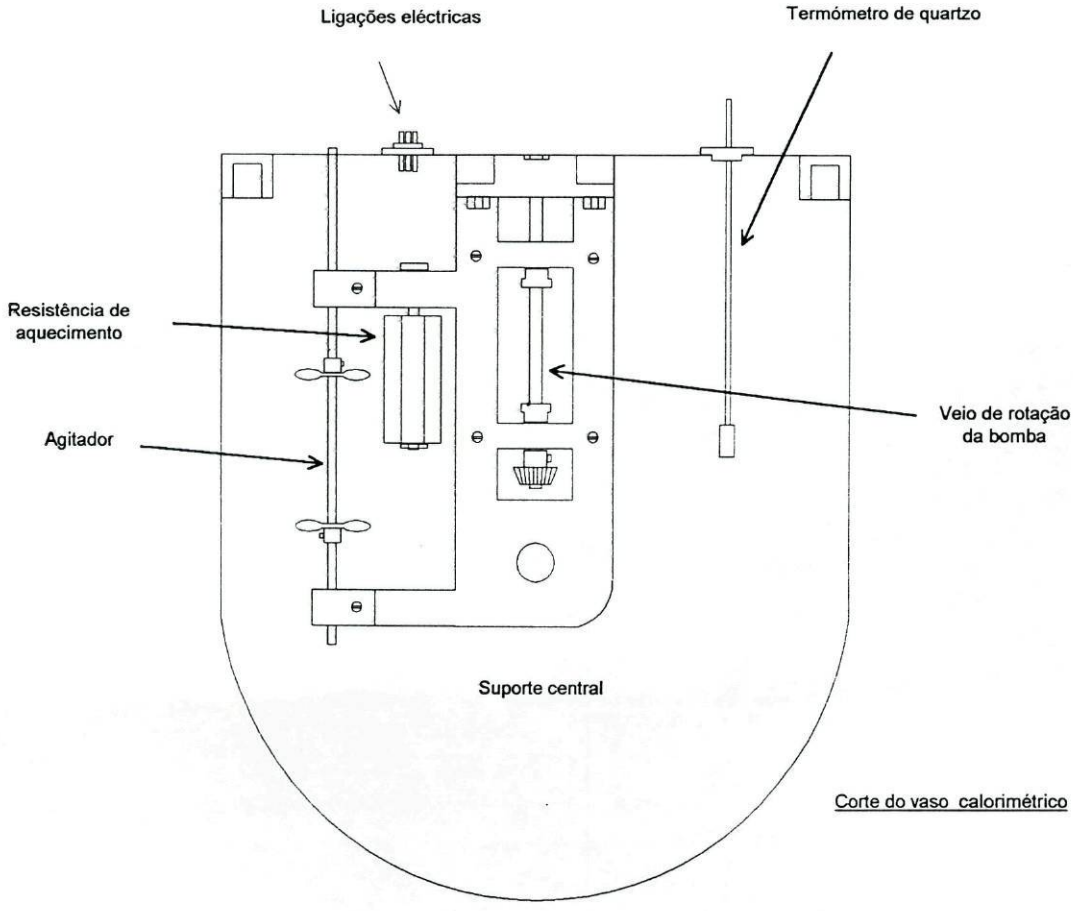
O banho termostático construído em aço inox, em forma de tanque, tem um volume interno de aproximadamente 35 dm^{-3}. O banho de água é termostatizado à temperatura de 25,500 ± 0,001 °C por um controlador de temperatura, TRONAC modelo PTC 41. A agitação da água é garantida por uma bomba existente no interior do banho que origina uma corrente de água na vertical no sentido descendente e faz ainda circular água do banho termostatizado no interior da tampa que cobre o vaso calorimétrico.

No sistema existem duas resistências, uma de pré-aquecimento de 1500 W e outra de 500 W de resposta rápida que é usada pelo controlador de temperatura. A refrigeração do banho é efectuada através de uma serpentina em cobre onde circula água, à temperatura ambiente, enrolada na resistência de aquecimento.

Foram realizados testes de forma a verificar o bom funcionamento do banho termostatizado, tendo-se verificado que este funcionava segundo as especificações exigidas para este tipo de calorímetros: oscilação de temperatura rápida na ordem 0,001 °C sem qualquer tendência de subida ou descida durante um largo intervalo de tempo e elevada reprodutibilidade.

3.2.1.2 - VASO CALORIMÉTRICO

O vaso calorimétrico representado esquematicamente na figura 3.2, tem uma capacidade de 7,4 dm^3. Este é fechado com uma tampa que tem suspensos, no seu interior, um agitador, uma resistência de aquecimento, e o braço de suspensão da bomba. O braço que suspende a bomba, possui um sistema de engrenagens que permite que a bomba rode em simultâneo, axial e longitudinalmente, numa razão 1/4 de volta axial por volta longitudinal. A motricidade do sistema é dada por um motor síncrono, acoplado a uma caixa desmultiplicadora, de forma a que o eixo longitudinal dê uma volta completa em cada 4 segundos.



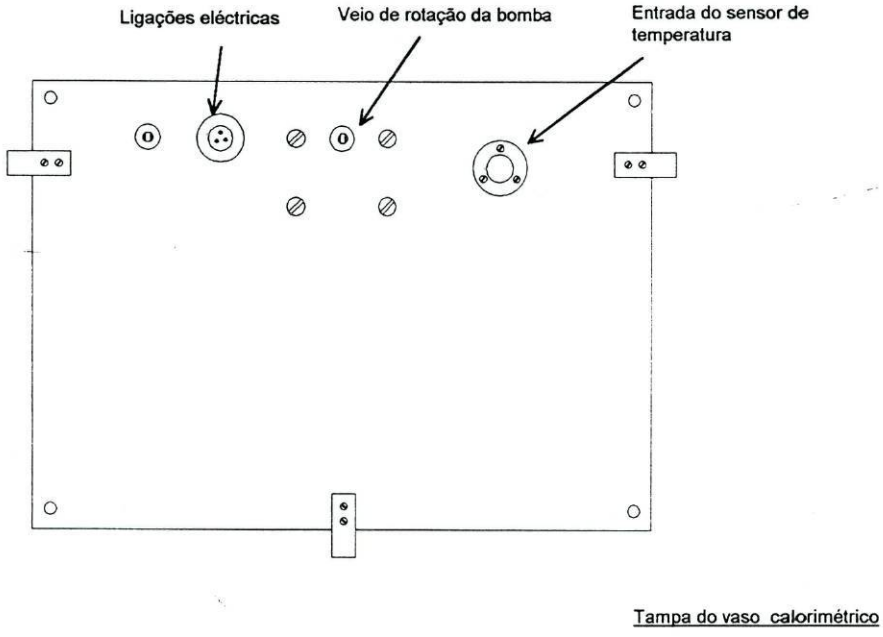
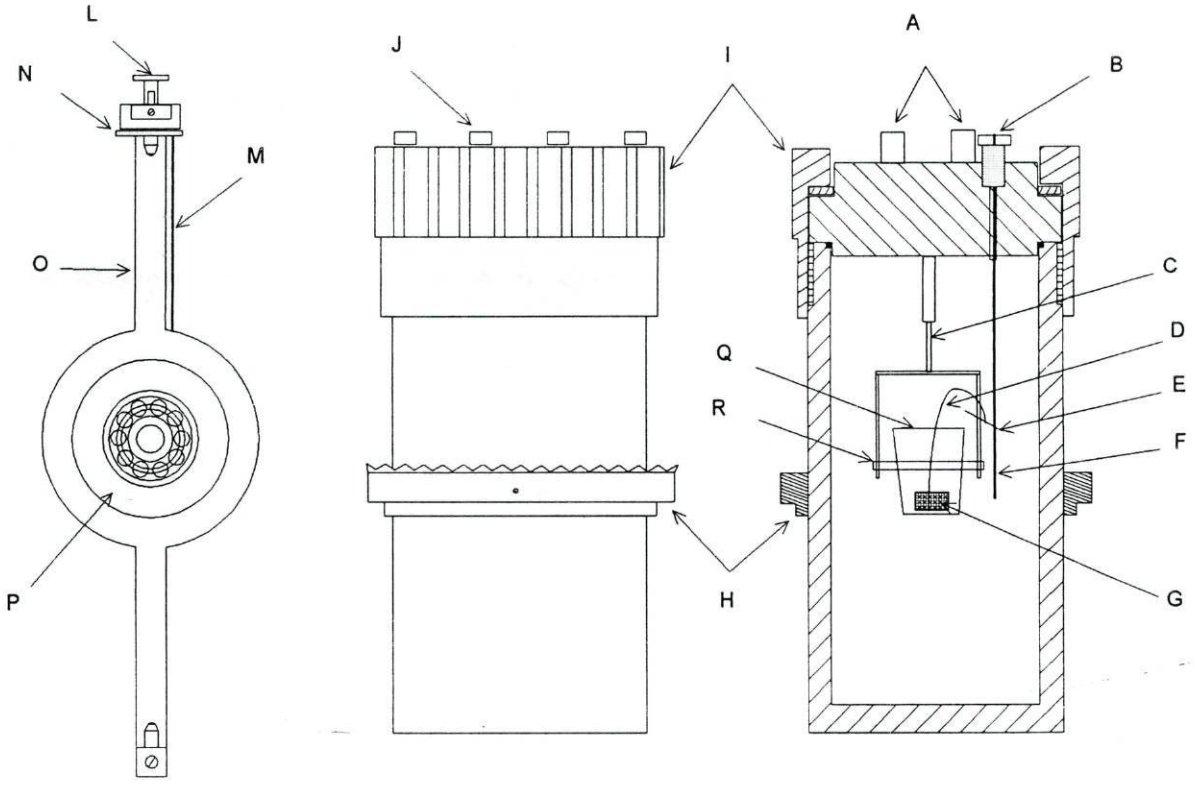


Figura 3.2 - Esquema do vaso calorimétrico com tampa e suporte

3.2.1.3 - BOMBA DE COMBUSTÃO

A bomba de combustão usada neste sistema calorimétrico está esquematizada na figura 3.3. É construída em aço inox e revestida interiormente a platina. Tem um volume interno de 258 cm^3. A bomba é montada num suporte que transmite o movimento de rotação axial e longitudinal. Na tampa da bomba existem duas válvulas, entrada/saída de gases e um terminal isolado do corpo da bomba (para efectuar a descarga de ignição) e duas hastes de platina (que suportam o anel e o cadinho de platina contendo a amostra).



Suporte da bomba | Vista da bomba | Corte longitudinal da bomba

A - Válvulas de gases
B - Terminal do eléctrodo isolado
C - Haste de platina
D - Fio de algodão
E - Fio de platina
F - Eléctrodo de platina
G - Amostra
H - Engrenagem para movimento axial
I - Colar de aperto da tampa da bomba
J - Parafusos de aperto do anel
L - Pino de fixação da bomba
M , N - Contactos eléctricos
O - Haste do suporte
P - Engrenagem que transmite o movimento axial
Q - Cadinho de platina
R - Argola do cadinho de platina

Figura 3.3 - Esquema do suporte da bomba, vista da bomba e corte longitudinal

3.2.1.4 - PERIFÉRICOS

A temperatura do calorímetro é medida por um termómetro de quartzo da marca Hewlett-Packard (HP-2804 A), com uma um sensibilidade de $1x10^{-4}$ °C, em intervalos de tempo controlados rigorosamente pelo termómetro na ordem de 10,5 segundos.

Na caixa de controlo geral estão instalados os comandos e fusíveis para a maior parte dos periféricos: motor de agitação do vaso calorimétrico, motor de rotação da bomba, resistência de pré-aquecimento do banho exterior e resistência de aquecimento interna do calorímetro. Nessa caixa foi ainda montado o sistema de descarga para efectuar a ignição da amostra constituído por um condensador com a capacidade de 1400 μF, (carregado por uma fonte de tensão contínua de 40 V) e um voltímetro digital que está ligado nos terminais desse condensador.

3.2.1.5 - AQUISIÇÃO DE DADOS E CONTROLO DO SISTEMA

O controlo do sistema e aquisição de dados, é efectuada num microcomputador do tipo IBM PC da marca OLIVETTI modelo 250 E no qual foi instalado uma interface de comunicações do tipo IEEE-488 da marca NATIONAL INSTRUMENTS e uma placa de relés da marca ADVANTECH modelo PCL-725. Foi desenvolvida uma versão do programa LABTERMO adaptada especificamente a este sistema calorimétrico.

Na figura 3.4 é apresentado um diagrama geral de funcionamento do programa. As principais características do sistemas podem ser descritas:

- Aquisição automática (*via* IEEE-488) da temperatura medida no termómetro de quartzo;
- Representação em tempo real da temperatura em função do tempo;
- Escrita de um ficheiro de segurança dos resultados obtidos;
- Preparação automática da experiência com controlo dos processos de aquecimento do calorímetro, disparo do sistema de ignição e início da rotação da bomba.

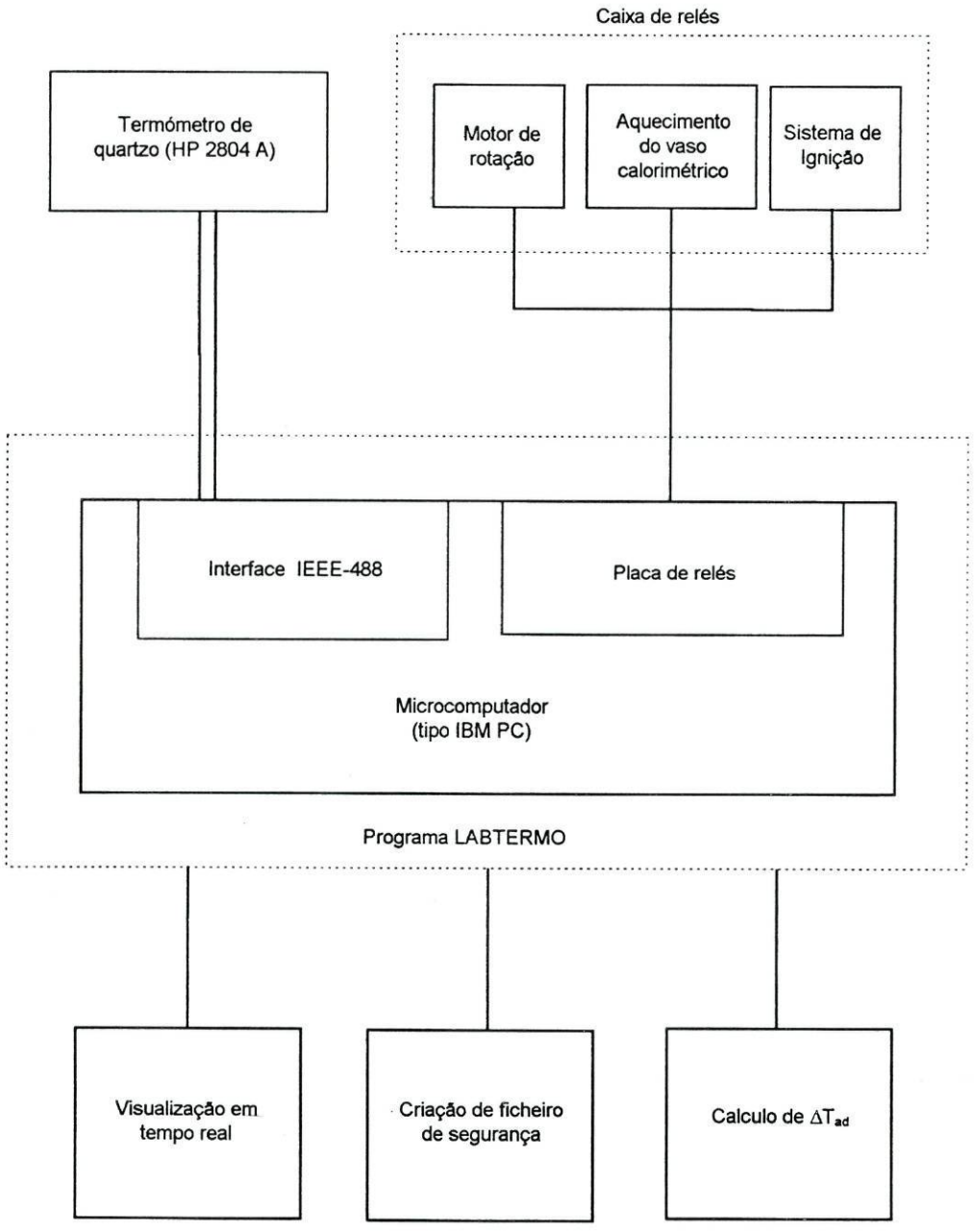


Figura 3.4 - Diagrama geral do sistema de aquisição e controlo de dados em calorimetria de combustão de bomba rotativa.

Na figura 3.5 é apresentado um resultado típico obtido neste sistema, para uma experiência no calorímetro de combustão. O programa LABTERMO calcula a variação de temperatura adiabática, ΔT_{ad}, pelo método de Regnault-Pfaudler[9], tal como é descrito no Apêndice 1. Para o caso apresentado neste exemplo (uma experiência de combustão de tiantreno) são apresentados na tabela 3.1 os resultados dos parâmetros principais obtidos no calculo de ΔT_{ad} .

Tabela 3.1 - Resultados para os parâmetros relacionados com o cálculo ΔT_{ad}.

Período pré-reaccional	Declive	dT/dt	$3{,}1124 \times 10^{-5}$ °C·s^{-1}
	Ordenada na origem	T_o	24,05700 °C
	Temperatura média	T_{mi}	24,07758 °C
	Temperatura inicial da reacção	T_i	24,09785 °C
Período pós-reaccional	Declive	dT/dt	$1{,}0886 \times 10^{-5}$ °C·s^{-1}
	Ordenada na origem	T_o	24,96891 °C
	Temperatura média	T_{mf}	25,00172 °C
	Temperatura final da reacção	T_f	24,99463 °C
Geral	Constante de arrefecimento	$K_{arref.}$	$2{,}2567 \times 10^{-5}$ s^{-1}
	Média das temperaturas no período reaccional	T_m	24,89990 °C
	Correcção à variação de temperatura observada	$\Delta T_{corr.}$	0,01384 °C
	Variação de temperatura adiabática	ΔT_{ad}	0,88294 °C

Nota : A aquisição de dados é feita em intervalos de tempo constantes (10,5 s); nos cálculos foi considerada o número do ponto como escala de tempo. Cálculos realizados numa série de resultados com 350 pontos, temperatura em função do tempo, em que se considerou o período inicial (1-125), período reaccional (125-225) e período final (225-350); Ignição no ponto 125.

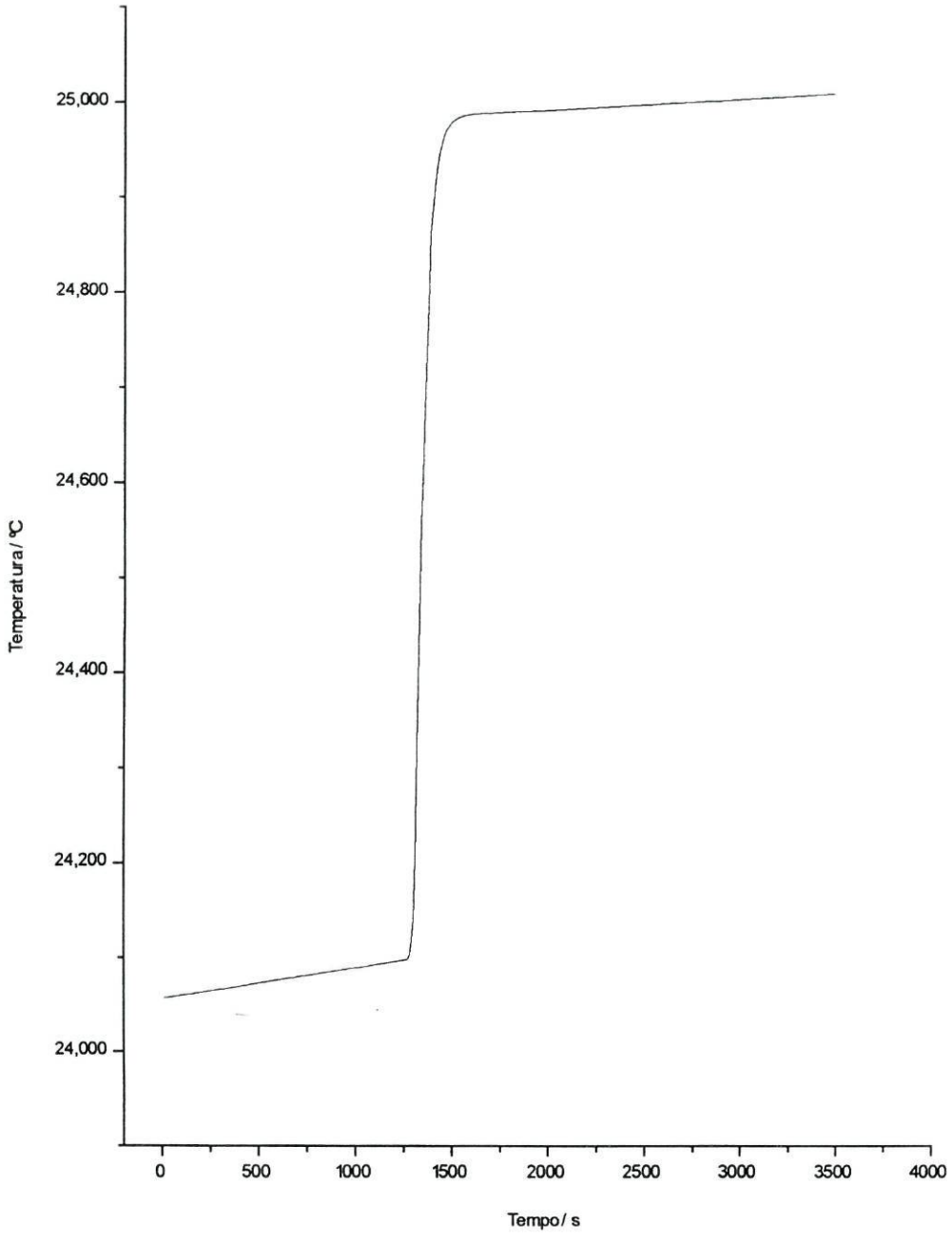


Figura 3.5 - Representação gráfica da variação de temperatura em função do tempo, para uma experiência típica de combustão em bomba rotativa.

3.3 - DESCRIÇÃO DO MÉTODO EXPERIMENTAL

O composto é prensado sob a forma de pastilha se for sólido, ou encerrado num saco de melinex para o caso de um líquido. Numa balança analítica Mettler modelo AE 240, pesa-se, com precisão de $\pm 10^{-5}$ g, o fio de algodão, o cadinho vazio e o cadinho contendo o composto (no caso de líquidos pesa-se o saco de melinex e depois o saco contendo o composto). Nos casos em que se usa algum auxiliar de combustão pesa-se o cadinho, sucessivamente, com a amostra e com o auxiliar de combustão.

À bomba é adicionado um determinado volume de água ou outra solução aquosa conforme o caso. A bomba, pode ou não ser desarejada, é cheia com oxigénio até uma pressão de 3,04 MPa, é depois suspensa no suporte em posição invertida (tampa para baixo, o cadinho roda 180º relativamente ao eixo da bomba de forma a que a explosão se dê contra o base da bomba) de forma a proteger o vedante e as válvulas que se situam na tampa da bomba e estabelecem-se os contactos eléctricos para a ignição.

A tampa do vaso calorimétrico, na qual se encontra já montada a bomba, é aparafusada ao vaso calorimétrico e o conjunto é introduzido na cavidade existente no banho termostático. Ao vaso calorimétrico é então adicionada uma massa de água destilada de cerca de 6900,0 g, medida rigorosamente, a 0,1 g (balança Mettler modelo PC 8000).

A tampa da cavidade do banho termostático é fechada, são ajustadas as ligações dos motores ao veio de rotação da bomba e ao agitador interno do calorímetro, estabelecidos os contactos eléctricos com o vaso calorimétrico e inserido o sensor de temperatura.

Inicializa-se o sistema de aquisição de dados e controlo do sistema; são introduzidos os parâmetros necessários à realização da experiência: temperatura de início da experiência, tempo de estabilização térmica do sistema, número de pontos em cada um dos períodos (inicial, reaccional e final), número de pontos para iniciar a rotação da bomba e nome do ficheiro de dados.

3.4 - CÁLCULO DE DA VARIAÇÃO DE ENERGIA MOLAR DE COMBUSTÃO A PARTIR DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA ADIABÁTICA

3.4.1 - CALIBRAÇÃO DO CALORÍMETRO DE COMBUSTÃO

A calibração de um calorímetro do tipo isopéribol é efectuada a partir do desenvolvimento de uma quantidade de energia rigorosamente conhecida, em condições idênticas à da realização das experiências, de forma a estabelecer uma relação entre a variação de temperatura atribuída ao processo e à energia posta em jogo.

Em calorimetria de combustão, as experiências de calibração são efectuadas, electricamente ou com base na combustão de uma amostra (padrão termoquímico) de ácido benzóico. Actualmente só são efectuadas calibrações eléctricas nos calorímetros instalados nos laboratórios de certificação, uma vez que para tal é requerido equipamento certificado e de alta precisão que é em geral muito dispendioso.

Define-se, equivalente energético, E, como a quantidade de energia necessária para elevar de uma unidade a temperatura do calorímetro e seu conteúdo. No decorrer de uma experiência o valor de E varia ligeiramente, uma vez que as somas das capacidades caloríficas dos reagentes e dos produtos são ligeiramente diferentes. Assim designa-se por E_i o equivalente energético no estado inicial e por E_f o equivalente energético no estado final. Por conveniência define-se ε(cal) como a constante de calibração arbitrária para um sistema calorimétrico que não envolva produtos nem reagentes, nem partes do sistema que possam variar de experiência para experiência. Podem então definir-se dois equivalentes energéticos para o calorímetro, um para o estado inicial, E_i, e outro para o estado final, E_f, respectivamente:

$$E_i = \varepsilon(\text{cal}) + \varepsilon_i \qquad (3.1)$$

$$E_f = \varepsilon(\text{cal}) + \varepsilon_f \qquad (3.2)$$

em que ε_i e ε_f representam respectivamente, os equivalentes energéticos dos conteúdos da bomba nas condições iniciais e finais da experiência. No presente trabalho e com vista ao

cálculo de ε(cal), considerou-se o sistema calorimétrico usual[7, 10]: vaso calorimétrico, o sensor de temperatura, a bomba de combustão vazia, eléctrodos e a argola de platina, e uma massa de 6900,0 g de água no calorímetro. Os valores de ε_i e ε_f são, desta forma, calculados para cada experiência pelo somatório das capacidades caloríficas dos conteúdos da bomba, respectivamente, antes e após a reacção de combustão, a partir das seguintes expressões:

$$\varepsilon_i = C_v(O_2)\, m_i(O_2) + C_p(H_2O,l)\, m(H_2O) + C_p(AB)\, m(AB) + \\ + C_p(H_2O,g)\, m_i(H_2O,g) + C_p(Pt)\, m(Pt) + C_v(alg)\, m(alg) \quad (3.3)$$

$$\varepsilon_f = C_v(O_2)\, m_f(O_2) + C_p(sol,)\, m(sol) + C_v(CO_2)\, m(CO_2) + \\ + C_p(H_2O,g)\, m_f(H_2O,g) + C_p(Pt)\, m(Pt) \quad (3.4)$$

em que:

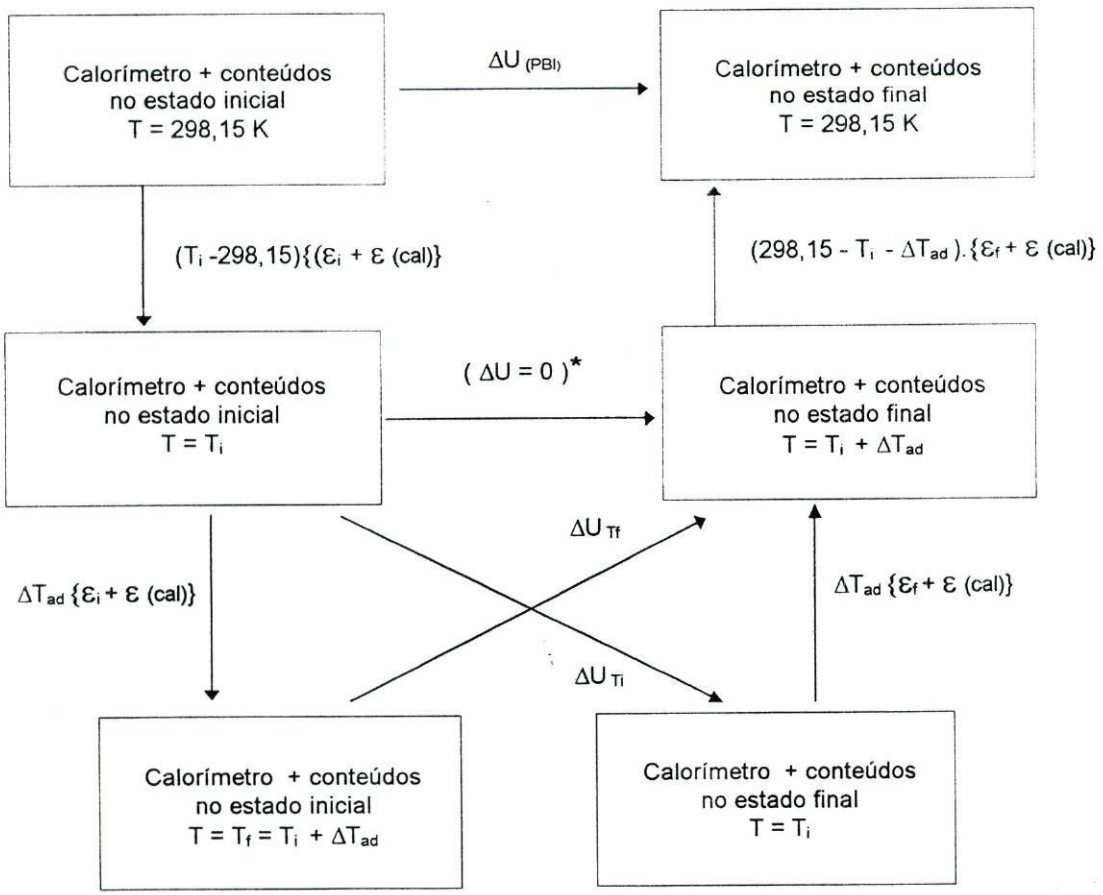
$C_v(O_2)$, $C_v(alg)$, e $C_v(CO_2)$ - são respectivamente as capacidades caloríficas específicas, a volume constante, do oxigénio, do fio de algodão e do dióxido de carbono;

$C_p(H_2O,l)$, $C_p(AB)$, $C_p(H_2O,g)$, $C_p(sol,)$ e $C_p(Pt)$ - são as capacidades caloríficas específicas a pressão constante, respectivamente, da água líquida, do ácido benzóico, da água no estado gasoso, da solução final e da platina;

$m_i(O_2)$, $m(H_2O)$, $m(AB)$, $m_i(H_2O,g)$, $m(Pt)$ e $m(alg)$ - são, respectivamente, as massas iniciais de, oxigénio, água líquida, ácido benzóico, água no estado gasoso, cadinho argola e fio de platina e algodão;

$m_f(O_2)$, $m(CO_2)$, $m_f(H_2O,g)$, $m(Pt)$ e $m(sol)$, - são, respectivamente, as massas (após a reacção de combustão) de oxigénio, dióxido de carbono, água no estado gasoso, cadinho, argola e fio de platina e de solução final na bomba.

O valor da variação de energia interna associada ao processo de bomba isotérmico, a 298,15 K, $\Delta U_{(PBI)}$ (seja a calibração ou a experiência do composto a estudar), é derivado da variação de temperatura adiabática, ΔT_{ad}, considerando o ciclo termoquímico apresentado na figura 3.6.



* Nota - O valor nulo de ΔU é justificado a partir da definição de ΔT_{ad}, (ver Apêndice 1), variação de temperatura que ocorreria no vaso calorimétrico se o processo em estudo ocorresse em condições perfeitamente adiabáticas e na ausência de efeitos secundários.

Figura 3.6 - Diagrama do ciclo termoquímico, para o processo hipotético considerado para o cálculo da variação de energia interna associada ao processo de bomba isotérmico, a 298,15 K, $\Delta U_{(PBI)}$.

O valor de $\Delta U_{(PBI)}$ é, pois, calculável conhecendo ε (cal), ε_i , ε_f as temperaturas inicial T_i ou final T_f e a variação de temperatura adiabática, ΔT_{ad}, para o processo de bomba , ou seja,

$$\Delta U_{(PBI)} = (T_i - 298,15)\{\varepsilon_i + \varepsilon\,(cal)\} + (298,15 - T_i - \Delta T_{ad})\{\varepsilon_f + \varepsilon\,(cal)\} \qquad (3.5)$$

rearranjando, obtem-se finalmente

$$\Delta U_{(PBI)} = (T_i - 298,15)\,\varepsilon_i + (298,15 - T_i - \Delta T_{ad})\,\varepsilon_f - \Delta T_{ad}\,\varepsilon\,(cal) \qquad (3.6)$$

Para uma experiência de calibração com ácido benzóico(AB), o valor de $\Delta U_{(PBI)}$, é calculável pela seguinte expressão:

$$\Delta U_{(PBI)} = \Delta U(AB) + \Delta U(alg) + \Delta U(HNO_3) - \Delta U_{ign} + \Delta U\,(carbono) \qquad (3.7)$$

em que as parcelas energéticas,

$\Delta U(AB)$ - energia de combustão do ácido benzóico, calculável a partir do valor de $\Delta_c u^o$ (AB) e da massa de ácido benzóico.

$\Delta U(alg)$ - energia de combustão do fio de algodão, calculável a partir do valor de $\Delta_c u^o$(Algodão) e da massa de algodão usada como rastilho.

$\Delta U(HNO_3)$ - energia de formação da solução de ácido nítrico a partir de N_2 (g), O_2(g) e H_2O(l)

ΔU_{ign} - energia de ignição.

$\Delta U(carbono)$ - energia de combustão do carbono eventualmente formado em combustões incompletas.

são todas conhecidas. O valor de ε(cal) pode, pois, ser facilmente derivado da equação 3.6, ou seja,

$$\varepsilon\,(cal) = \frac{-\Delta U_{(PBI)} + (T_i - 298,15)\,\varepsilon_i + (298,15 - T_i - \Delta T_{ad})\,\varepsilon_f}{\Delta T_{ad}} \qquad (3.8)$$

O equivalente energético do calorímetro de combustão de bomba rotativa, $\varepsilon_{(cal)}$, foi determinado neste trabalho a partir da reacção de combustão de ácido benzóico (padrão termoquímico BAS-CRM 190 p). O valor para a energia de combustão específica deste ácido benzóico é de -26431,8 ± 3,7 $J \cdot g^{-1}$ se as condições de bomba forem idênticas às do certificado[11]:

i - Combustão realizada em seio de oxigénio à pressão inicial, p, de 3,04 MPa e à temperatura, T, de 298,15 K;

ii - Massas de ácido benzóico, m(AB), e de água $m(H_2O)$, (expressas em gramas) numericamente iguais ao triplo do volume interno da bomba de combustão, V, expresso em decímetros cúbicos;

iii - Reacção de combustão do ácido benzóico referida à temperatura de 298,15 K.

Para pequenos desvios das condições experimentais estabelecidas, a correcção do valor certificado é efectuada por multiplicação por um factor, f, definido por:

$$f = 1 + 10^{-6}\{200(p-3,04) + 42(m(AB) / V - 3) + 30(m(H_2O) / V - 3) - 45(T - 298,15)\} \quad (3.9)$$

O erro associado à correcção da energia de combustão específica é inferior a 0,4 $J \cdot g^{-1}$; no entanto, e considerando as condições experimentais, verifica-se que, este desvio é também condicionado pelo desvio experimental associado à medição da pressão de oxigénio, p, que se estima em ± 0,04 MPa, e conduz a um erro na ordem de 8×10^{-6} no cálculo do factor f e, consequentemente, a um erro adicional de 0,2 $J \cdot g^{-1}$ na energia de combustão específica[10].

Os resultados de uma série de quinze experiências de calibração, com ácido benzóico são apresentados na tabela 3.2. Na tabela, $\Delta m(H_2O)$ é a diferença entre a massa de água adicionada ao vaso calorimétrico e a massa de água de referência (6900,0 g) e que vai conduzir em cada experiência a um valor corrigido de $\varepsilon_{(cal)}$, $\varepsilon'_{(cal)}$, calculável pela expressão seguinte:

$$\varepsilon' (cal) = \varepsilon (cal) + 4{,}184\ \Delta m(H_2O) \qquad (3.10)$$

Os resultados obtidos conduziram ao seguinte valor para o equivalente energético do calorímetro de combustão de bomba rotativa, $\varepsilon_{(cal)}$:

$$\varepsilon_{(cal)} = 32485{,}2 \pm 3.6\ (0{,}011\ \%)\ J \cdot K^{-1}$$

O valor de $\varepsilon_{(cal)}$, neste trabalho não pode ser comparado com o valor obtido no mesmo sistema por Mortimer e colaboradores[5], já que, foram efectuadas diversas alterações físicas no vaso calorimétrico e o sistema de medição de temperatura é diferente. É de referir, no entanto, que o erro relativo obtido neste trabalho (0,011 %) é idêntico ao valor obtido pelos autores atrás referidos (0,012 %).

O tratamento dos resultados com vista à obtenção de $\varepsilon_{(cal)}$ foi efectuado utilizando a folha de cálculo "CALBOMB.XLS", escrita em EXCEL, desenvolvida e testada no decorrer deste trabalho.

Tabela 3.2 - Calibração do calorímetro de combustão em bomba rotativa com ácido benzóico BAS (BCS-CRM 190 p)

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6	7	8
m (Ac. benzóico) / g	0,95209	1,14179	1,27217	1,05612	0,97269	1,02431	1,01971	1,02629
m´ (algodão) / g	0,00390	0,00359	0,00370	0,00361	0,00408	0,00312	0,00347	0,00280
ΔT_{ad} / K	0,77751	0,93106	1,03722	0,86165	0,79407	0,83592	0,83164	0,83712
ε_i / J·K^{-1}	13,30	13,53	13,69	13,42	13,32	13,39	13,38	13,39
ε_f / J·K^{-1}	14,32	14,75	15,05	14,55	14,36	14,48	14,47	14,49
Δm (H_2O) / g	0,7	- 0,5	- 1,7	- 0,6	- 0,3	- 0,4	1,5	0,8
- ΔU (Ac. benzóico) / J	25189,2	30208,95	33,659,20	27941,94	25734,27	27100,20	26978,48	27152,59
- ΔU (algodão) / J	63,34	58,30	60,09	58,63	66,26	50,67	56,35	45,47
- ΔU (HNO_3) / J	0,40	0,39	0,45	0,45	0,31	0,88	0,39	0,39
ΔU (ignição) / J	1,12	1,12	1,12	1,12	1,09	1,12	1,12	1,12
- ΔU (carbono) / J	0	0	0	0	0	0	0	0
- ΔU (PBI) / J	25254,03	30268,76	33720,86	28002,14	25801,93	27152,86	27036,34	27199,57
ε_{cal} / J·K^{-1}	32464,56	32498,56	32504,23	32487,36	32481,23	32470,95	32490,02	32475,13

(continua na página seguinte)

... / ...

Tabela 3.2 (continuação) - Calibração do calorímetro de combustão em bomba rotativa com ácido benzóico BAS (BCS-CRM 190 p). ··· / ···

EXPERIÊNCIA Nº	9	10	11	12	13	14	15
m (Ac. benzóico) / g	1,03121	0,98275	0,92566	1,11060	1,04721	0,97584	0,98720
m´ (algodão) / g	0,00380	0,00361	0,00385	0,00280	0,00285	0,00261	0,00267
ΔT_{ad} / K	0,84121	0,80171	0,75613	0,90559	0,85359	0,79589	0,80449
ε_i / J·K^{-1}	13,39	13,34	13,27	13,90	13,85	13,74	13,76
ε_f / J·K^{-1}	14,50	14,39	14,26	15,09	14,95	14,79	14,81
Δm (H_2O) / g	- 1,1	- 1,4	- 2,0	- 0,9	0,0	2,5	0,4
- ΔU (Ac. benzóico) / J	27282,78	26000,47	24489,82	29378,04	27701,00	25812,88	26113,41
- ΔU (algodão) / J	61,71	58,63	62,52	45,47	46,28	42,39	43,36
- ΔU (HNO_3) / J	0,30	0,31	0,73	0,29	2,87	0,90	0,96
ΔU (ignição) / J	1,12	1,08	1,12	1,05	1,02	1,01	1,09
- ΔU (carbono) / J	0	0	0	0	0	0	3,30
- ΔU (PBI) / J	27345,91	26060,49	24554,19	29424,85	27751,18	25057,17	26155,52
ε_{cal} / J·K^{-1}	32498,74	32498,66	32468,63	32482,34	32497,33	32464,25	32496,48

Valor médio de ε_{cal} e desvio padrão da média em J·K^{-1} 32485,2 ± 3,6 (0,011%)

3.4.2 - CORRECÇÕES DE WASHBURN

A variação de energia, $\Delta U_{(PBI)}$, medida numa experiência de combustão, depois de deduzidas as contribuições energéticas relativas a reacções laterais e processos de combustão de materiais auxiliares, conduz ao valor da variação de energia associada a uma reacção de combustão pouco interessante, pois qualquer alteração das condições experimentais, por exemplo a pressão, irá alterar o valor obtido. O que se pretende é a variação de energia para a reacção de combustão padrão (muitas vezes o estado de alguns dos produtos da reacção, por conveniência, não é o estado padrão mas um estado de referência próximo do estado padrão), à pressão de 10^5 Pa e à temperatura de referência escolhida, em geral 298,15 K. Desta forma qualquer redeterminação da energia de combustão, desde que corrigida para as condições padrão, deve resultar em valores reprodutíveis, independentemente do método e das condições experimentais usadas.

Em 1933 Washburn[12] apresentou, em detalhe, as correcções para o estado padrão a aplicar aos resultados da combustão de compostos contendo carbono, hidrogénio e oxigénio (CHO). Posteriormente, estas correcções foram estendidas para compostos orgânicos contendo enxofre (CHOS) e azoto. (CHON), respectivamente, por Sunner[3] e Prosen[13]. Em 1954 Hubbard, Scott e Waddington[14] apresentaram um esquema de cálculo para compostos CHOS, organizado por passos e com uma explicação detalhada, que é ainda hoje a base para elaboração de programas de cálculo. Têm sido desenvolvidos outros esquemas nomeadamente para derivados halogenados de compostos orgânicos[15, 16].

As contribuições energéticas mais significativas, para as *correcções de Washburn*, ΔU_Σ, correspondem aos seguintes processos:

Para o estado inicial: Evaporação de água até à saturação na fase gasosa (oxigénio e azoto); compressão das fases gasosa, líquida e sólida de 0,10 a 3,04 MPa; dissolução do oxigénio e azoto na fase líquida inicial;

Para o estado final: descompressão das fases gasosa, líquida e sólida; remoção de gases da fase líquida final; condensação do vapor de água formado; remoção das diferentes espécies da solução final, seguida de diluição até se obterem os respectivos estados de referência.

Assim, o valor de energia específica de combustão padrão, $\Delta_c u^\circ$, à temperatura de 298,15 K, de um dado composto é calculado com base na expressão geral:

$$\Delta_c u^\circ = \frac{\Delta U_{PBI} - \Delta U_\Sigma + \Delta U(C) - \sum_i \Delta_c U_i - \sum_j \Delta U_j}{m(comp)} \qquad (3.16)$$

em que:

$\sum_i \Delta_c U_i$ - é o somatório das variações de energia associadas à combustão de substâncias auxiliares;

$\sum_j \Delta U_j$ - é o somatório das variações de energia associadas às diferentes reacções secundárias;

m(comp) - massa do composto expressa em gramas;

$\Delta U(C)$ - energia de combustão do carbono formado em combustões incompletas.

3.4.3 - ENTALPIA MOLAR DE COMBUSTÃO PADRÃO

A partir deste valor calcula-se a energia interna molar padrão de combustão, $\Delta_c U_m^\circ$, e a entalpia molar padrão de combustão, $\Delta_c H_m^\circ$, pela expressão seguinte:

$$\Delta_c H_m^\circ = \Delta_c U_m^\circ + \Delta nRT \qquad (3.17)$$

sendo Δn a variação do número de moles de espécies na fase gasosa para a reacção de combustão considerada.

3.4.4 - PROGRAMAS DE CÁLCULO

Neste trabalho foram desenvolvidos e testados dois esquemas de cálculo que foram baseados em programas originários da Universidade de Manchester[17, 18] e desenvolvidos a partir do esquema proposto por Hubbard, Scott e Waddington[14], que se apresentam de seguida:

"WASHBURN.XLS"

Desenvolvido sob a forma de folha de cálculo para o programa comercial EXCEL, intitulada "WASHBURN.XLS", calcula as correcções de Washburn, a energia de combustão, entalpias combustão e entalpias de formação padrão para compostos do tipo $C_aH_bO_cN_d$, estando prevista a utilização de auxiliares de combustão e cálculo da energia de combustão baseada na análise de dióxido de carbono formado.

"WASS"

Calcula correcções de Washburn, energia de combustão, entalpias combustão e entalpias de formação padrão para compostos do tipo $C_aH_bO_cS_d$, estando prevista a utilização de auxiliares de combustão. Este programa foi escrito em BASIC para o compilador "MICROSOFT BASIC 7.0 Professional" (para MS-DOS).

Nos Apêndices 6 e 5 são apresentadas, respectivamente, as listagens de ambos os programas.

3.5 - TESTE DE EXACTIDÃO DO SISTEMA DE COMBUSTÃO EM BOMBA ROTATIVA

O composto escolhido para teste de exactidão do sistema de combustão, anteriormente descrito, foi o tiantreno, $C_{12}H_8S_2$, uma vez que este composto é descrito na literatura como um bom composto teste para calorímetros de combustão de bomba rotativa, especialmente para os casos em que o sistema possa vir a ser usado na medição de compostos contendo enxofre[19, 20].

A entalpia padrão de combustão do tiantreno está bem estabelecida e é mesmo reconhecido pelo National Bureau of Standards, nos Estados Unidos, como um dos compostos padrão em calorimetria de combustão[21]. É, no entanto, importante ter em conta a qualidade da amostra, tendo Johnson[22] sugerido que o melhor processo de purificação para o tiantreno é a fusão por zonas.

A amostra usada neste trabalho foi obtida a partir de uma amostra comercial JANSSEN > 99 %, por sublimação e posterior purificação por fusão por zonas.

Os resultados experimentais são apresentados na tabela 3.4 e referem-se à reacção de combustão do tiantreno, representada pela equação química:

$$C_{12}H_8S_2\,(cr) + 17\,O_2\,(g) \rightleftharpoons 12CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l) + 2\,H_2SO_4\,em\,115\,H_2O\,(aq) \qquad (3.18)$$

As experiências de combustão foram efectuadas com uma pressão de oxigénio inicial de 3,04 MPa, sem desarejamento, com 20,00 cm^3 de água na bomba, sendo a quantidade de ácido nítrico formado em cada experiência determinada pelo método de Deward, descrito na literatura[23] para doseamento de nitratos.

A partir do valor médio de $\Delta_c u^\circ$ experimental calcularam-se, sucessivamente, os valores de $\Delta_c U_m^\circ$, $\Delta_c H_m^\circ$ e $\Delta_f H_m^\circ$ e respectivos intervalos de confiança. A incerteza total associada ao valor molar de $\Delta_c U_m^\circ$ para o composto, foi calculada a partir dos seguintes desvios padrão da média, de acordo com a sugestão de Rossini[24]:

(0,011%) - Medições relativas ao tiantreno;

(0,011%) - Desvio das medições relativas à calibração do calorímetro;

(0,0074%) - Desvio atribuído ao valor certificado para ácido benzóico.

Atribuiu-se ao valor de $\Delta_c H_m^\circ$ uma incerteza numericamente igual à incerteza associada ao valor de $\Delta_c U_m^\circ$.

A incerteza associada a $\Delta_f H_m^\circ$ inclui a incerteza associada ao valor de $\Delta_c H_m^\circ$ e as contribuições resultantes das incertezas associadas aos parâmetros termodinâmicos auxiliares usados no cálculo[25].

Parâmetros termodinâmicos auxiliares a 298,15 K[26]:

$$\Delta_f H_m^\circ \ (H_2O, l) = -285,83 \pm 0,04 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ \ (CO_2, g) = -393,51 \pm 0,13 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ \ (H_2SO_4, \textit{em}\ 115\ H_2O) = -887,84 \pm 0,40 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

Tabela 3.3 - Resumo de resultados obtidos a 298,15 K (p° = 0,1 MPa) para o tiantreno.

	Este trabalho	Literatura [19]
$-\Delta_c u^\circ$ / J·g^{-1}	- 33465,5 ± 5,7 [a]	- 33467,8 ± 3,5
$\Delta_c U_m^\circ$ / kJ·mol^{-1}	- 7239,1 ± 2,5	- 7239,6 ± 1,6
$\Delta_c H_m^\circ$ / kJ·mol^{-1}	- 7251,6 ± 2,5	- 7252,1 ± 1,6
$\Delta_f H_m^\circ$ / kJ·mol^{-1}	182,1 ± 3,1	182,6 ± 2,4

(a) - Desvio padrão da média, incluindo os erros relativos à calibração do calorímetro e ao valor certificado.

O resultado obtido para a energia específica de combustão do tiantreno, determinado a partir de seis experiências de combustão, está de acordo com o valor sugerido na literatura, e apresenta uma variância idêntica à variância das experiências de combustão do ácido benzóico na calibração.

Tabela 3.4 - Energia de combustão do tiantreno em bomba rotativa

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6
m (tiantreno) / g	0,71531	0,81873	1,00055	0,89861	1,01189	0,79437
m´ (algodão) / g	0,00280	0,00265	0,00265	0,00250	0,00254	0,00282
ΔT_{ad} / K	0,73853	0,84521	1,03224	0,92673	1,04297	0,82001
ε_i / $J \cdot K^{-1}$	92,0	92,1	92,3	92,2	92,3	91,1
ε_f / $J \cdot K^{-1}$	91,6	91,9	92,3	92,1	92,3	90,9
Δm (H_2O) / g	- 0,1	1,4	0,5	2,5	0,5	0,5
- ΔU (PBI) / J	24058,9	27539,6	33630,0	30200,1	33975,2	26714,6
- ΔU (carbono) / J	0	0	3,3	0	16,5	0
- ΔU (HNO_3) / J	14,0	24,5	24,0	27,1	23,9	29,3
ΔU (ignição) / J	1,0	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1
- ΔU_Σ / J	56,5	62,5	73,0	67,1	73,6	57,4
- ΔU (algodão) / J	45,5	43,0	43,0	40,6	41,2	45,8
- $\Delta_c u^o$ (tiantreno) / $J \cdot g^{-1}$	33470,7	33476,6	33473,6	33456,4	33454,0	33461,9

$< \Delta_c u^o >$ / $J \cdot g^{-1}$ = - 33465,5 ± 3,8 (0,011 %)

BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 3)

1 - M. Berthelot, *Ann. Chim. et Phys*, **5**, 23, 160 (1881).

2 - E. S. Domalski, "*History of Combustion Calorimetry*" em S. Sunner, M. Mansson, Editores, "*Experimental Chemical Thermodynamics Vol 1: Combustion Calorimetry*", Pergamon Press, Oxford (1979).

3 - S. Sunner, *Thesis*, University of Lund, Sweden (1949).

4 - S. Sunner, "*Basic Principles*" em S. Sunner, M. Mansson, Editores, "*Experimental Chemical Thermodynamics Vol 1: Combustion Calorimetry*", Pergamon Press, Oxford (1979).

5 - D. S. Barnes e C. T. Mortimer, *J. Chem. Thermodynamics*, **5**, 371 (1973).

6 - W. N. Hubbard, C. Katz e G. Waddington, *J. Phys. Chem.*, **58**, 142 (1954)

7 - J. D. Cox, H. A. Gundry e A. J. Head, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 653 (1964).

8 - M. L. C. Vale, "*Seminário em Termoquímica*", Departamento de Química, Faculdade de Ciências do Porto, Universidade do Porto (1981).

9 - I. Wadsö, *Science Tools*, **13**, 33 (1966)

10 - C. Mosselman e K. L. Churney, "*Calibration of Combustion Calorimeters*" em S. Sunner, M. Mansson, Editores, "*Experimental Chemical Thermodynamics Vol 1: Combustion Calorimetry*", Pergamon Press, Oxford (1979).

11 - Certificate "BAS BCS-CRM Nº 190p", Bureau of Analysed Samples Ltd, England (1988).

12 - E. W. Washburn, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **10**, 525 (1933).

13 - E. J. Prosen, Nat. Bur. Stand. Report (U.S.A.), 1119 (1951).

14 - W. N. Hubbard, D. W. Scott e G. Waddington, "*Standard States and Corrections for Combustions in a Bomb at Constant Volume*", em F. D. Rossini, Editor "Experimental Thermochemistry", Vol 1 Interscience, New York (1956).

15 - N. K. Smith, D. W. Scott e J. P. McCullough, *J. Phys. Chem.*, **68**, 934 (1964).

16 - A. T. Hu e G. C. Sinke, *J. Chem. Thermodynamics*, **1**, 507 (1969).

17 - G. Pilcher, "*Programa WashCHON*", Department of Chemistry, University of Manchester, England (1979).

18 - G. Pilcher, "*Programa WashCHONS*", Department of Chemistry, University of Manchester, England (1979).

19 - J. D. Cox "*Test and Auxiliary Substances in Combustion Calorimetry*" em S. Sunner, M. Mansson, Editores, "*Experimental Chemical Thermodynamics Vol 1: Combustion Calorimetry*", Pergamon Press, Oxford (1979).

19 - J. D. Cox "*Test and Auxiliary Substances in Combustion Calorimetry*" em S. Sunner, M. Mansson, Editores, "*Experimental Chemical Thermodynamics Vol 1: Combustion Calorimetry*", Pergamon Press, Oxford (1979).

20 - S. Sunner e B. Lundin, *Acta Chem. Scand.*, **7**, 1112 (1953).

21 - Certificate "NBS SRM 1656", National Bureau of Standards, Gaithersburg, U.S.A. (1985).

22 - W. H. Johnson, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **79A**, 561 (1975).

23 - A. I. Vogel, "*A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis*", Longmans, Green and Co., London (1948).

24 - F. D. Rossini e W. E. Deming, *J. Wash. Acad. Sci.*, **29**, 416 (1939).

25 - G. Olofsson "*Assignment of Uncertainties*" em S. Sunner, M. Mansson, Editores, "*Experimental Chemical Thermodynamics Vol 1: Combustion Calorimetry*", Pergamon Press, Oxford (1979).

26 - "*The NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties*", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, Supplement nº 2 (1982).

CAPÍTULO 4

DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO POR CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO EM BOMBA ROTATIVA

4.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Foram determinadas as entalpias molares de formação padrão do monotiodibenzoilmetano, da tenoiltrifluoroacetona e da monotiotenoiltrifluoroacetona por calorimetria de combustão em bomba rotativa, em seio de oxigénio. Usaram-se dois sistemas calorimétricos; um instalado no Porto, descrito neste trabalho, e outro instalado no Departamento de Química da Universidade de Manchester, Inglaterra.

Para o caso do sistema calorimétrico instalado no Porto são apresentados no ponto 3.4 os resultados relativos à calibração e testes, tendo sido em resumo obtido o resultado, ε_{cal} = 32485,2 ± 3,6 $J \cdot K^{-1}$ para o valor médio do equivalente energético a partir de 15 experiências efectuadas com ácido benzóico BCS-CRM 190p. O calorímetro de combustão de bomba rotativa utilizado em Manchester, previamente instalado no National Physical Laboratory, Teddington, já foi descrito em detalhe[1]. Assim, é apenas de referir que se usou a bomba de combustão revestida a platina com um volume interno de 0,337 dm^3. O equivalente energético do calorímetro foi determinado por calibração com ácido benzóico (NBS SRM 39I)[2], da forma descrita na literatura[3]. A partir de 12 experiências de calibração realizadas com rotação da bomba, obteve-se o valor médio ε_{cal} = 20691,58 ± 0,30 $J \cdot K^{-1}$ sendo o erro associado o desvio padrão da média dos resultados experimentais.

4.2 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO MONOTIODIBENZOILMETANO.

A entalpia molar de formação padrão do monotiodibenzoilmetano foi determinada por calorimetria de combustão em bomba rotativa. Usou-se o sistema calorimétrico, instalado no Porto.

De forma a garantir um grau de pureza adequado, o composto foi recristalizado várias vezes até que, por análise cromatográfica em placa fina e por RMN, se verificou a inexistência de sinais característicos de impurezas.

O procedimento usado nas experiências de combustão com este composto foi o usual para compostos orgânicos do tipo CHOS, descrito na literatura[4]. Para este caso particular, o composto foi prensado sob a forma de pastilhas, com massas entre 0,82 a 1,02 g, tendo as experiências de combustão sido realizadas à pressão de 3,04 MPa com 20,00 cm^3 de água na bomba.

Estimaram-se os valores da massa específica para o monotiodibenzoilmetano em 1,3 $g \cdot cm^3$ e de $(\partial u/\partial p)_T$ em - 0,1 $J \cdot g^{-1}$ MPa^{-1} (valor típico para compostos orgânicos). A bomba não foi desarejada e a quantidade de ácido nítrico formado em cada experiência foi determinada pelo método de Deward, descrito na literatura[5].

Os resultados experimentais são apresentados na tabela 4.6 e referem-se à reacção de combustão representada pela equação química seguinte:

$$C_{15}H_{12}OS\ (cr) + 19\ O_2\ (g) \rightleftharpoons 15\ CO_2\ (g) + 5\ H_2O\ (l) + H_2SO_4\ em\ 115\ H_2O\ (aq) \qquad (4.1)$$

A partir do valor médio de $\Delta_c u°$, calcularam-se os valores molares de $\Delta_c U°_m$ e $\Delta_c H°_m$ e respectivos intervalos de confiança conforme descrito em 3.5. O valor da incerteza associada aos valores de $\Delta_c U°_m$ e $\Delta_c H°_m$, foi calculada de acordo com a sugestão de Rossini[6], a partir dos seguintes desvios padrão da média:

(0,012%) - Medições relativas ao composto;

(0,011%) - Desvio das medições relativas à calibração do calorímetro;

(0,0074%) - Desvio atribuído ao valor certificado para ácido benzóico.

A entalpia molar de formação padrão do monotiodibenzoilmetano foi calculada com base na expressão seguinte:

$$\Delta_f H°_m\ (C_{15}H_{12}OS, cr) = 5\ \Delta_f H°_m\ (H_2O, l) + \Delta_f H°_m\ (H_2SO_4, em\ 115\ H_2O) + 15\ \Delta_f H°_m\ (CO_2, g) - \Delta_c H°_m \qquad (4.2)$$

A incerteza associada a $\Delta_f H_m^\circ$ inclui a incerteza associada ao valor de $\Delta_c H_m^\circ$ e as contribuições resultantes das incertezas associadas aos parâmetros termodinâmicos auxiliares, a 298,15 K, usados no cálculo[7]:

$$\Delta_f H_m^\circ \ (H_2O, l) = -285,83 \pm 0,04 \ kJ \cdot mol^{-1} \ [8]$$

$$\Delta_f H_m^\circ \ (CO_2, g) = -393,51 \pm 0,13 \ kJ \cdot mol^{-1} \ [8]$$

$$\Delta_f H_m^\circ \ (H_2SO_4, em\ 115\ H_2O) = -887,84 \pm 0,40 \ kJ \cdot mol^{-1} \ [8]$$

Tabela 4.1 - Resumo de resultados obtidos a 298,15 K (p° = 0,1 MPa) para o monotiodibenzoilmetano

Parâmetro	Resultado
$\Delta_c u^\circ$ / $J \cdot g^{-1}$	- 34136,2 ± 4,1
$\Delta_c U_m^\circ$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	- 8203,7 ± 2,0 [(a)]
$\Delta_c H_m^\circ$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	- 8213,6 ± 2,0 [(a)]
$\Delta_f H_m^\circ$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	- 6,0 ± 2,8

(a) - Desvio padrão da média, incluíndo os erros relativos à calibração do calorímetro e ao valor certificado de $\Delta_c u^\circ$ de AB.

4.3 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DA TENOILTRIFLUOROACETONA E DA MONOTIOTENOILTRIFLUOROACETONA

As entalpias de formação padrão da tenoiltrifluoroacetona e do correspondente derivado tiolado foram determinadas por calorimetria de combustão em bomba rotativa, usando o sistema calorimétrico do Departamento de Química da Universidade de Manchester.

A solução aquosa final, resultante da combustão destes compostos, é uma mistura de ácido sulfúrico e ácido fluorídrico, para a qual a maior parte dos parâmetros termodinâmicos não são conhecidos. Desta forma só é possível derivar os valores das entalpias de formação padrão, por calorimetria de combustão, se se efectuarem experiências "*de comparação*" planeadas de forma a minimizar os erros resultantes das correcções para o estado padrão do estado final da bomba.

Neste trabalho a estratégia adoptada para solucionar o problema baseou-se em efectuar experiências de combustão usando amostras padrão de ácido benzóico e tiantreno, em diferentes proporções, de forma a assegurar que as composições químicas dos estados finais, resultantes quer da reacções de combustão do composto quer nas experiências de comparação, fossem tão próximas quanto possível. Desta forma não houve necessidade de efectuar as correcções do estado final para o estado padrão, com excepção de uma pequenas correcções resultantes do facto de as quantidades de gás nos estados finais serem ligeiramente diferentes.

O procedimento experimental pode traduzir-se em termos do diagrama geral, apresentado na figura 4.1, para um processo isotérmico. Facilmente se conclui que o valor de $\Delta_r u^\circ$, se refere às seguintes reacções hipotéticas, envolvendo respectivamente a tenoiltrifluoroacetona e a monotiotenoiltrifluoroacetona,

Tenoiltrifluoroacetona

$$C_8H_5O_2SF_3\ (cr) + 13/7\ H_2O\ (l) \longrightarrow 1/2\ C_{12}H_8S_2\ (cr) + 2/7\ C_7H_6O_2\ (cr) + \\ + 23/14\ O_2\ (g) + 3\ HF\ \textit{em}\ 40{,}4\ H_2O\ (aq) \qquad (4.3)$$

Monotiotenoiltrifluoroacetona

$$C_8H_5OS_2F_3\,(cr) + 4/7\ C_7H_6O_2\,(cr) + 9/7\ H_2O\,(l) \longrightarrow C_{12}H_8S_2\,(cr) + 12/7\ O_2\,(g) + \\ + 3\ HF\ em\ 43{,}4\ H_2O\,(aq) \qquad (4.4)$$

As entalpias molares de formação padrão para estes compostos são, pois, obtidas a partir dos valores de $\Delta_r u^\circ$.

As correcções para o estado padrão foram calculadas para o estado inicial usando o procedimento proposto por Hubbard e colaboradores[9] e por Good e Scott[10]: o único termo tido em conta para estado final foi o relativo à compressão da fase gasosa. Os valores das capacidades caloríficas do conteúdo da bomba para o estado final, ε_f, foram considerados como sendo os valores das capacidades caloríficas de soluções de ácido fluorídrico; no entanto, uma vez que as experiências foram efectuadas de forma a que a temperatura final fosse muito próxima de 298,15 K o erro daí resultante para o cálculo de $\Delta U_{(PBI)}$ torna-se desprezível. A energia de diluição do ácido nítrico até 0,1 mol·dm^{-3} foi calculada assumindo que a diluição era feita em água pura; tendo em conta que as concentrações de ácido nítrico, nas experiências com o composto e nas experiências de comparação são muito próximas, o erro daí resultante é muito baixo.

Tabela 4.2 - Composições (molares) experimentais médias, para o estado final.

	Httfa		HttfaS	
	composto	comparação	composto	comparação
n (CO_2)	0,0360 ± 0,0001	0,0362 ± 0,0001	0,0505 ± 0,0001	0,0503 ± 0,0001
n (H_2O)	0,5535 ± 0,0005	0,5541 ± 0,0015	0,5565 + 0,0008	0,5551 ± 0,0015
n (H_2SO_4)	0,0045 ± 0,001	0,0045 ± 0,001	0,0084 ± 0,001	0,0084 ± 0,001
n (HF)	0,0135 ± 0,001	0,0135 ± 0,001	0,0125 ± 0,001	0,0125 ± 0,001

Os intervalos apresentados correspondem ao desvio padrão da série de resultados

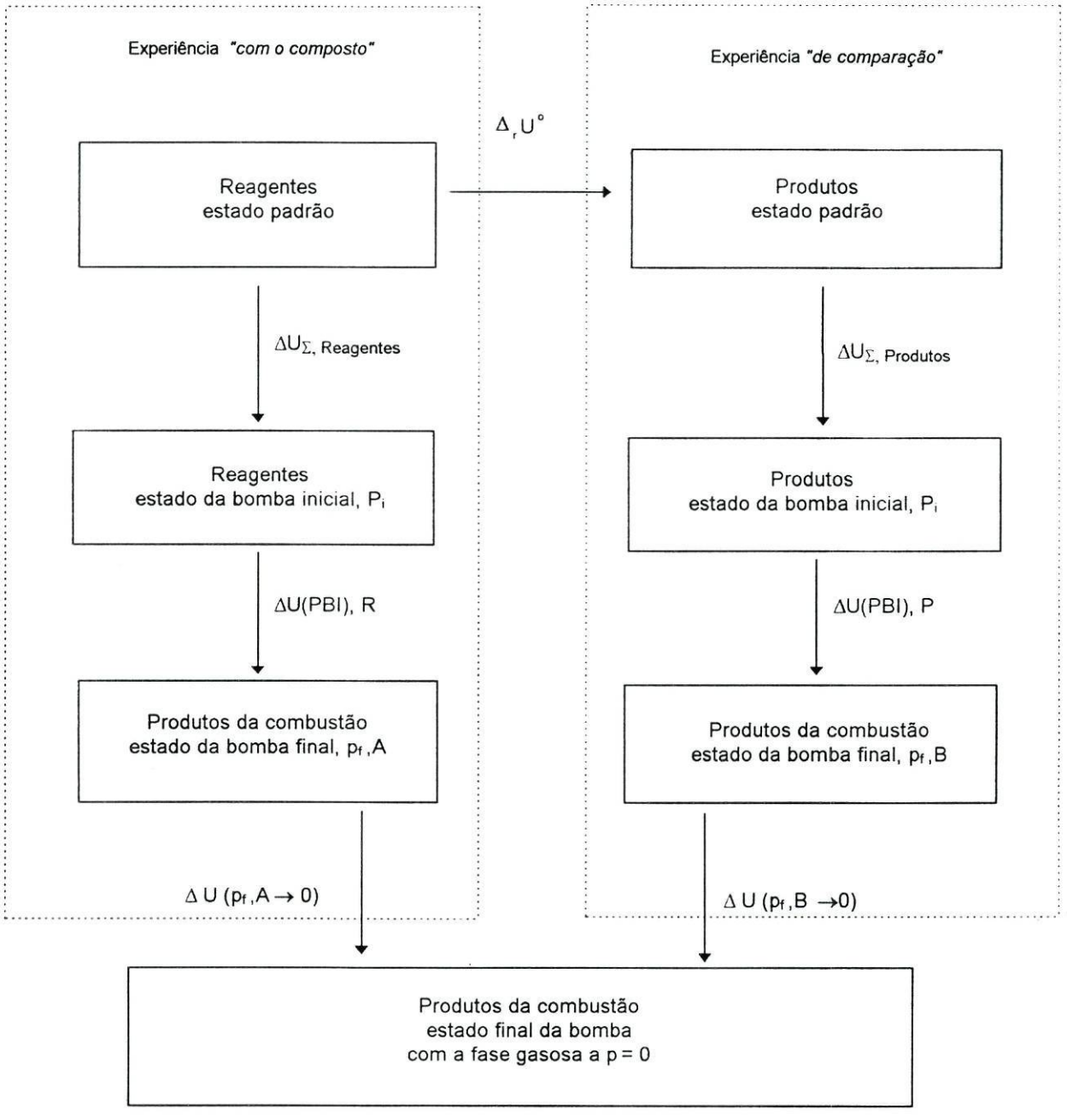


Figura 4.1 - Diagrama geral do processo isotérmico usado como base para o estudo da tenoiltrifluoroacetona e a monotiotenoiltrifluoroacetona

Na tabelas 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10, são apresentados os resultados obtidos para as experiências com os compostos e respectivas *experiências de comparação,* em que os termos apresentados têm o significado habitual[5]: $\Delta m(H_2O)$ é a diferença entre a massa de água no calorímetro e o valor de referência tomado como base nas experiências de calibração (4063,3 g).

O valor de $\Delta U(AB, corr)$ é a correcção introduzida, em cada experiência devido ao facto da massa de ácido benzóico usada em cada experiência não ser exactamente a prevista pelas proporções estequiométricas, da reacção em estudo. Esta correcção foi calculada usando o valor da energia específica de combustão do ácido benzóico nas condições de bomba com 10,00 cm^3 de água na bomba: 26435 $J \cdot g^{-1}$. Assim, para o caso das experiências de comparação relativas à tenoiltrifluoroacetona usou-se a seguinte expressão:

$$\Delta U\ (AB, Corr) = \{\ m(AB) - m(tiantreno) \times K_{AB}\ \} \times 26435 \qquad (4.5)$$

$$K_{AB} = 4 / 7\ .\ MM\ (ácido\ benzóico)\ /\ MM\ (tiantreno) = 0{,}322606 \qquad (4.6)$$

e, para o caso do monotiotenoiltrifluoroacetona :

$$\Delta U\ (AB, Corr) = \{\ m(AB) - m(HttfaS) \times K_{AB}\ \} \times 26435 \qquad (4.7)$$

$$K_{AB} = 4 / 7\ .\ MM\ (ácido\ benzóico)\ /\ MM\ (HttfaS) = 0{,}29292 \qquad (4.8)$$

ΔU_Σ^* é a correcção para o estado padrão, do estado inicial da bomba conjuntamente com o valor resultante da descompressão da fase gasosa no estado final da bomba:

$$\Delta U_\Sigma^* = \Delta U_{\Sigma,\ inicial} + \Delta\ U\ (\ p_{final} \rightarrow 0\ ) \qquad (4.9)$$

O valor designado por $\Delta_c u^*$ não é um valor padrão; no entanto, o valor resultante da diferença entre os valores de $\Delta_c u^*$, obtidos nas *experiências com o composto* em estudo e nas *experiências de comparação*, é um valor padrão e corresponde ao valor da energia da reacção hipotética apresentada anteriormente para cada um dos compostos em estudo.

Tabela 4.3 - Valores individuais para cada uma das experiências para ($-\Delta_c u^* / J \cdot g^{-1}$)

	Httfa		HttfaS	
Experiência	composto	comparação	composto	comparação
1	18228,19	41978,69	28164,77	33469,24
2	18242,61	41963,47	28180,73	33454,45
3	18241,30	41981,00	28166,26	33463,30
4	18216,22	41969,72	28176,07	33473,97
5	18214,21	41984,18	28178,93	33469,19
6	18201,24	41974,34	28169,04	33457,55
$-<\Delta_c u^*> / J \cdot g^{-1}$	18223,98 ± 6,67	41975,23 ± 3,13	28172,63 ± 2,78	33464,62 ± 3,08

Assim, no estudo da tenoiltrifluoroacetona (Httfa) o valor de $\Delta_r U_m^\circ$ foi calculado pela expressão:

$$\Delta_r U_m^\circ = \{ \Delta_c u^* (\text{Httfa}) - 1/2 \, . \, \Delta_c u^* (\text{tiantreno}) \} \, . \, MM (\text{Httfa}) \qquad (4.10)$$

e para o estudo da monotiotenoiltrifluoroacetona:

$$\Delta_r U_m^\circ = \{ \Delta_c u^* (\text{HttfaS}) - \Delta_c u^* (\text{tiantreno}) \} \, . \, MM (\text{HttfaS}) \qquad (4.11)$$

Os valores de $\Delta_r H_m^\circ$, em cada uma das reacções, foram calculados pela expressão geral:

$$\Delta_r H_m^\circ = \Delta_r U_m^\circ + \Delta_r n\, RT \qquad (4.12)$$

em $\Delta_r n$ é a variação do número de moles de espécies gasosas em cada uma das reacções hipotéticas apresentadas ($\Delta_r n$ = 23/4 mol para a reacção referente a tenoiltrifluoroacetona e $\Delta_r n$ = 12/7 mol para a reacção referente a monotiotenoiltrifluoroacetona).

O cálculo das entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, da tenoiltrifluoroacetona e monotiotenoiltrifluoroacetona, $\Delta_f H_m^\circ$, a partir da entalpia padrão de reacção de cada uma das reacções 4.3 e 4.4, $\Delta_r H_m^\circ$, foi efectuado com base nos valores existentes na literatura, para as entalpias molares de formação padrão das espécies que tomam parte nas referidas reacções (tabela 4.4).

Tabela 4.4 - Parâmetros termodinâmicos auxiliares usados no cálculo das entalpias molares de formação padrão, a 298,15 K.

Espécie	$\Delta_f H_m^\circ$ / kJ·mol^{-1}	Referência
H_2O (l)	- 285,830 ± 0,042	(8)
$C_7H_6O_2$ (cr)	- 385,11 ± 0,99	(2)
$C_{12}H_8S_2$ (cr)	185,1 ± 2,5	(11)
HF *em* 43,4 H_2O (l)	- 322,28 + 0,65	(8)
HF *em* 40,4 H_2O (l)	- 322,27 ± 0,65	(8)

Para a tenoiltrifluoroacetona:

$$\Delta_f H_m^\circ (C_8H_5O_2SF_3, cr) = \Delta_r H_m^\circ + 13/7\ \Delta_f H_m^\circ (H_2O, l) - 1/2\ \Delta_f H_m^\circ (C_{12}H_8S_2, cr) -$$

$$- 2/7\ \Delta_f H_m^\circ (C_7H_6O_2, cr) - 3\ \Delta_f H_m^\circ (HF\ em\ 40{,}4\ H_2O, aq) \qquad (4.13)$$

e para a monotiotenoiltrifluoroacetona:

$$\Delta_f H_m^\circ (C_8H_5OS_2F_3, cr) = \Delta_r H_m^\circ + 9/7\ \Delta_f H_m^\circ (H_2O, l) + 4/7\ \Delta_f H_m^\circ (C_7H_6O_2, cr) -$$

$$- \Delta_f H_m^\circ (C_{12}H_8S_2, cr) - 3\ \Delta_f H_m^\circ (HF\ em\ 43{,}4\ H_2O, aq) \qquad (4.14)$$

de onde resultam os valores resumidos na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Valores calculados a 298,15 K (p°=0,1 MPa)

	Httfa	HttfaS
	Valores em kJ·mol^{-1}	
$\Delta_c u_m^*$ (Composto)	- 4049,0 ± 3,0	- 6711,9 ±1,5
$\Delta_c u_m^*$ (Comparação)	- 9079,9 ± 1,7	- 7238,9 ± 1,6
$\Delta_r U_m^\circ$	+ 491,0 ± 3,4	+ 527,0 ± 2,2
$\Delta_r H_m^\circ$	+ 495,1 ± 3,4	+ 531,2 ± 2,2
$\Delta_f H_m^\circ$	- 948,6 ± 4,1	- 725,4 ± 3,9

Tabela 4.6 - Energia de combustão do monotiodibenzoilmetano (HdbmS) em bomba rotativa : 20,00 cm^3 de H_2O, no início da combustão

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6	7
m (HdbmS) / g	0,82370	0,96849	0,76233	0,79029	0,81099	1,01836	0,93897
m´ (algodão) / g	0,00290	0,00267	0,00286	0,00296	0,00294	0,00329	0,00271
ΔT_{ad} / K	0,86702	1,01927	0,80255	0,83242	0,85347	1,7455	0,98829
ε_i / $J \cdot K^{-1}$	92,2	92,4	92,2	92,2	92,2	92,5	92,4
ε_f / $J \cdot K^{-1}$	92,1	92,5	92,0	92,0	92,0	92,6	92,4
Δm (H_2O) / g	1,3	0,5	0,6	2,9	3,1	- 19,0	3,2
- ΔU (PBI) / J	28249,9	33207,5	26147,0	27128,2	27814,9	34920,9	32309,35
- ΔU (carbono) / J	9,9	16,5	9,9	0	9,9	9,9	0
- ΔU (HNO_3) / J	24,8	24,8	30,6	29,6	29,6	29,6	18,3
ΔU (ignição) / J	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
- ΔU_Σ / J	72,5	83,5	67,7	69,9	71,5	87,3	81,4
- ΔU (algodão) / J	47,1	43,4	46,4	48,1	47,7	53,4	44,0
- $\Delta_c u^o$ (HdbmS) / $J \cdot g^{-1}$	34131,9	34147,2	34120,4	34139,0	34125,1	34141,2	34148,5

$\langle \Delta_c u^o \rangle$ / $J \cdot g^{-1}$ = - 34136,2 ± 4,1 (0,012%)

Tabela 4.7 - Experiências de combustão para a tenoiltrifluoroacetona (Httfa) em bomba rotativa: 10,00 cm^3 de H_2O, no início da combustão

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6
m (Httfa) / g	0,999237	0,998193	0,997309	0,998014	0,988218	0,997112
m´ (algodão) / g	0,002944	0,003113	0,002935	0,002956	0,003076	0,003042
ΔT_{ad} / K	0,88341	0,88382	0,88282	0,88216	0,87342	0,88075
ε_i / $J \cdot K^{-1}$	53,35	53,35	53,35	53,35	53,35	53,35
ε_f / $J \cdot K^{-1}$	53,48	53,48	53,48	53,48	53,48	53,48
Δm (H_2O) / g	- 7,2	- 7,3	- 7,6	- 5,3	- 6,0	- 6,0
- ΔU (PBI) / J	18298,61	18306,64	18284,87	18279,89	18096,11	18248,02
- ΔU (HNO_3) / J	14,01	23,92	22,49	29,33	24,04	27,44
ΔU (ignição) / J	1,09	1,09	1,10	1,09	1,08	1,09
- ΔU_Σ* / J	22,51	22,51	22,51	22,51	22,51	22,51
- ΔU (algodão) / J	47,81	50,56	47,66	48,01	49,95	49,40
- $\Delta_c u$* (Httfa) / $J \cdot g^{-1}$	18228,19	18242,61	18241,30	18216,22	18214,21	18201,24

$\langle \Delta_c u^* \rangle$ / $J \cdot g^{-1}$ = - 18224,0 ± 6,7 (0,037%)

Tabela 4.8 - Experiências de comparação para a tenoiltrifluoroacetona (Httfa) em bomba rotativa: 10,00 cm^3 de HF(aq.) 1,350 $mol \cdot dm^{-3}$ no início da combustão

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6
m (tiantreno) / g	0,487943	0,489352	0,488501	0,489933	0,487999	0,488103
m´ (ácido bènzóico) / g	0,158228	0,156321	0,156120	0,158060	0,158452	0,152441
m´ ´(algodão) / g	0,002839	0,003174	0,003171	0,002912	0,003009	0,003007
ΔT_{ad} / K	0,99392	0,99408	0,99343	0,99679	0,99491	0,98745
ε_i / $J \cdot K^{-1}$	52,85	52,85	52,85	52,85	52,85	52,85
ε_f / $J \cdot K^{-1}$	53,35	53,35	53,35	53,35	53,35	53,35
Δm (H_2O) / g	- 3,9	- 4,8	- 8,8	- 4,4	- 5,9	- 7,5
- ΔU (PBI) / J	20601,11	20600,67	20570,57	20658,47	20613,16	20452,23
- ΔU (HNO_3) / J	31,08	35,92	31,08	29,53	29,89	29,23
ΔU (ignição) / J	1,10	1,09	1,09	1,11	1,09	1,10
- ΔU (AB corr) / J	21,54	- 40,89	- 38,95	0,12	26,98	- 132,81
- ΔU_{Σ}* / J	19,18	19,18	19,18	19,18	19,18	19,18
- ΔU (algodão) / J	46,10	51,55	51,50	47,29	48,87	48,83
- $\Delta_c u$*(cpt) / $J \cdot g^{-1}$ (tiantreno)**	41978,69	41963,47	41981,00	41969,72	41984,18	41974,34

** Resultados apresentados com base na massa de tiantreno em gramas

$\langle \Delta_c u^* \rangle$ / $J \cdot g^{-1}$ = - 41975,2 ± 3,1 (0,0074%)

Tabela 4.9 - Experiências para a monotiotenoiltrifluoroacetona (HttfaS) em bomba rotativa: 10,00 cm^3 de H_2O, no início da combustão

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6
ma (HttfaS) / g	1,000823	0,999609	0,998328	0,998721	0,996272	0,999474
m´ (ácido benzóico) / g	0,293410	0,293248	0,293817	0,291923	0,293484	0,291036
m´ ´(algodão) / g	0,002927	0,002914	0,003117	0,003146	0,002666	0,002998
ΔT_{ad} / K	1,36670	1,36547	1,36515	1,36323	1,36219	1,36257
ε_i / $J \cdot K^{-1}$	53,69	53,69	53,69	53,69	53,69	53,69
ε_f / $J \cdot K^{-1}$	54,48	54,48	54,48	54,48	54,48	54,48
Δm (H_2O) / g	- 8,6	- 6,9	- 9,0	- 8,1	- 6,8	- 8,4
- ΔU (PBI) / J	28302,10	28286,68	28269,14	28233,40	28219,91	28218,00
- ΔU (HNO_3) / J	35,08	34,67	37,74	33,77	34,00	35,86
ΔU (ignição) / J	0,82	0,99	1,04	0,96	1,09	1,10
- ΔU (carbono) / J	0	1,67	0	0	0	0
- ΔU (AB corr) / J	7,48	12,59	37,55	- 15,55	44,67	- 44,83
- ΔU_{Σ}* / J	24,06	24,06	24,06	24,06	24,06	24,06
- ΔU (algodão) / J	47,53	47,32	50,62	51,09	43,30	48,69
- $\Delta_c u$*(cpt) / $J \cdot g^{-1}$ (HttfaS)**	28164,77	28180,73	28166,26	28176,07	28178,93	28169,04

** Resultados apresentados com base na massa de HttfaS em gramas

$\langle \Delta_c u^o \rangle$ / $J \cdot g^{-1}$ = - 28172,6 ± 2,8 (0,0099%)

Tabela 4.10 - Experiências de comparação para a monotiotenoiltrifluoroacetona (HttfaS) em bomba rotativa: 10,00 cm^3 de HF(aq), 1,259 $mol \cdot dm^{-3}$ no início da combustão

EXPERIÊNCIA Nº	1	2	3	4	5	6
m (tiantreno) / g	0,905525	0,906521	0,904341	0,898178	0,907136	0,906159
m´ (algodão) / g	0,003050	0,002959	0,002995	0,003030	0,002869	0,003111
ΔT_{ad} / K	1,46800	1,46884	1,46660	1,45575	1,47032	1,46923
ε_i / $J \cdot K^{-1}$	53,02	53,02	53,02	53,02	53,02	53,02
ε_f / $J \cdot K^{-1}$	53,88	53,88	53,88	53,88	53,88	53,88
Δm (H_2O) / g	- 7,2	- 6,2	- 8,4	- 5,3	- 5,4	- 7,4
- ΔU (PBI) / J	30407,89	30431,26	30371,01	30165,56	30466,98	30432,16
- ΔU (HNO_3) / J	30,43	35,35	39,44	30,07	38,61	43,08
ΔU (ignição) / J	1,09	1,02	1,09	1,09	1,10	1,09
- ΔU_Σ* / J	20,70	20,70	20,70	20,70	20,70	20,70
- ΔU (algodão) / J	49,53	48,05	48,64	49,21	46,59	50,52
- $\Delta_c u$* (tiantreno) / $J \cdot g^{-1}$	33469,24	33454,45	33463,30	33473,97	33469,19	33457,55

$\langle \Delta_c u^o \rangle$ / $J \cdot g^{-1}$ = - 33464,6 ± 3,1 (0,0093%)

BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 4)

1 - J. D. Cox, H. A. Gundry e A. J. Head, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 653 (1964).

2 - Certificate "NBS SRM 39 I", National Bureau of Standards, Gaithersburg, U.S.A, (1985).

3 - M. A. V. Ribeiro da Silva, A. M. V. Reis e G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **19**, 837 (1987).

4 - W. N. Hubbard, D. W. Scott e G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 152 (1954).

5 - A. I. Vogel, "*A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis*", Longmans, Green and Co., London (1948).

6 - F. D. Rossini e W. E. Deming, *J. Wash. Acad. Sci.*, **29**, 416 (1939).

7 - G. Olofsson "*Assignment of Uncertainties*" em S. Sunner, M. Mansson, Editores, "*Experimental Chemical Thermodynamics Vol 1: Combustion Calorimetry*", Pergamon Press Oxford (1979).

8 - "The NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, Supplement nº 2 (1982).

9 - W. N. Hubbard, D. W. Scott e G. Waddington, "*Standard States and Corrections for Combustions in a Bomb at Constant Volume*", em F. D. Rossini, Editor "*Experimental Thermochemistry*", Vol 1, Interscience, New York (1956).

10 - W. D. Good e D. W. Scott, "*Experimental Thermochemistry*", H. A. Skinner, Editor, Vol 2, Chap.2, Interscience, New York (1962).

11 - Certificate "NBS SRM 1656", National Bureau of Standards, Gaithersburg, U.S.A., (1985).

CAPÍTULO 5

CALORÍMETRIA DE SOLUÇÃO-REACÇÃO

5.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

A calorimetria de solução-reacção de alta precisão tem sido a técnica mais usada na determinação de entalpias de formação de complexos metálicos[1 - 16], uma vez que um grande número destes compostos reage em solução e à temperatura ambiente, com outras espécies químicas, de uma forma rápida e segundo processos estequiométricos bem definidos. Assim, dependendo dos compostos a estudar, é frequente usarem-se reacções de hidrólise[7], hidrólise oxidativa[17 - 20], halogenação[21], etc., o que, muitas vezes, tem levado ao desenvolvimento experimental de alguns tipos de calorímetros de solução-reacção, específicos para o estudo de alguns desses tipos de reacções.

As determinações experimentais de entalpias de dissolução-reacção, efectuadas no âmbito desta dissertação, foram realizadas em dois sistemas calorimétricos distintos, que serão denominados "Calorímetro A" e "Calorímetro B".

O "Calorímetro A" é um calorímetro do tipo isoperibol, montado e testado neste laboratório conforme se encontra descrito na literatura[1]. O "Calorímetro B" é igualmente um calorímetro do tipo isoperibol, de funcionamento básico idêntico ao anterior, desenhado, construído e testado no âmbito deste trabalho, correspondendo as diferenças a melhoramentos que se consideraram necessários para uma melhor operacionalidade do sistema.

Nos pontos seguintes é feita a descrição dos dois sistemas calorimétricos. A descrição dos vasos é feita independentemente, mas a descrição do banho isotérmico, dos circuitos eléctricos, do sistema de medição e de controlo de temperatura e outros periféricos, é feita em conjunto, já que na maior parte dos casos, a instrumentação é partilhada pelos dois sistemas.

5.2 - DESCRIÇÃO DO VASO REACCIONAL DO "CALORIMETRO A"

O vaso reaccional (figura 5.1), descrito pormenorizadamente na literatura[22] consiste essencialmente num vaso Dewar (A), de vidro transparente com uma capacidade de 150 cm^3, no topo do qual se encontram fixas duas argolas em acrílico (M), e uma tampa (B), em

latão, na qual estão inseridos os seguintes acessórios de vidro: um quebra ampolas (C), um suporte de ampolas (D), um agitador de pás em vidro (E), e dois tubos de vidro (F) e (G), para alojarem, respectivamente, o sensor de temperatura do termómetro de quartzo e uma resistência para aquecimento e calibração do calorímetro. A tampa em latão é apertada e ajustada ao vaso Dewar, a partir de seis parafusos ligados às argolas de acrílico. A vedação do vaso é assegurada por dois "O-ring" em neopreno (J).

O movimento de rotação do agitador, no interior do vaso, é transmitido por um cabo de aço flexível, ligado a um sistema composto por um moto-redutor e motor síncrono, da marca SPN, modelo L42, cuja velocidade de rotação é regulável de 100 a 480 r.p.m., nos dois sentidos de rotação.

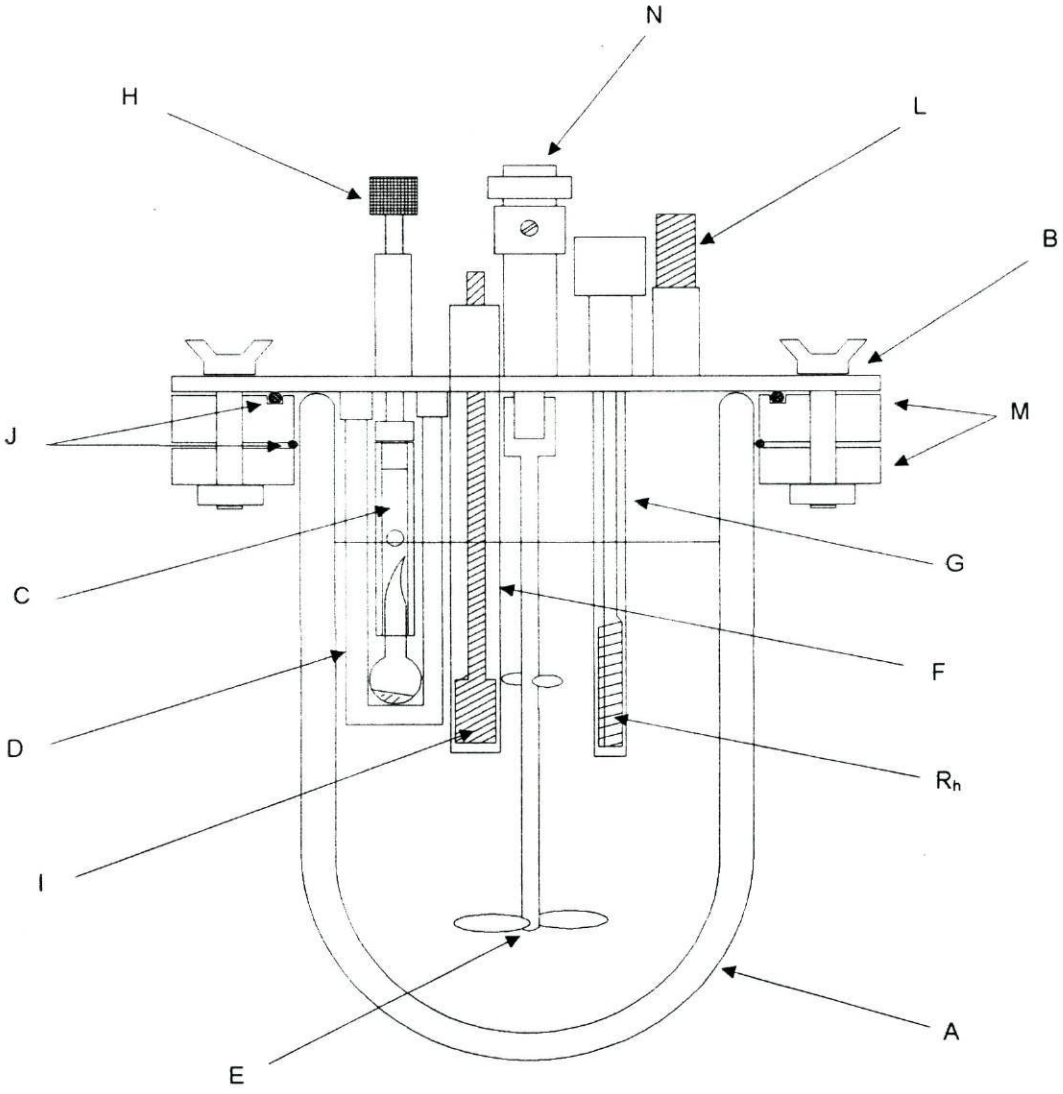
A temperatura no interior do calorímetro é medida com um termómetro de quartzo da marca Hewlett-Packard, modelo 2804A. A sonda do termómetro, modelo HP18111A (I), é introduzida no tubo de vidro (F), cuja extremidade está posicionada a meia altura da solução reaccional (120 cm^3). A sonda encontra-se imersa em óleo de silicone de forma a melhorar o condução térmica.

A resistência interna do calorímetro (R_h), com um valor de 49,69 ± 0.01 Ω (a 25,0 °C), é constituída por um fio de manganina e encontra-se, tal como a sonda do termómetro de quartzo, mergulhada em óleo de silicone.

A tampa tem ainda um tubo em latão (L), que é usado para arrefecimento e desarejamento do sistema, por passagem de uma pequena corrente de azoto gasoso.

5.3 - DESCRIÇÃO DO VASO REACCIONAL DO "CALORIMETRO B"

O vaso reaccional do "Calorímetro B" é apresentado esquematicamente nas figuras 5.2 e 5.3, tendo sido desenhado, construído e testado no decorrer deste trabalho. Tem um funcionamento idêntico ao "Calorímetro A" e é constituído essencialmente por um vaso Dewar (A), de vidro transparente com uma capacidade de 150 cm^3, que é fixado a um corpo principal (B), dispondo de um sistema de quebra ampolas amovível (C).



A - Vaso Dewar

B - Tampa em latão

C - Quebra ampolas

D - Suporte de ampolas

E - Agitador

F - Tubo para conter a sonda de temperatura

G - Tubo para conter a resistência (R_h)

H - Veio do quebra ampolas

I - Sonda de temperatura

J - Vedantes em neopreno

L - Tubo de gases

M - Argolas em acrílico

N - Veio do agitador

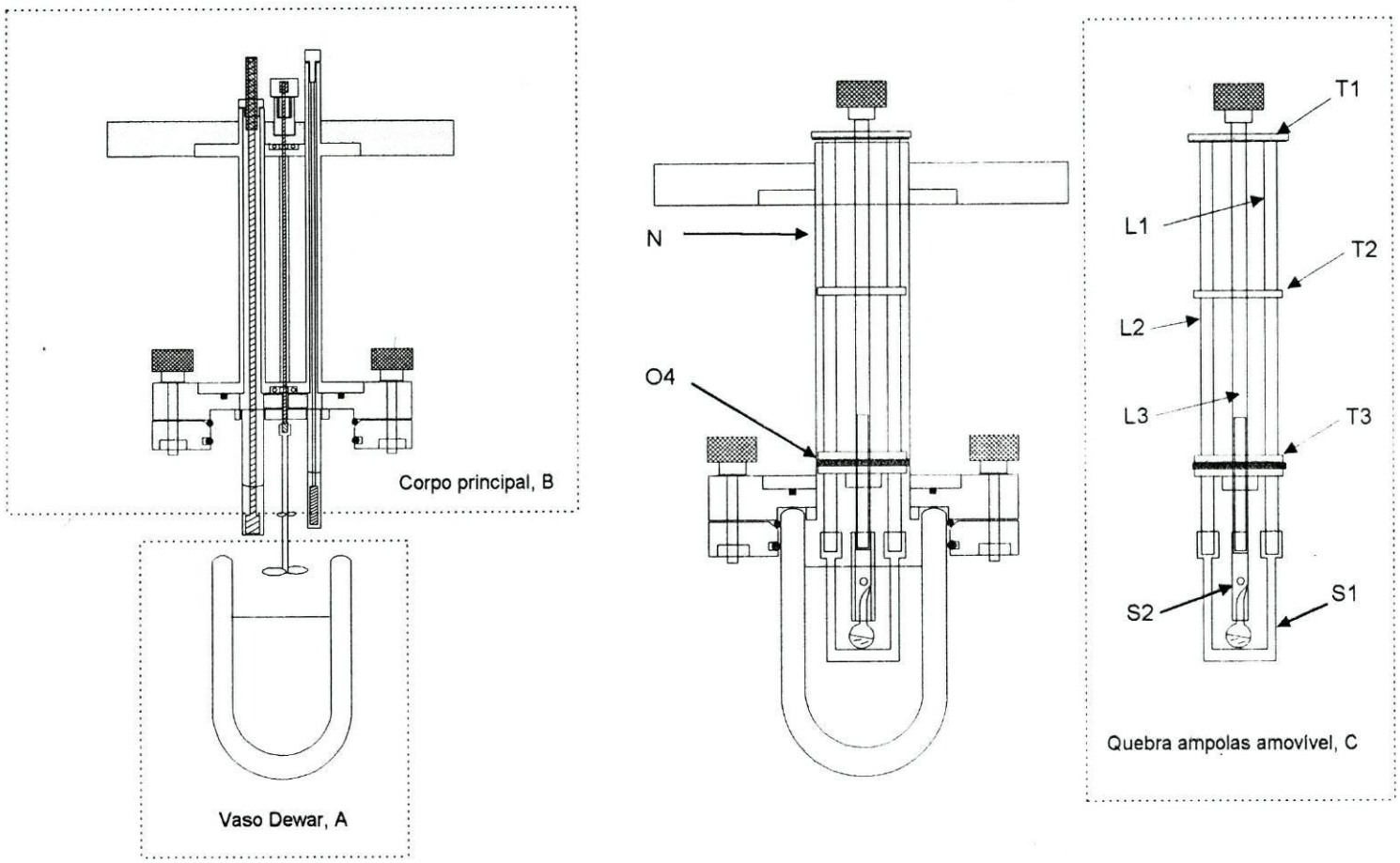
R_h - Resistência de aquecimento

Figura 5.1 - Esquema do vaso calorimétrico , "Calorímetro A"

Assim, o corpo principal (B), é constituído por:

- Um corpo metálico central (M) (ver figura 5.3), que é composto por dois discos metálicos, um inferior e outro superior, ligados entre si pelo tubo (E1) que contém o sensor de temperatura (G), pelo tubo (N) do sistema de quebra ampolas amovível, pelo tubo (F1), por onde passam os contactos da resistência de aquecimento e pelo tubo (V1), que envolve o veio do agitador do vaso calorimétrico. Existe ainda um outro tubo que atravessa os dois discos metálicos que permite a entrada e saída de gases.
- Um disco em acrílico (K1), que funciona como suporte, está aparafusado à parte superior do corpo metálico central (M);
- Um disco em acrílico (K2), que separa a parte inferior do corpo metálico central (M), do disco metálico (D), que suporta os tubos dentro do vaso. A vedação é garantida pelas argola em neopreno (O1);
- Uma argola em acrílico (K3), que permite a fixação do vaso Dewar (A), e que é apertada ao disco (K2), por quatro parafusos (P). A vedação e ajuste do sistema (vaso Dewar, disco (K2) e argola (K3)) é garantida pelas argolas em neopreno (O2) e (O3);
- Um disco metálico (D), que suporta os tubos em vidro (E) e (F), onde se alojam, respectivamente, o sensor de temperatura (G), e a resistência de aquecimento (R_h);
- Um veio do agitador (V) do vaso calorimétrico, que é suportado por dois rolamentos (R1) e (R2), colocados respectivamente na parte superior e inferior do corpo metálico central (M). O agitador em vidro (H), encontra-se colado na parte inferior do veio (V), com Araldite.

O sistema de quebra ampolas amovível (C) (ver figura 5.2), é constituído por dois tubos de aço inox (L1) e (L2), fixos pelas patelas (T1), (T2) e (T3), aos quais está colado o suporte deampolas de vidro (S1). O veio do quebra ampolas (L3), em cuja extremidade inferior está colocado o tubo de vidro (S2), é roscado na patela (T3), de forma a permitir o movimento ascendente. Na patela (T3), existe um vedante (O4), que faz o ajuste do sistema ao canal (N), existente no corpo metálico central (M).



L1, L2 e L3 - Tubos em aço inox

N - Tubo do sistema de quebra ampolas

O4 - Vedante do quebra ampolas em neopreno

S1- Suporte do quebra ampolas

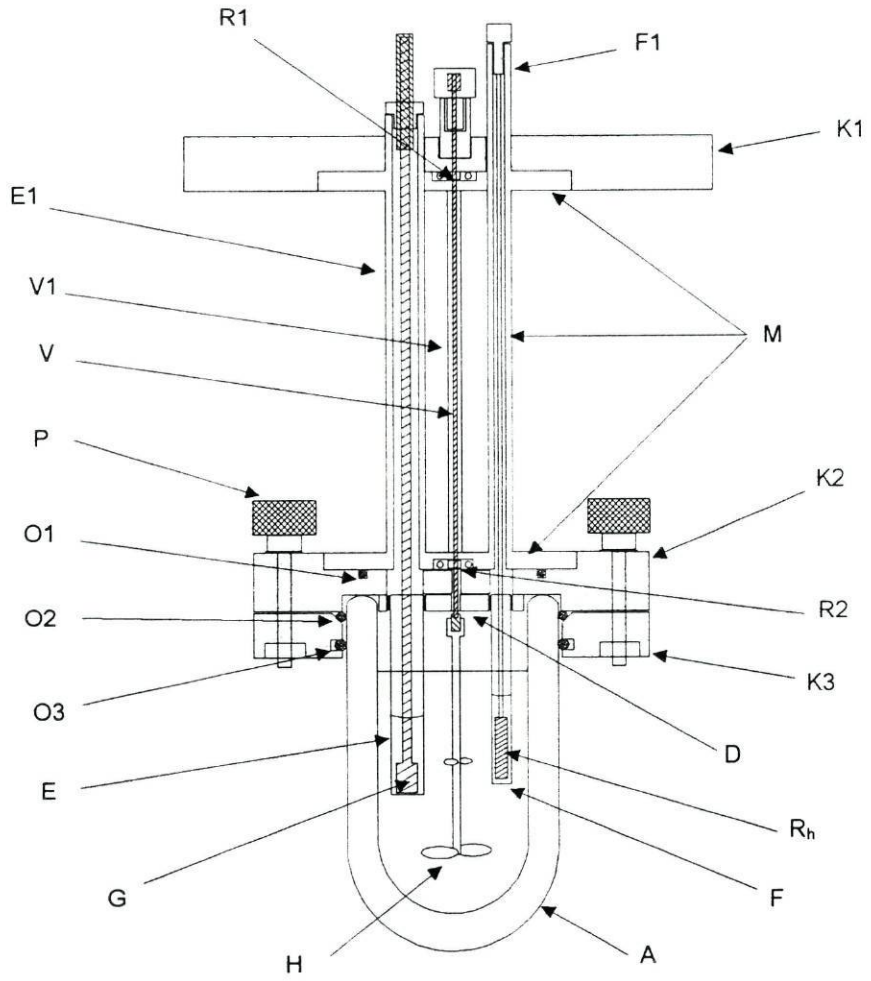
S2 - Quebra ampolas

T1 - Patela superior em aço inox

T2 - Patela intermédia em aço inox

T3 - Patela inferior em aço inox

Figura 5.2 - Diagrama geral do vaso calorimétrico e sistema de quebra ampolas amovível, "Calorímetro B".



A - Vaso Dewar

D - Disco Metálico

E - Tubo da sonda de temperatura

E1 - Tubo para passagem da sonda de temperatura

F - Tubo da resistência de aquecimento

F1 - Tubo de passagem dos contactos de Rh

G - Sonda de temperatura

H - Agitador

K1 - Disco superior em acrílico

K2 - Disco inferior em acrílico

K3 - Argola em acrílico

M - Corpo metálico central

O1 - Vedante superior

O2 - Vedante inferior

O3 - Vedante de fixação

P - Parafusos de Fixação

R1 e R2 - Rolamentos

R_h - Resistência de aquecimento

V - Veio do agitador

V1 - Tubo do veio do agitador

Figura 5.3 - Esquema do vaso calorimétrico , "Calorímetro B"

Os sistemas de rotação do agitador e de medição de temperatura no interior do calorímetro, são os mesmos usados para o "Calorímetro A" e já anteriormente descritos (ver 5.2, esta dissertação).

A resistência interna do calorímetro, R_h, com um valor de 40,81 ± 0.01 Ω (a 25,0 °C), é constituída por um fio de manganina e encontra-se, tal como o a sonda do termómetro de quartzo, mergulhada em óleo de silicone, para melhorar o contacto térmico.

O vaso tem ainda um tubo, que é usado para arrefecimento e desarejamento do sistema, por passagem de uma pequena corrente de azoto gasoso.

5.4 - DESCRIÇÃO DO SISTEMA CALORIMÉTRICO GERAL

No diagrama representado na figura 5.4 é apresentada uma descrição esquemática do sistema calorimétrico e periféricos usados para os dois vasos calorimétricos anteriormente descritos.

5.4.1 - MEDIÇÃO DE TEMPERATURA

A temperatura do calorímetro é medida por um termómetro de quartzo, da marca Hewlett-Packard (HP-2804 A), com uma um sensibilidade de $1x10^{-4}$ °C, em intervalos de tempo, controlados rigorosamente pelo termómetro, na ordem de 10,5 segundos. A aquisição de dados é feita automaticamente para um computador tipo IBM PC (*via* IEEE--488), no programa LABTERMO e visualizados em tempo real.

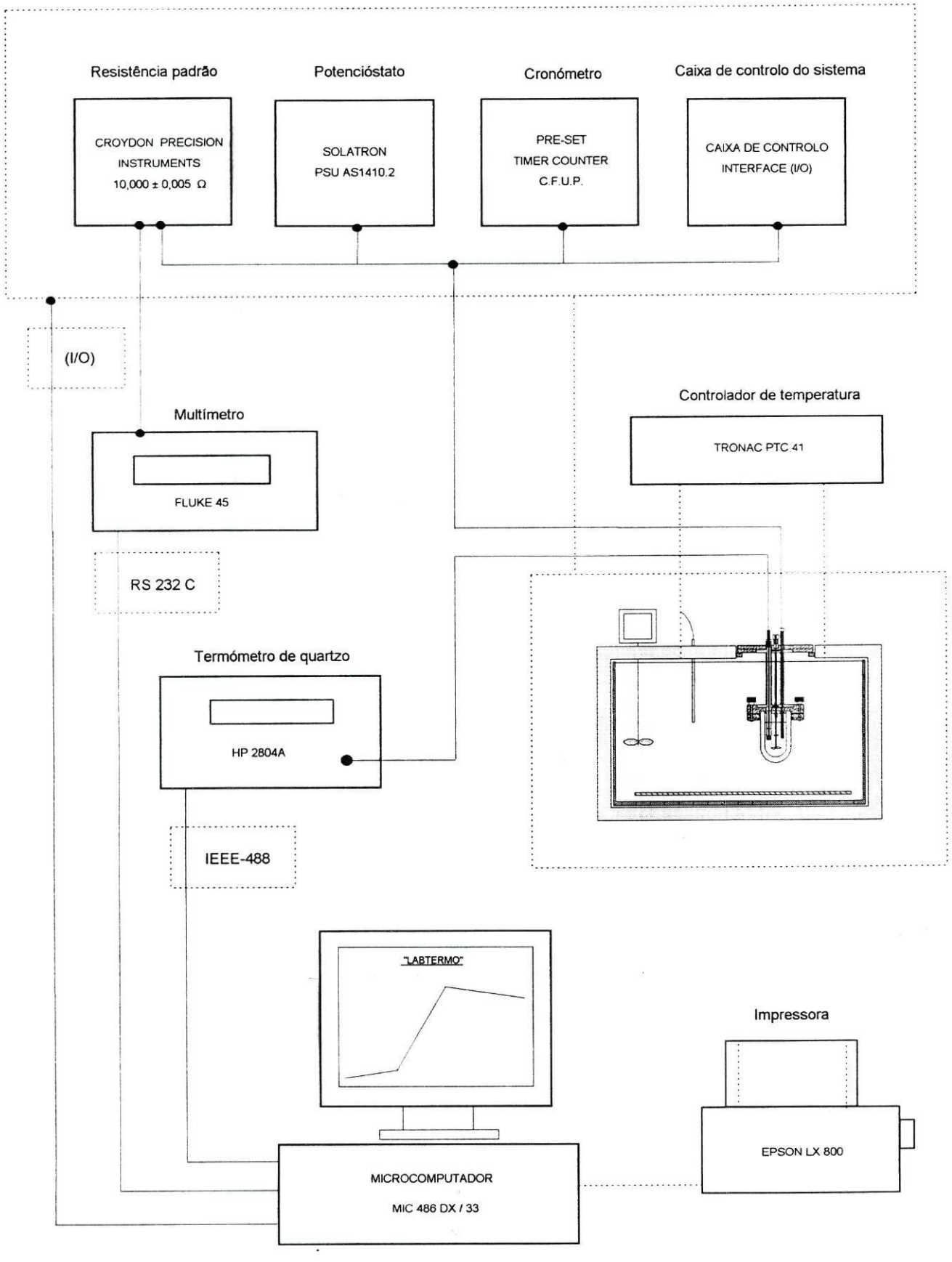


Figura 5.4 - Diagrama geral do sistema calorimétrico e periféricos

5.4.2 - UNIDADE DE CALIBRAÇÃO

A calibração do sistema calorimétrico é efectuada, por efeito de Joule, utilizando a resistência de aquecimento, R_h, existente no interior do vaso calorimétrico. Estas calibrações são feitas antes ou depois da experiência, num zona de temperatura idêntica à observada ou à prevista, para a experiência com o processo em estudo.

O circuito eléctrico de calibração, encontra-se esquematizado na figura 5.5. É constituído por: um potencióstato da marca Solatron (modelo PSU AS1410.2), uma resistência padrão da marca Croydon (com o valor de R_p=10,000 ± 0.005 Ω de 15 a 30 °C); uma resistência de dissipação (R_d =50 Ω), uma resistência interna do calorímetro (R_h=49,69 Ω para o vaso do Calorímetro A, e R_h=40,81 Ω para o vaso do Calorímetro B), um relé de duas vias, um cronómetro / temporizador (sensibilidade de 0,01 s) e um multímetro da marca Fluke (modelo 45, precisão de 4½ dígitos). A intensidade de corrente eléctrica, I (20 a 120 mA), que atravessa a resistência de calibração, é programada a partir da tensão aplicada ao circuito pelo potencióstato e é medida a partir da diferença de potencial nos terminais da resistência padrão (R_p), lida no multímetro (Fluke 45). O tempo de passagem, Δt, da corrente eléctrica nas experiências de calibração é medido por um cronómetro que é controlado em paralelo com o circuito eléctrico de calibração, pelo relé de duas vias.

A constante de calibração do calorímetro, ε, é calculada pela expressão:

$$\varepsilon = \frac{R_h \cdot I^2 . \Delta t}{\Delta T_{ad}} \qquad (5.1)$$

em que, ΔT_{ad}, é a variação de temperatura corrigida (ver Apêndices 1 e 2), calculada a partir dos registos de temperatura em função do tempo da experiência de calibração, pelo método das Áreas ou de Regnault-Pfaundler.

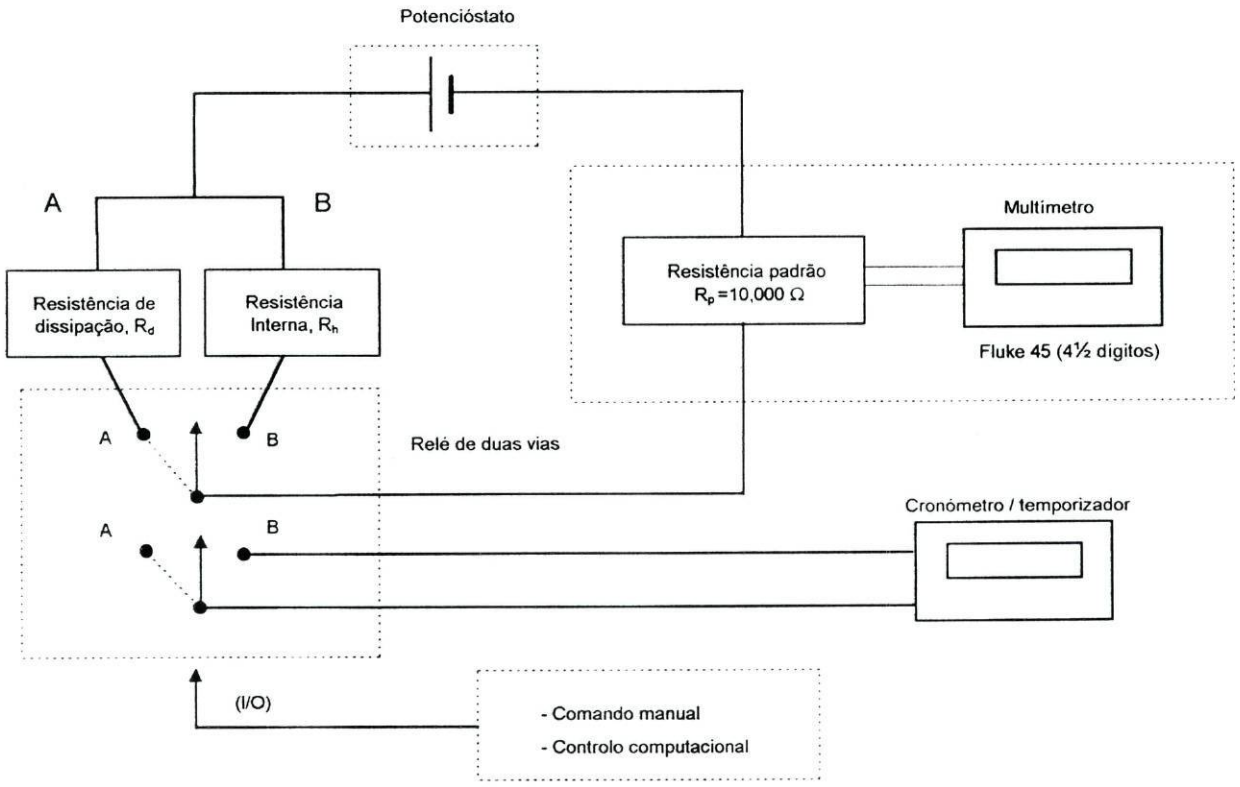


Figura 5.5 - Diagrama do circuito de calibração eléctrica e periféricos.

5.4.3 - CONTROLO DO SISTEMA E AQUISIÇÃO DE DADOS

O controlo do sistema e aquisição de dados é efectuado num microcomputador do tipo IBM PC, da marca MIC, modelo 486 DX/33, no qual foi instalado uma interface de comunicações IEEE-488, da marca Advantech. Foi desenvolvida uma versão do programa LABTERMO adaptada especificamente a estes sistemas calorimétricos.

Na figura 5.6 é apresentado um diagrama geral de funcionamento do programa. As principais características do sistemas podem ser descritas por:

- aquisição automática da temperatura medida no termómetro de quartzo, pela interface IEEE-488;

- aquisição automática da diferença de potencial medida no multímetro, *via* RS232 ;
- representação em tempo real da temperatura em função do tempo;
- escrita de um ficheiro de segurança dos resultados obtidos;
- preparação automática da experiência com controlo dos processos de aquecimento do vaso calorimétrico, inicio da experiência e calibração eléctrica.

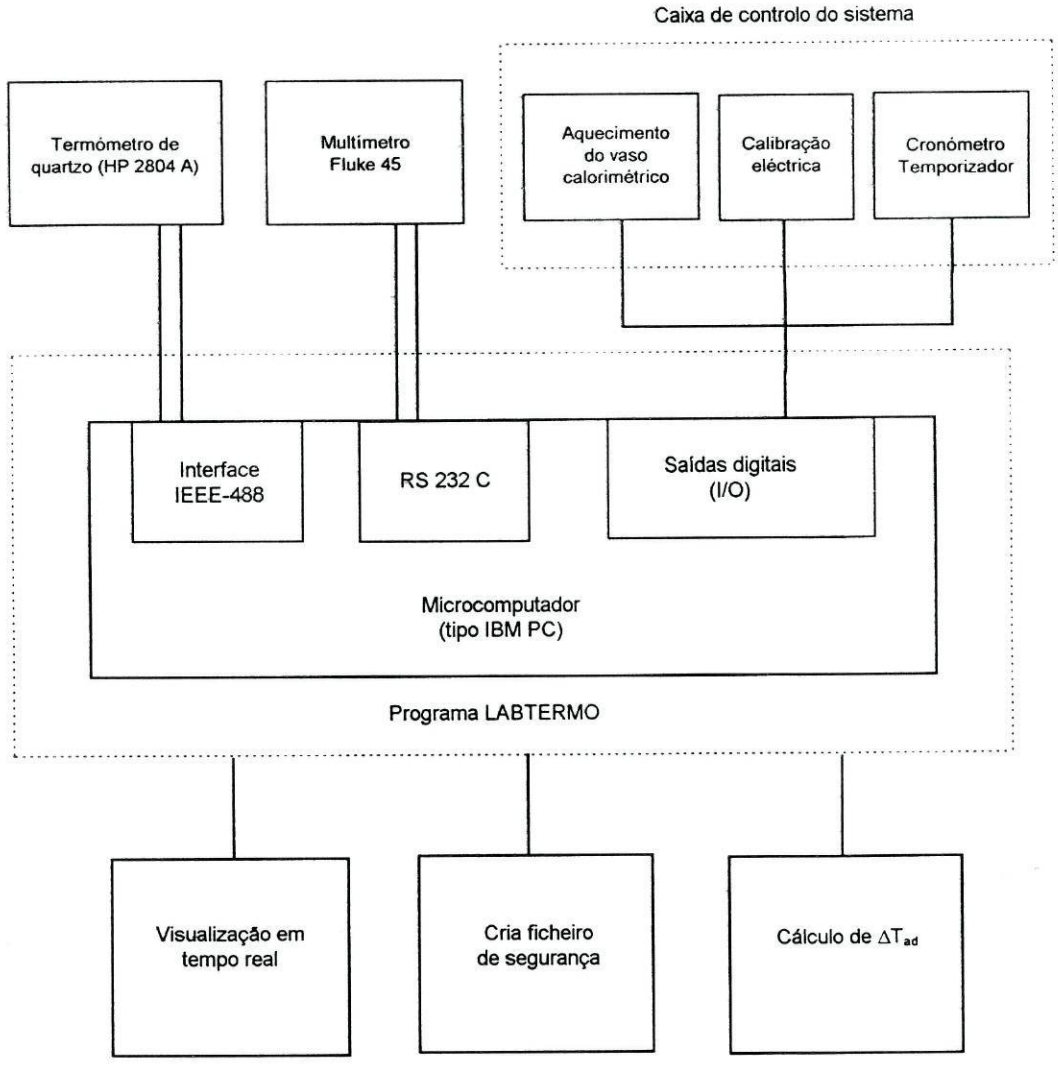


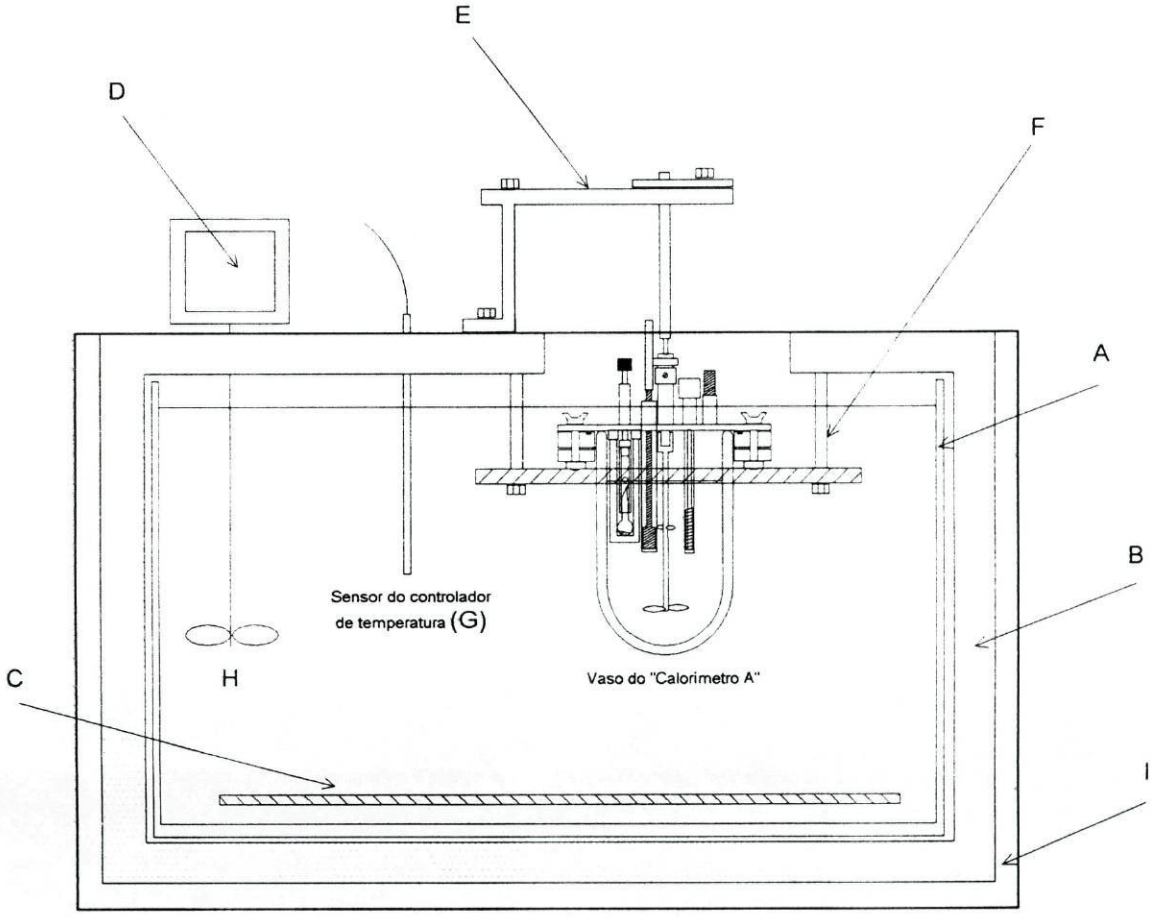
Figura 5.6 - Diagrama geral do sistema de aquisição e controlo de dados em calorimetria de solução-reacção.

5.4.4 - DESCRIÇÃO DO BANHO TERMOSTÁTICO

O banho termostático (banho de água) é constituído por um tanque de vidro (tipo aquário), com capacidade de aproximadamente 60 dm^3, isolado termicamente do exterior com placas de esferovite e por uma caixa de madeira. A temperatura é controlada a 25,000 ± 0,001 °C, por um controlador de temperatura comercial da marca TRONAC, modelo PTC 41, que actua sobre uma resistência de aquecimento de 500 Watts. A fonte fria é constituída por um outro banho termostático auxiliar exterior (23,0 ± 0,2 °C), cuja água circula a um fluxo constante, numa serpentina colocada junto à resistência de aquecimento. A agitação do banho termostático é assegurada por dois motores da marca GALLENKANP (1500 r.p.m.), colocados perto de dois cantos do banho, nas proximidades da resistência de aquecimento e da fonte fria. Na figura 5.7, é apresentado o esquema do banho termostático usado para os dois calorímetros.

5.5 - TESTES DOS SISTEMAS CALORIMÉTRICOS

Com o objectivo de verificar o bom funcionamento dos sistemas calorimétricos é prática corrente a realização de testes, tendo como objectivo detectar erros sistemáticos inerentes ao processo de calibração ou ao experimentalista. Neste trabalho foram efectuados testes ao funcionamento do banho termostatizado, teste à exactidão dos resultados calorimétricos obtidos nos calorímetros, com base numa reacção cujo valor de entalpia é bem conhecido e testes de reprodubilidade de resultados, com base em experiências de calibração eléctrica realizadas para diferentes intensidades de corrente eléctrica e intervalos de tempo de aquecimento.



A - Tanque de vidro (tipo aquário)
B - Revestimento em esferovite
C - Chapa em áço inox para melhorar a circulação de água
D - Motor de agitação
E - Suporte do cabo de agitação
F - Suporte do calorímetro
G - Sensor de temperatura
H - Hélice de agitação
I - Caixa em madeira

Figura 5.7 - Esquema do banho termostático para o "Calorímetro A" ou para o "Calorímetro B"

5.5.1 - TESTE DE FUNCIONAMENTO DO BANHO TERMOSTATIZADO

O teste de bom funcionamento do banho termostatizado foi efectuado por medição da temperatura com um termómetro de quartzo durante um longo intervalo de tempo. Este tipo de teste foi efectuado regularmente e sempre que eram detectados comportamentos anómalos no sistema. Na figura 5.8 é apresentado um resultado típico de um destes testes, sendo de salientar a alta estabilidade do sistema, ao longo do tempo, e o facto de a temperatura no banho oscilar de uma forma rápida e dentro de um intervalo de aproximadamente ± 0,001 °C.

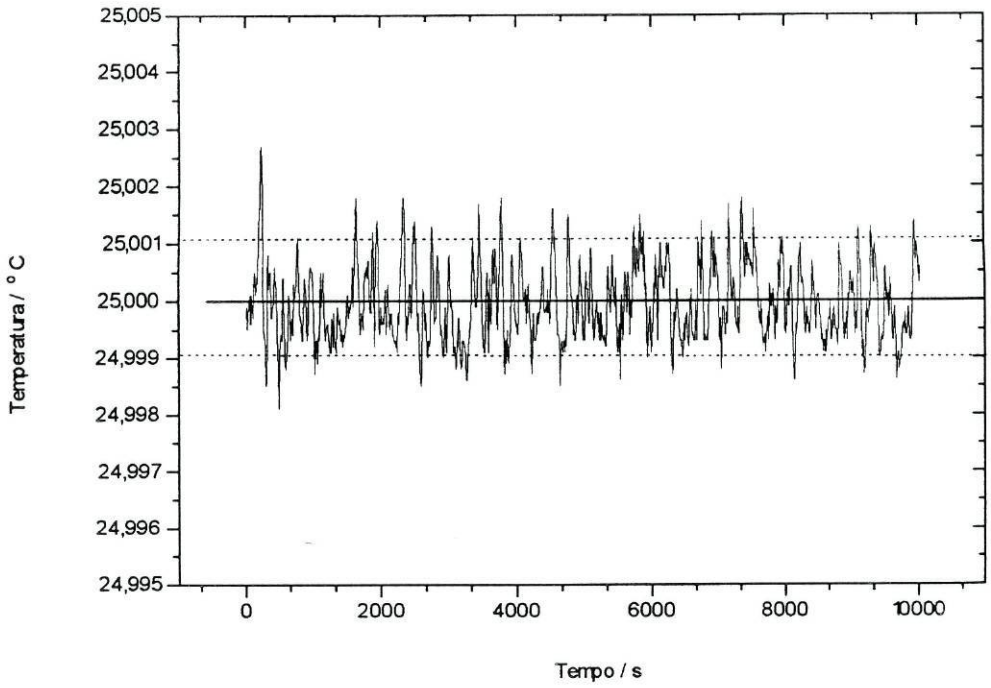


Figura 5.8 - Representação gráfica da variação da temperatura do banho termostatico ao longo do tempo.

5.5.2 - CALIBRAÇÕES ELÉCTRICAS

Foram realizados, testes baseados em calibrações eléctricas, nos dois vasos calorimétricos. As experiências foram efectuadas utilizando 120,0 gramas de água desionizada no vaso reaccional, e fazendo passar na resistência interna (R_h), intensidades de corrente elétrica de diversos valores, durante tempos de aquecimento diferentes.

Para o "Calorímetro A", realizaram-se 48 experiências com intervalos de tempo que variaram entre 30 a 280 segundos e para intensidades corrente eléctrica que variaram entre 40 e 90 miliamperes. Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12, respectivamente, por ordem cronológica, em função da intensidade de corrente eléctrica, em função do intervalo de tempo da experiência de calibração e em função da energia libertada por efeito de Joule nas experiências de calibração. O valor médio obtido para a constante de calibração, é de 575,7 $J \cdot K^{-1}$, com um desvio padrão de 4,5 $J \cdot K^{-1}$, não se verificando qualquer correlação entre o valor da constante de calibração e os parâmetros anteriormente mencionados.

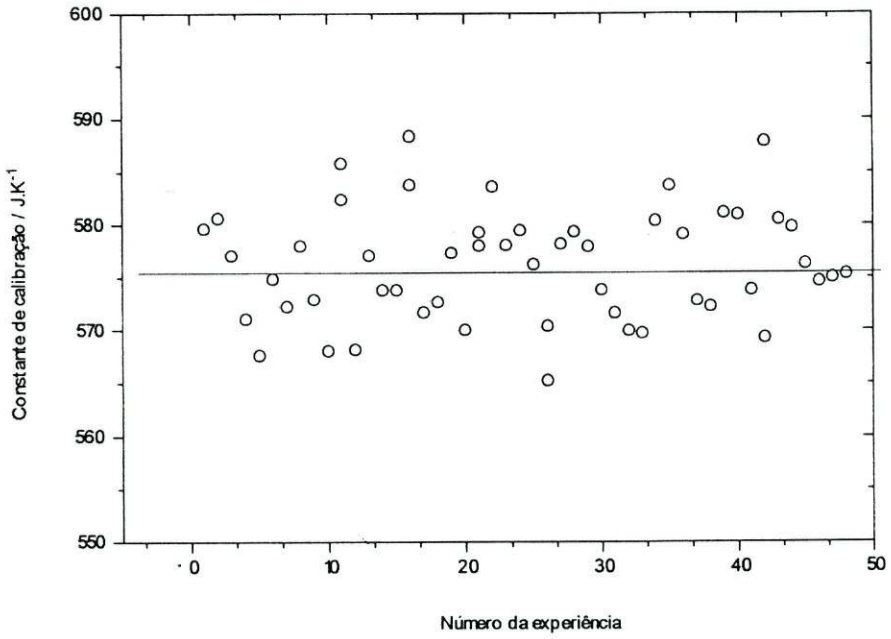


Figura 5.9 - Constante de calibração por ordem cronológica (Calorímetro A).

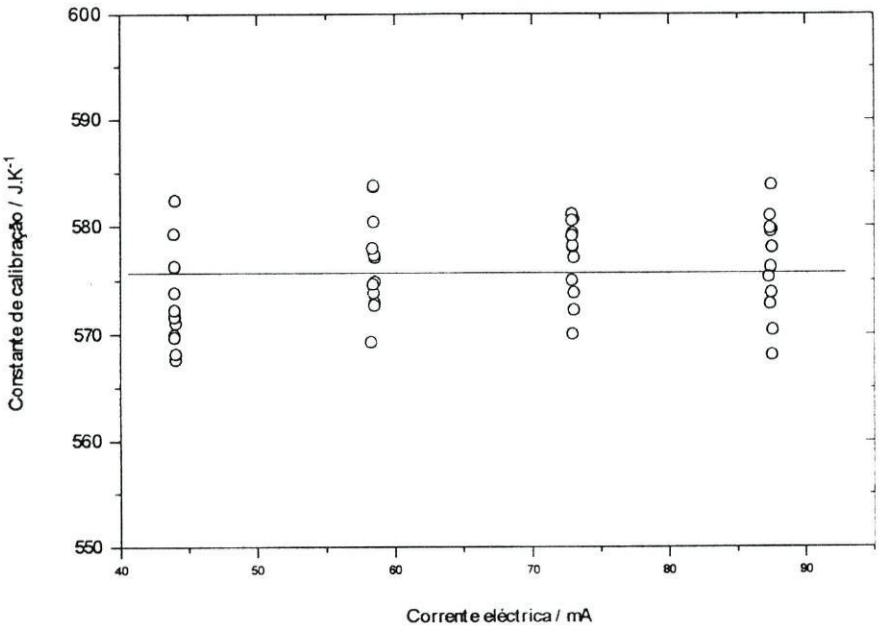


Figura 5.10 - Constante de calibração em função da intensidade de corrente eléctrica (Calorímetro A).

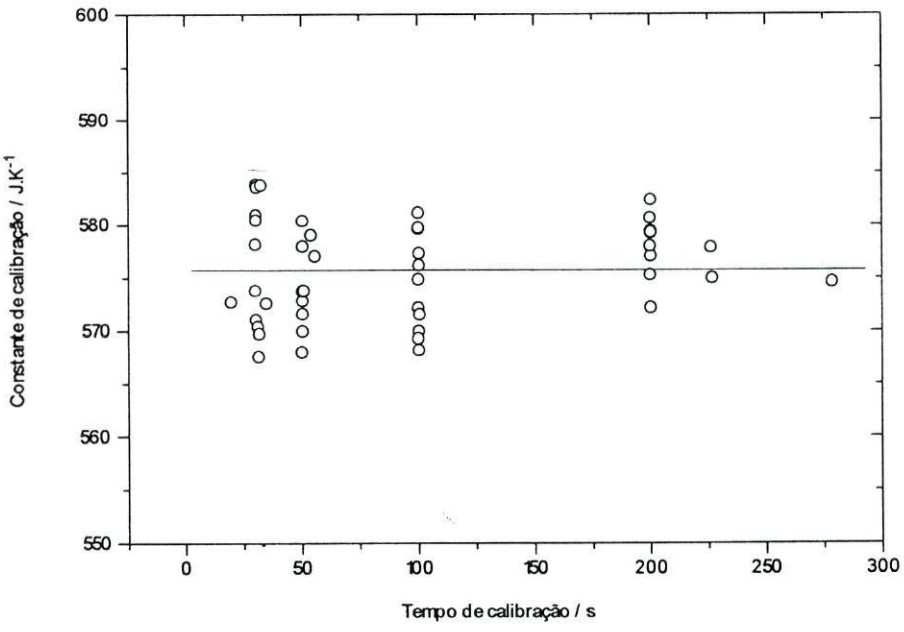


Figura 5.11 - Constante de calibração em função do tempo de calibração (Calorímetro A).

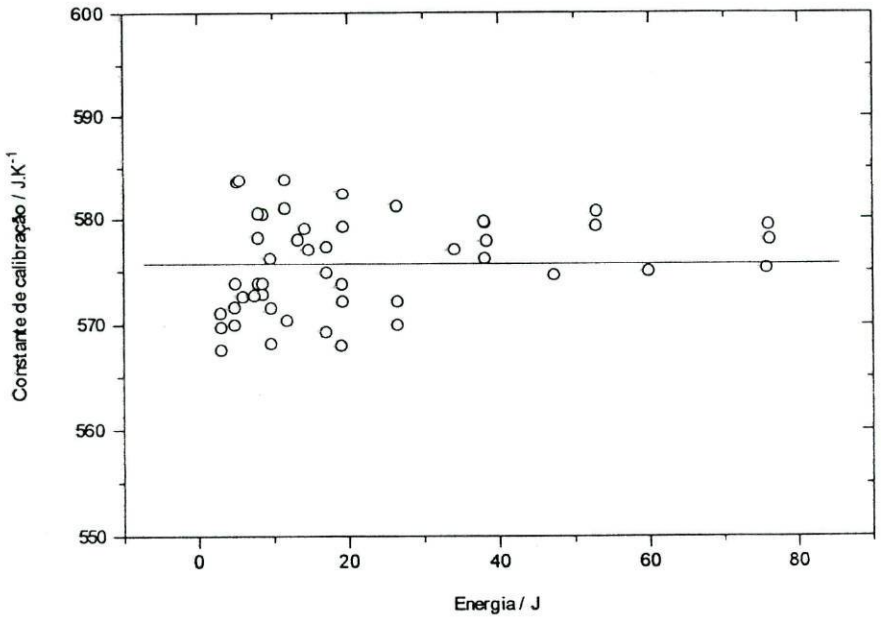


Figura 5.12 - Constante de calibração em função da energia libertada por efeito de Joule (Calorímetro A).

Realizaram-se 30 experiências de calibração no "Calorímetro B", com intervalos de tempo que variaram entre 30 a 150 segundos e intensidades de corrente eléctrica que variaram entre 40 e 110 miliamperes. Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16, respectivamente, por ordem cronológica, em função da intensidade de corrente eléctrica, em função do intervalo de tempo da experiência de calibração e em função da energia libertada por efeito de Joule nas experiências de calibração. O valor médio obtido para a constante de calibração foi de 574,4 $J \cdot K^{-1}$, com um desvio padrão de 3,0 $J \cdot K^{-1}$ e tal como no calorímetro A, não se verifica qualquer correlação entre, o valor da constante de calibração e os parâmetros anteriormente mencionados. Nas condições experimentais em que se realizaram estes testes, as constantes de arrefecimento, K (ver Apêndices 1 e 2), calculadas para os dois calorímetros são idênticas e estão compreendidas entre $2,3 \times 10^{-4}$ e $2,5 \times 10^{-4}$ s^{-1}.

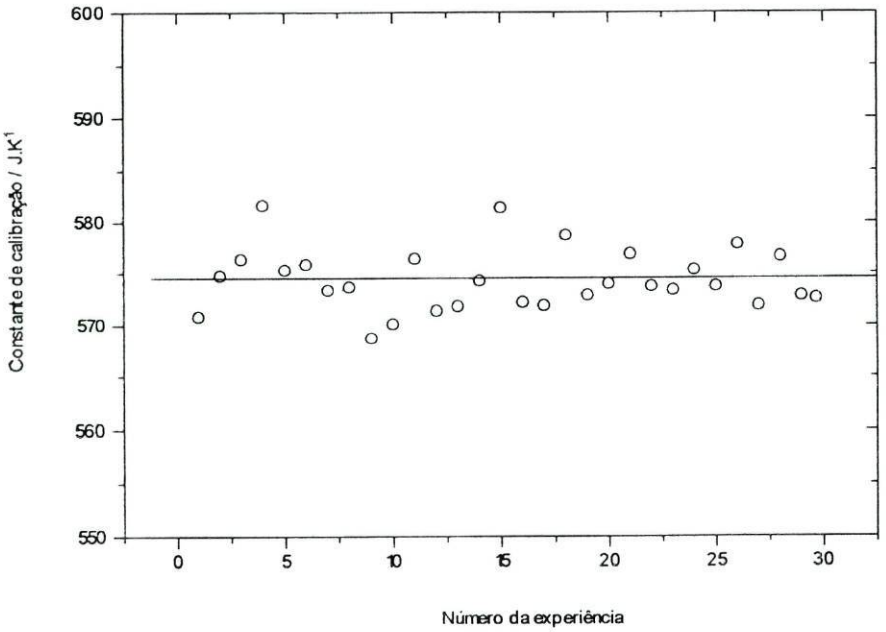


Figura 5.13 - Constante de calibração por ordem cronológica (Calorímetro B)

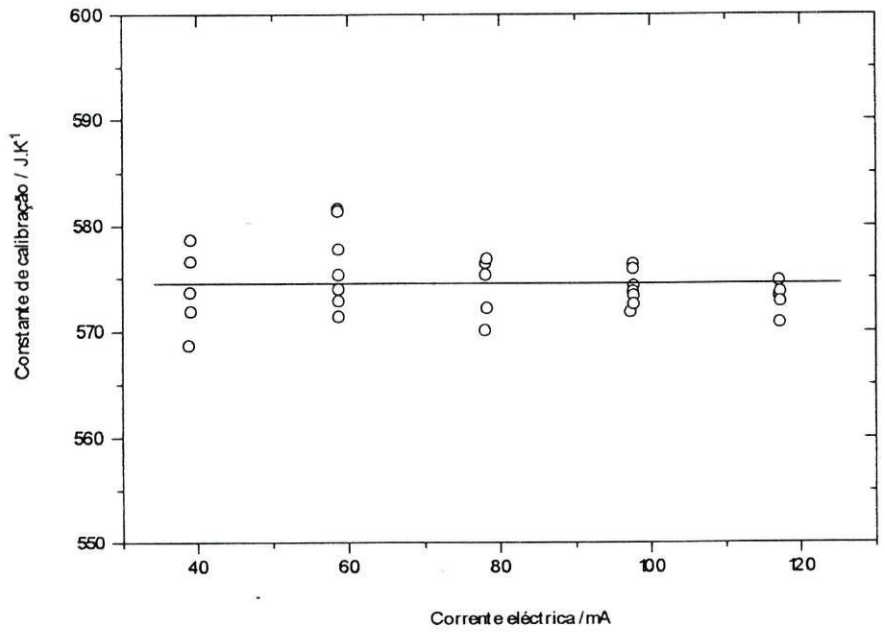


Figura 5.14 - Constante de calibração em função da intensidade de corrente eléctrica (Calorímetro B).

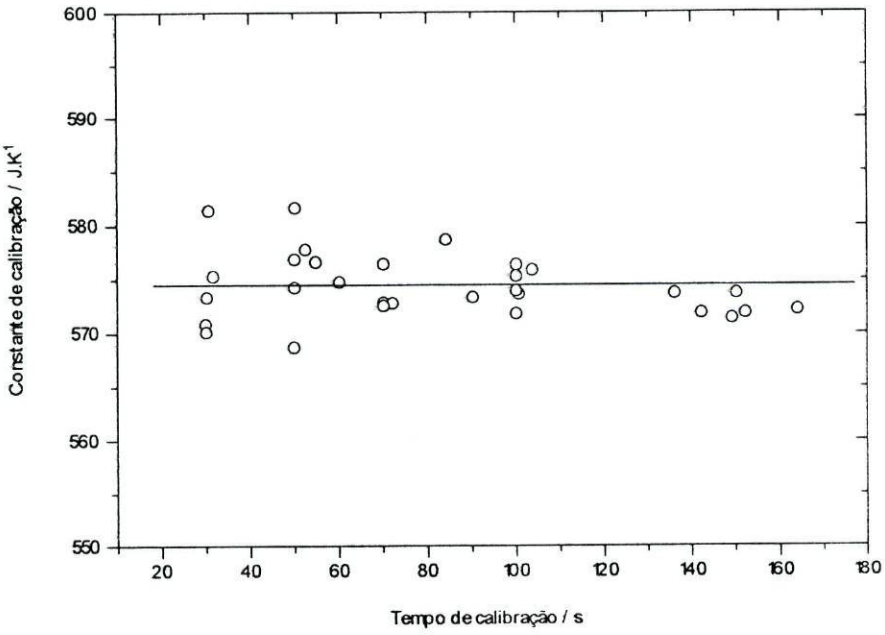


Figura 5.15- Constante de calibração em função do tempo de calibração (Calorímetro B)

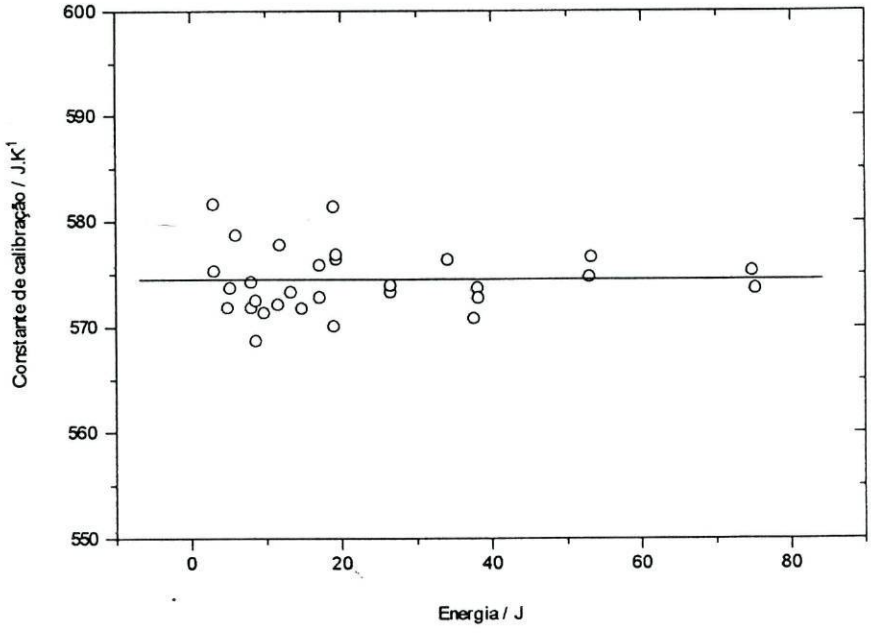


Figura 5.16 - Constante de calibração em função da energia libertada por efeito de Joule (Calorímetro B).

5.5.3 - TESTE COM REACÇÃO QUÍMICA PADRÃO

Com o objectivo de testar a exactidão e precisão dos calorímetros de solução--reacção utilizados neste trabalho, estudou-se a reacçãode protólise do THAM, tris(hidroximetil)aminometano, cristalino, com uma solução aquosa de ácido clorídrico 0,1000 mol·dm^{-3}, à temperatura de 298,15 K.

$$(CH_2OH)_3CNH_{2\,(cr)} + HCl_{(aq)} \xrightarrow{\Delta_r H_m^\circ} (CH_2OH)_3CNH_{3\,(aq)}^{+} + Cl_{(aq)}^{-}$$

Esta reacção, proposta, para o efeito em 1964, por Irving e Wadsö[23], tem sido extensivamente utilizada na aferição de calorímetros de solução-reacção[22 - 24].

Na tabela 5.1 são apresentados alguns dos valores publicados para a entalpia de reacção do THAM com HCl(aq) 0,1000 mol·dm^{-3}.

Tabela 5.1 - Alguns dos valores publicados para a entalpia de reacção padrão do THAM cristalino com HCl(aq) 0,1000 mol·dm^{-3}, a 298,15 K.

Ano	Autor(es)	$-\Delta_r H_m^\circ$ / kJ·mol^{-1}	Observações
1964	Irving e Wadsö[23]	29,723 ± 0,033	Valor posteriormente considerado baixo [26]
1965	Gunn[25]	29,736 ± 0.004	-
1969	Hill, Ojelund e Wadsö [26]	29,744 ± 0,003	Estudo a diferentes temperaturas
1970	Gunn [27]	29,735 ± 0,003	Comparação de reacções padrão para teste em calorimetria de solução
1973	Brunetti, Prosen e Goldberg [28]	29,791 ± 0,031	Valor referente ao THAM, N.B.S (Standard Reference Material Nº 724A)
1975	Eatough, Christensen e Izatt [29]	29,765 ± 0,017	-
1977	Rychly e Pekarek[30]	29,739 ± 0,010	Valores obtidos com diferentes amostras de THAM diferindo na proveniência e granulometria
1977	"	29,765 ± 0,010	
1977	"	29,790 ± 0,013	
1977	Montgomery, Melaugh, Lau, Meiser, Chan e Rossini[31]	29,743 ± 0,048	Valor da média ponderada dos principais resultados até 1977
1977	"	29,771 ± 0.032	Valor referente ao THAM, N.B.S (Standard Reference Material Nº 724A)
1981	Vanderzee, Waugh e Haas [32]	29,782 ± 0,014	Amostras de THAM, sujeitas a diferentes tratamentos térmicos e mecânicos

O estudo da reacção do THAM com ácido clorídrico 0,1000 mol·dm^{-3} já por diversas vezes realizado no calorímetro "A", foi repetido neste trabalho. Utilizou-se uma amostra de THAM, Merck p.a., que foi seca na estufa a 70 ºC, durante 12 horas, e condicionada num exsicador contendo óxido de fósforo(V) e gel de silica, mantido sob vácuo durante 3 dias. A solução aquosa de ácido clorídrico 0,1000 mol·dm^{-3} foi preparada por diluição rigorosa com água desionizada de uma ampola de ácido clorídrico Merck Titrisol. De acordo com o sugerido na literatura[23], as experiências foram efectudas com uma proporção de 3 a 4 gramas de THAM por dm^3 de HCl(aq) 0,1000 mol·dm^{-3}. Na tabela 5.2, apresentam-se alguns dos resultados obtidos anteriormente neste sistema e o resultado obtido no presente trabalho.

Tabela 5.2 - Alguns dos valores obtidos para a entalpia de reacção padrão do THAM cristalino com HCl(aq) 0,1000 mol·dm^{-3}, a 298,15 K, (Calorímetro A).

Ano	Autor	$-\Delta_r H_m^\circ$ / kJ·mol^{-1}	Nº de experiências
1985	M. D. M. C. Ribeiro da Silva [22]	29,754 ± 0,006	5
1986	A. M. M. V. Reis [33]	29,736 ± 0,016	5
1987	L. M. N. B. F. Santos [34]	29,753 ± 0,034	5
1989	M. A. R. Matos [35]	29,746 ± 0,069	5
1993	Este trabalho	29,761 ± 0,047	7

No calorímetro "B", o estudo da reacção de THAM com HCl(aq) 0,1000 mol·dm^{-3}, foi realizado com amostra de THAM, preparada de forma análoga ao descrito anteriormente para as experiências realizados no Calorímetro "A". Os resultados calorimétricos parcelares, obtidos nos calorímetros "A" e "B", encontram-se registados nas tabelas 5.3 e 5.4.

Os valores médios obtidos com os dois sistemas calorimétricos estão de acordo com os existentes na literatura (ver tabela 5.1).

Comparativamente aos sistemas calorimétricos descritos, na literatura[23, 26 - 28], que foram usados no estudo rigoroso da variação de entalpia padrão desta reacção, os dois sistemas calorimétricos usados neste trabalho apresentam uma menor adiabaticidade e uma resposta mais lenta. Atendendo a que esta reacção é fortemente exotérmica e relativamente

rápida, reconhece-se que este tipo de calorímetro (tipo Dewar) apresenta algumas desvantagens no estudo desta reacção relativamente aos calorímetros citados anteriormente. Isso explica que o intervalo de confiança, obtido em ambos os casos seja superior à maior parte dos valores existentes na literatura.

Tabela 5.3 - Resultados experimentais obtidos para a entalpia de reacção padrão do THAM cristalino com HCl(aq) 0,1000 mol·dm^{-3}, a 298,15 K, (Calorímetro "A").

Exp.	Massa [(a)] / g	ΔT_{ad} (Cal)/ K	ΔT_{ad} (THAM) / K	$K_{cal.}$ / J·K^{-1}	$\Delta_r H^\circ_m$ / kJ·mol^{-1}
1	0,36445	0,15212	0,15605	573,225	- 29,732
2	0,36175	0,16745	0,15505	572,954	- 29,748
3	0,35552	0,14950	0,15327	571,248	- 29,833
4	0,36813	0,17126	0,15780	571,866	- 29,695
5	0,35714	0,16002	0,15276	574,257	- 29,754
6	0,37610	0,15897	0,16091	575,393	- 29,821
7	0,35252	0,18526	0,15100	573,241	- 29,745

$< \Delta_r H^\circ_m > = (- 29,761 \pm 0,037)$ kJ·mol^{-1}

Tabela 5.4 - Resultados experimentais obtidos para a entalpia de reacção padrão do THAM cristalino com HCl(aq) 0,1000 mol·dm^{-3}, a 298,15 K, (Calorímetro "B").

Exp.	Massa [(a)] / g	ΔT_{ad} (Cal)/ K	ΔT_{ad} (THAM) / K	$K_{cal.}$ / J·K^{-1}	$\Delta_r H^\circ_m$ / kJ·mol^{-1}
1	0,35409	0,11626	0,15218	571,309	- 29,744
2	0,36098	0,19659	0,15523	572,653	- 29,805
3	0,36447	0,14161	0,15613	573,574	- 29,742
4	0,35922	0,19250	0,15429	571,866	- 29,732
5	0,35931	0,20589	0,15386	574,527	- 29,780
6	0,36487	0,19380	0,15589	574,991	- 29,700
7	0,36381	0,18529	0,15582	573,907	- 29,754
8	0,37042	0,15172	0,15821	574,951	- 29,725
9	0,35173	0,19290	0,15063	574,623	- 29,788

$< \Delta_r H^\circ_m > = (- 29,752 \pm 0,022)$ kJ·mol^{-1}

(a) - Massas corrigidas para vácuo, com base na massa experimental à pressão atmosférica M_{exp}. Para o cálculo, considerou-se: a massa específica do THAM, 1,35 g·cm^{-3}; a massa específica da massa padrão (Balança Mettler), 8,3 g·cm^{-3}; massa específica do ar à pressão atmosférica e a 25 °C (1,2 kg·m^{-3}). ($m = 1,00074 \times M_{exp}$).

BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 5)

1 - J. O. Hill e R. J. Irving, *J. Chem. Soc. (A)*, 971 (1966).

2 - R. Irving e T. N. Lockyer, *J. C. S. Dalton*, 2140 (1976).

3 - R. J. Irving e M. A. V. Ribeiro da Silva, *J.C.S. Dalton*, 413 (1977).

4 - J. O. Hill e R. J. Irving, *J. Chem. Soc. (A)*, 971 (1966).

5 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, J. M. Bruce, P. M. Guyan e G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 265 (1989).

6 - M. A. V. Ribeiro da Silva e A. M. M. V. Reis, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 3080 (1979).

7 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva e A. R. Dias, *J. Organometallic Chem.*, **345**, 105 (1988).

8 - R. Klein, I. Jacob, P. A. G. O'Hare e R. N. Goldberg, *J. Chem. Thermodynamics*, **26**, 599 (1994).

9 - C. Airoldi e E. A. Digiampietri, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 33 (1992).

10 - E. H. P. Cordfunke, R. J. M. Konings e W. Ouweltjes, *J. Chem. Thermodynamics*, **22**, 449 (1990).

11 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão, M. J. S. Monte, R. M. G. Esteves da Silva e J. C. Ribeiro, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 585 (1992).

12 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, J. M. Gonçalves, P. M. Johnson, G. Pilcher, P. M. Burkinshaw e C. T. Mortimer, *Thermochimica Acta*, **247**, 245 (1994).

13 - M. A. V. Ribeiro da Silva e G. Pilcher, R. J. Irving, *J. Chem. Thermodynamics*, **20**, 95 (1988).

14 - W. Kakolowicz e E. Giera, *J. Chem. Thermodynamics*, **15**, 203 (1983).

15 - "*Thermochemistry and its Applications to Chemical and Biological Systems*", M. A. V. Ribeiro da Silva, Editor, NATO ASI Series, Series C, Vol. **119**, Reidel, Dordrecht (1984).

16 - "*Energetics of Organometallic Species*", J. A. Martinho Simões, Editor. NATO ASI Series. Series C, Vol. **367**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1991).

17 - F. A. Adedeji, K. L. Cavell, S. Cavell, J. A. Connor, G. Pilcher e M. T. Zafarani-Moattar, *J. C. S. Faraday Trans. I*, **75**, 603 (1979).

18 - K. J. Cavell, C. D. Garner, G. Pilcher e S. Parkes, *J. C. S. Dalton*, 1914 (1979).

19 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão e A. M. L. Magalhães, *Thermochimica Acta*, **129**, 229 (1988).

20 - M. A. V. Ribeiro da Silva e A. M. M. V. Reis, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 401 (1992).

21 - J. P. Pedley, H. A. Skinner, C. L. Chernick, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1612 (1957).

22 - M. D. M. C. Ribeiro da Silva, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências do Porto, Universidade do Porto (1985).

23 - R. J. Irving, I. Wadsö , *Acta Chem. Scand.*, **18**, 195 (1964).

24 - H. A. P. Diogo, *Tese de Doutoramento*, Instituto Superior Técnico, Lisboa (1993).

25 - R. J. Gunn, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2902 (1965).

26 - J. O. Hill, G. Öjelund, I. Wadsö, *J.Chem. Thermodynamics,* **1**, 111 (1969).

27 - R. J. Gunn, *J.Chem. Thermodynamics,* **2**, 535 (1970).

28 - A. P. Brunetti, E. J. Prosen, R. N. Goldberg, *J. Res. Nat. Bureau Stand.* ***77A***, 599 (1973).

29 - D. J. Eatough, J. J. Christensen, R. M. Izatt, *J. Chem. Thermodynamics*, **7**, 417 (1975).

30 - R. Rychly, V. Pekarek, *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 931 (1977).

31 - R. L. Montgomery, R. A. Melaugh, C. C. Lau, G. H. Meiser, H. H. Chan, F. D. Rossini, *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 915 (1977).

32 - C. E. Vanderzee, H. D. Waugh, N. C. Haas, *J. Chem. Thermodynamics*, **13**, 1 (1981).

33 - A. M. M. V. Reis, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências do Porto, Universidade do Porto (1986).

34 - L. M. N. B. F. Santos, *Seminário Científico*, Faculdade de Ciências do Porto, Universidade do Porto (1987).

35 - M. A. R. Matos, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências do Porto, Universidade do Porto (1989).

CAPÍTULO 6

ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE ALGUNS β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS METÁLICOS

6.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

As entalpias molares de formação padrão de complexos metálicos, no estado cristalino, podem ser determinadas calorimétricamente, usando técnicas experimentais como a calorimetria de solução-reacção ou a calorimetria de combustão. A calorimetria de combustão de complexos metálicos é, no entanto, um método limitado em termos de aplicabilidade, já que a especificidade da reacção em estudo, implicando a oxidação dos átomos constituintes da molécula a um estado de oxidação bem determinado, coloca sérias dificuldades do ponto de vista experimental[1]. Contudo a calorimetria de combustão de complexos, quando possível, apresenta a vantagem de permitir a determinação das entalpias de formação de complexos metálicos, independentemente do conhecimento da entalpia de formação dos respectivos ligandos, o que permite o estudo termoquímico de complexos em que, por exemplo, o ligando não se consegue preparar ou isolar num estado de pureza adequado.

A calorimetria de solução-reacção tem sido a técnica mais usada na determinação de entalpias de formação de complexos metálicos, como é evidenciado pelos inúmeros trabalho publicados nesta área, dos quais se podem salientar autores como Irving[2], Pilcher[3], Airoldi[4], Ribeiro da Silva[5] e Martinho Simões[6].

Neste trabalho foram determinadas, por calorimetria de solução-reacção de alta precisão, as entalpias molares de formação padrão de complexos de Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II) com o dibenzoilmetano, a tenoiltrifluoroacetona e com as respectivas monotio-β-dicetonas.

Na realização das experiências foram usados dois calorímetros diferentes. Um denominado Calorímetro "A" (resistência interna, R_h, de 49,69 ± 0,01 Ω), e outro denominado Calorímetro "B" (resistência interna, R_h, de 40,81 ± 0,01 Ω), cuja descrição se encontra no capitulo 5.

6.2 - ESCOLHA E PREPARAÇÃO DE SOLVENTES

6.2.1 - ESCOLHA DO SOLVENTE CALORIMÉTRICO

Os estudos calorimétricos referentes a um dado complexo baseiam-se numa reacção química em que este está envolvido, juntamente com um conjunto de outras espécies químicas, como um sal metálico do catião em estudo, o ligando, etc. Todas as espécies químicas envolvidas na referida reacção terão de ser solúveis num mesmo solvente calorimétrico, pelo que a escolha deste é condicionada por este facto.

A mistura 75% *p*-dioxano / 25% ácido clorídrico 4,2 mol·dm^{-3} foi, sempre que possível, o solvente escolhido, dado que a sua utilização em calorimetria é usual e se encontra bem documentada na literatura[2, 7 - 9].

A mistura 75% *p*-dioxano / 25 % ácido nítrico 2,0 mol·dm^{-3} foi usada no estudo dos complexos de chumbo, de forma a evitar a precipitação de cloreto de chumbo e, ainda, usada no estudo dos complexos de cobre e níquel com dibenzoilmetano, pelo facto de estes serem muito pouco solúveis na mistura 75% *p*-dioxano / 25 % ácido clorídrico 4,2 mol·dm^{-3}. Usou-se, ainda, este solvente, para efectuar uma redeterminação da entalpia de formação padrão do complexo de cobre com a tenoiltrifluoroacetona.

A N,N-dimetilformamida (DMF), foi usada como solvente no estudo calorimétrico da maior parte dos complexos com monotio-β-dicetonas, em substituição da mistura 75% *p*-dioxano / 25 % ácido clorídrico 4,2 mol·dm^{-3}, não só pelo facto destes complexos apresentarem uma melhor solubilidade no referido solvente, mas também por se ter verificado calorimetricamente que, a formação dos complexos a partir dos ligandos e dos acetatos metálicos é uma reacção rápida; na literatura existem referências[10 - 12] da utilização deste solvente no estudo calorimétrico de complexos metálicos contendo ligações metal-enxofre.

O acetonitrilo (ACN) e o tetrahidrofurano (THF) foram usados como solvente, respectivamente para os complexos de cobre com a monotiotenoiltrifluoroacetona e com o monotiodibenzoilmetano uma vez que, em ambos os casos, se verifica oxidação do ligando pelo catião metálico quando se utilizam os solventes atrás referidos (DMF, mistura de

p-dioxano/HCl ou mistura *p*-dioxano/HNO_3). A reacção de oxidação deste tipo de ligandos pelo Cu(II) está descrita na literatura[13 - 15], tendo-se verificado experimentalmente que esta reacção é fortemente exotérmica e lenta. O uso de substâncias potencialmente oxidantes é, portanto, desaconselhável no estudo de complexos metálicos com monotio-β-dicetonas, especialmente em meios fortemente ácidos. Em acetonitrilo e tetrahidrofurano verificou-se que a reacção de oxidação do ligando, nas condições experimentais utilizadas (concentração dos reagentes e temperatura), é suficientemente lenta para que os compostos possam ser estudados calorimetricamente, uma vez que por espectroscopia de UV/Vis e por calorimetria não foram detectadas alterações na composição nem desenvolvimento de calor, após o período em que se considerou terminada a reacção em calorimetria de solução-reacção. No estudo do complexo de cobre com o monotiodibenzoilmetano usou-se tetrahidrofurano por este complexo ser muito pouco solúvel em acetonitrilo. Saliente-se que, ambos os solventes apresentam, relativamente aos anteriormente mencionados, algumas desvantagens devido à sua elevada volatilidade e ao facto de apresentarem reacções fortemente endotérmicas com a água e com as soluções aquosas de ácido, o que conduz a maiores incertezas nos resultados calorimétricos.

Na tabela 6.1 são indicados os solventes, sais metálicos e ácidos usados no estudo de cada um dos complexos metálicos.

6.2.2 - PREPARAÇÃO DE SOLVENTES CALORIMÉTRICOS

75% *p*-dioxano / 25 % ácido clorídrico 4,2 mol·dm^{-3}

Foram usadas diferentes porções de mistura preparadas a partir da mesma solução de ácido clorídrico 4,2 mol·dm^{-3}, obtida por diluição de ácido clorídrico concentrado Merck *p.a.* em água destilada e, posteriormente, desionizada. Numa das porções usou-se *p*-dioxano Merck *p.a.* purificado de acordo com o método descrito na literatura[16], enquanto que nas outras se usou p-dioxano Merck *p.a.* sem qualquer purificação prévia. O solvente calorimétrico foi obtido por mistura de três partes em volume de *p*-dioxano e uma parte de solução de ácido.

Tabela 6.1 - Solventes, sais metálicos e ácidos usados nos estudos calorimétricos de solução-reacção.

Metal	Ligando	Solvente	Ácido	Sal metálico
Ni	Hdbm (#)	*p*-dioxano / HNO_3 2 M	HCl 2M	$NiCl_2$·6,00 H_2O
	HdbmS	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	HCl 2M	$NiCl_2$·6, 00 H_2O
	Httfa (#)	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	HCl 2M	$NiCl_2$·6,00 H_2O
	HttfaS	DMF	CH_3COOH 2M	$Ni(CH_3COO)_2$·4,00 H_2O
Cu	Hdbm	*p*-dioxano / HNO_3 2 M	CH_3COOH 2M	$Cu(CH_3COO)_2$·1,00 H_2O
	HdbmS	THF	CH_3COOH 2M	$Cu(CH_3COO)_2$·1,00 H_2O
	Httfa	*p*-dioxano / HCl 4,2 M *p*-dioxano / HNO_3 2 M	H_2SO_4 1M CH_3COOH 2M	$CuSO_4$·5,00 H_2O $Cu(CH_3COO)_2$·1,00 H_2O
	HttfaS	ACN	CH_3COOH 2M	$Cu(CH_3COO)_2$·1,00 H_2O
Zn	Hdbm	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	H_2SO_4 1M	$ZnSO_4$·7,00 H_2O
	HdbmS	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	H_2SO_4 1M	$ZnSO_4$·7,00 H_2O
	Httfa (#)	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	H_2SO_4 1M	$ZnSO_4$·7,00 H_2O
	HttfaS	DMF	CH_3COOH 2M	$Zn(CH_3COO)_2$·2,00H_2O
Cd	Hdbm	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	H_2SO_4 1M	$CdSO_4$·8/3H_2O
	HdbmS	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	H_2SO_4 1M	$CdSO_4$·8/3H_2O
	Httfa (#)	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	H_2SO_4 1M	$CdSO_4$·8/3H_2O
	HttfaS	DMF	CH_3COOH 2M	$Cd(CH_3COO)_2$·2,00 H_2O
Pb	Hdbm	*p*-dioxano / HNO_3 2 M	CH_3COOH 2M	$Pb(CH_3COO)_2$·3,00 H_2O
	HdbmS	DMF	CH_3COOH 2M	$Pb(CH_3COO)_2$·3,00 H_2O
	Httfa	*p*-dioxano / HNO_3 2 M	CH_3COOH 2M	$Pb(CH_3COO)_2$·3,00 H_2O
	HttfaS	DMF	CH_3COOH 2M	$Pb(CH_3COO)_2$·3,00 H_2O

(#) - Sob a forma de diaquacomplexos, $ML_2(H_2O)_2$.

De forma a aumentar a reprodutibilidade das várias porções de solvente misto usadas, estas foram preparadas com base na razão fixa das massas de cada um dos componentes, previamente determinadas.

75% *p*-dioxano / 25 % ácido nítrico 2,0 mol·dm^{-3}

A solução aquosa de ácido nítrico 2,000 mol·dm^{-3}, foi obtida por diluição em água, destilada e posteriormente desionizada, de uma ampola de ácido nítrico Merck *Titrisol.* O solvente calorimétrico foi obtido por mistura de três partes em volume de *p*-dioxano e uma parte de solução de ácido. De forma a aumentar a reprodutibilidade das várias porções de solvente misto usadas, estas foram preparadas com base na razão fixa das massas de cada um dos componentes, previamente determinadas.

Acetonitrilo, N,N-dimetilformamida e tetrahidrofurano

Foram usados reagentes Merck *p.a.* sem qualquer purificação prévia.

6.3 - PREPARAÇÃO E CONDICIONAMENTO DE SUBSTÂNCIAS AUXILIARES

6.3.1 - SOLUÇÕES AQUOSAS DE ÁCIDOS

Todas as soluções aquosas de ácido foram preparadas por diluição rigorosa de ampolas Merck Titrisol em água destilada e desionizada, com excepção da solução de HCl 4,162 mol·dm^{-3} que foi preparada por diluição de ácido clorídrico concentrado Merck *p.a.* e titulada por volumetria com borax.

A massa específica, ρ, de cada uma das soluções foi obtida por interpolação gráfica dos valores existentes na literatura[17] para a relação ρ = f(concentração de ácido). O númerode moléculas de água, nH_2O, por molécula de ácido foi calculado com base nos valores das massas específicas das soluções.

Na tabela 6.2 são apresentados os valores obtidos para cada uma das soluções usadas neste trabalho.

Tabela 6.2 - Alguns dados relativos às soluções aquosas de ácidos.

Ácido	Concentração / $mol \cdot dm^{-3}$	Massa molar / $g \cdot mol^{-1}$	Massa específica, ρ / $kg \cdot m^{-3}$	n H_2O
HCl (aq)	4,162	255,89	1064,0	12,17
HCl (aq)	2,000	516,50	1033,0	26,65
CH_3COOH (aq)	2,000	507,26	1014,5	24,82
H_2SO_4 (aq)	1,000	1060,8	1060,8	53,44

6.3.2 - CONDICIONAMENTO DE SAIS METÁLICOS

Os sais metálicos hidratados, usados em calorimetria de solução-reação, foram condicionados de forma a garantir o número de moléculas de água de cristalização conveniente.

O cloreto de níquel(II) hexahidratado, o sulfato de cobre(II) pentahidratado, o acetato de níquel(II) tetrahidratado, o acetato de cobre(II) monohidratado, o acetato de zinco(II) dihidratado, o acetato de cádmio(II) dihidratado e o acetato de chumbo(II) trihidratado, todos Merck *p.a.*, foram de uma forma geral secos sob gel de sílica, num exsicador, até que, por análise sucessivas do ião metálico com EDTA[18] se verificou que o teor de metal no sal estava de acordo com o estado de hidratação pretendido. Para os casos do acetato de níquel(II) tetrahidratado e do acetato de cádmio(II) dihidratado foram, ainda, realizadas análises elementares de carbono e hidrogénio que confirmaram as respectivas composições químicas. As ampolas calorimétricas contendo os sais metálicos foram preparadas logo após o condicionamento do respectivo sal.

Verificou-se nas várias análises efectuadas com EDTA[18], que o teor de metal nos sais de sulfato de cádmio(II), $CdSO_4.8/3\ H_2O$, e de sulfato de zinco hetptahidratado,

$ZnSO_4.7H_2O$, ambos Merck *p.a.*, estava de acordo com o estado de hidratação pretendido, pelo que não foi necessário proceder a qualquer condicionamento destes sais.

Os sais metálicos anidros de acetato de níquel (II) e acetato de cádmio (II) foram obtidos por secagem, em vácuo, dos respectivos acetatos metálicos hidratados (acetato de níquel(II) tetrahidratado e acetato de cádmio(II) dihidratado, ambos Merck *p.a.*). Assim, os sais metálicos hidratados foram triturados, secos em vácuo à temperatura de 110 °C, durante 12 horas, e as ampolas calorimétricas foram cheias sob atmosfera de azoto seco. A partir de análises efectuadas ao teor em catião metálico com EDTA[18], de análises elementares de carbono e hidrogénio e por espectroscopia de infravermelho, verificou-se que os sais assim obtidos correspondiam aos respectivos acetatos anidros.

6.4 - CÁLCULO DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS METÁLICOS

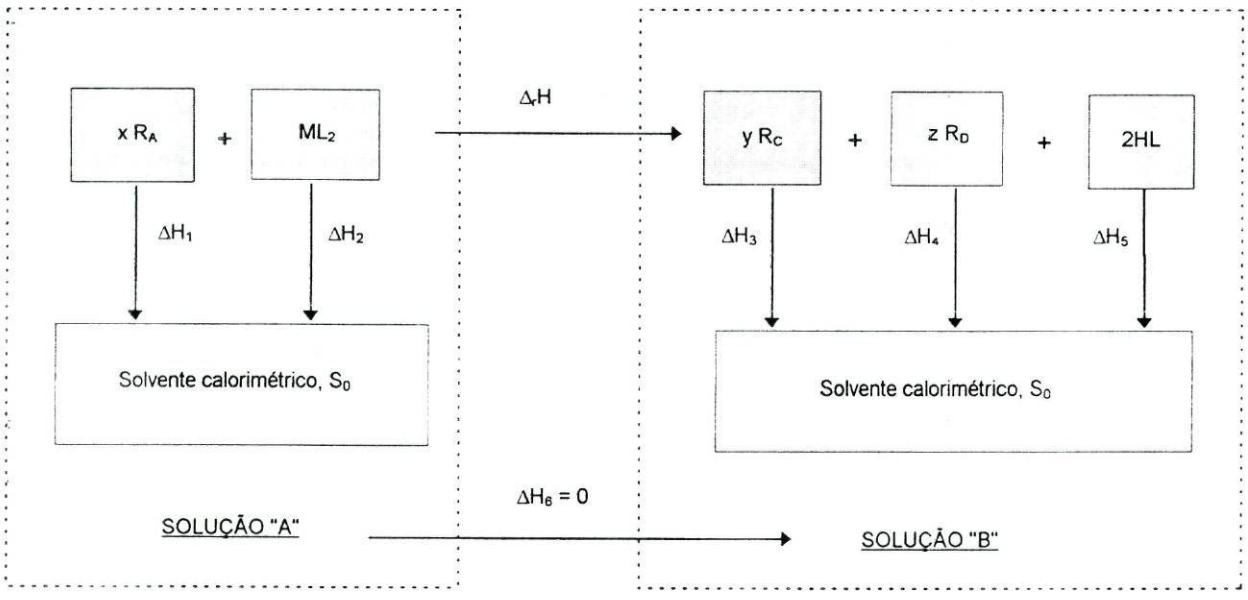
O método usado, neste trabalho, para determinação de entalpias de formação padrão de complexos metálicos por calorimetria de solução-reacção, está descrito na literatura por diversos autores[3, 19 - 21] e baseia-se na determinação da entalpia molar padrão de uma reacção química hipotética, em que intervém o complexo metálico em estudo.

A reacção calorimétrica deve ser escolhida de modo a permitir o cálculo da entalpia molar de formação padrão do complexo metálico, o que exige o conhecimento prévio das entalpias molares de formação padrão de todos as restantes espécies que participam nesta reacção.

Neste trabalho, o cálculo de entalpias de formação padrão de complexos metálicos estudados por calorimetria de solução-reacção foi efectuado com base no ciclo termoquímico representado esquematicamente na figura 6.1.

A variação de entalpia da reacção química hipotética apresentada, $\Delta_r H$, é medida indirectamente, por recurso a um solvente apropriado. Os reagentes puros, R_A, ML_2, nas respectivas proporções estequiométricas, são sucessivamente "dissolvidos" num dado volume de solvente, a 298,15 K e são medidas as respectivas entalpias de solução-reacção, ΔH_1, ΔH_2. De modo análogo, os produtos da reacção, R_C, R_D, e HL, nas respectivas

proporções estequiométricas, são sucessivamente "dissolvidos" em igual volume do mesmo solvente, a 298,15 K e medidos os correspondentes valores de ΔH_3, ΔH_4 e ΔH_5.



- ML_2 - Complexo metálico em estudo.
- HL - Ligando.
- R_A, R_C e R_D - Restantes espécies químicas envolvidas na reacção calorimétrica usada
- x, y e z - Coeficientes estequiométricos

Figura 6.1 - Esquema do ciclo termoquímico geral usado no estudo de complexos metálicos

Assim, o cálculo de $\Delta_r H$, variação de entalpia da reacção calorimétrica usada, é efectuado pela expressão :

$$\Delta_r H = x.\Delta H_1 + \Delta H_2 - y.\Delta H_3 - z.\Delta H_4 - 2.\Delta H_5 + \Delta H_6 \qquad (6.1)$$

O valor de $\Delta_r H$ pode ser considerado uma variação de entalpia padrão, $\Delta_r H^\circ$, a 298,15 K, já que as medições são efectuadas à pressão de 0.1 MPa e a uma temperatura muito próxima de 298,15 K.

A entalpia molar de formação padrão do complexo em estudo, $\Delta_f H_m^\circ(ML_2, cr)$, à temperatura de 298,15 K, pode ser efectuada através da expressão (6.2) com base no valor medido de $\Delta_r H$, e nos valores das entalpias molares de formação padrão, a 298,15 K, dos restantes reagentes e produtos da reacção.

$$\Delta_r H_m^\circ = y.\Delta_f H_m^\circ(R_C) + z.\Delta_f H_m^\circ(R_D) + 2.\Delta_f H_m^\circ(HL) - \Delta_f H_m^\circ(ML_2) - x.\Delta_f H_m^\circ(R_A) \qquad (6.2)$$

Os erros associados a $\Delta_r H_m^\circ$ e $\Delta_f H_m^\circ(ML_2, cr)$ são calculados a partir da equação de propagação de erros em cada uma das expressões.

As experiências calorimétricas foram efectuadas usando 120,0 cm^3 de solvente inicial, S_0; as quantidades estequiométricas foram calculadas numa base molar, relativamente ao complexo, de $1,0 \times 10^{-4}$ a $2,5 \times 10^{-4}$ mole.

A validade do método aplicado no estudo destes sistemas está dependente da equivalência termodinâmica das soluções finais obtidas pela dissolução/reacção de todas as espécies "reagentes" (Solução "A") e de todas as espécies "produtos de reacção" (Solução "B"). Isto foi testado, em cada caso, através de experiências calorimétricas, em que ampolas de (Solução "A") foram partidas no seio de (Solução "B") ou vice-versa, no calorímetro, não se tendo verificado variação entálpica, pelo que $\Delta H_6 = 0$. Em todos os casos o aspecto das soluções finais obtidas (cor, não formação de precipitados, estabilidade química, etc.) foi cuidadosamente observado, assim como, sempre que tal se mostrou conveniente, procedeu-se a uma comparação das soluções finais obtidas por espectroscopia de UV/Vis.

6.5 - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS AUXILIARES

Nas tabelas 6.3, 6.4, e 6.5 encontram-se registados os valores dos parâmetros termodinâmicos auxiliares utilizados no cálculo das entalpias molares de formação padrão, a 298,15 K, dos diferentes complexos metálicos estudados.

As entalpias de formação padrão para cada uma das soluções aquosas de ácido, apresentadas na tabela 6.4, foram obtidas por interpolação gráfica dos valores existentes na literatura[22], em função do número de moléculas de água.

Tabela 6.3 - Entalpias molares de formação padrão dos ligandos, a 298,15 K.

Ligando	Massa molar / g·mol^{-1}	$\Delta_f H_m^o$ / kJ·mol^{-1}	Referência
Dibenzoilmetano(cr)	224,259	- 224,2 ± 1,8	23
Tenoiltrifluoroacetona(cr)	222,18	- 948,6 ± 4,1	este trabalho
Monotiodibenzoilmetano(cr)	240,32	- 6,4 ± 2,7	este trabalho
Monotiotenoiltrifluoroacetona(cr)	238,24	- 725,4 ±3,9	este trabalho

Tabela 6.4 - Entalpias molares de formação padrão relativas às soluções aquosas de ácidos, a 298,15 K.

Ácido	Concentração / mol·dm^{-3}	Massa molar / g·mol^{-1}	n H_2O	$\Delta_f H_m^o$ *em* n H_2O / kJ·mol^{-1}	Referência
HCl (aq)	4,162	255,89	12,17	- 162,23	22
HCl (aq)	2,000	516,50	26,65	- 164,45	22
CH_3COOH (aq)	2,000	507,26	24,82	- 485,16	22
H_2SO_4 (aq)	1,000	1060,8	53,44	- 886,84	22

Tabela 6.5 - Entalpias molares de formação padrão de alguns sais metálicos nos estado cristalino, a 298,15 K.

Sal metálico	Massa molar / g·mol^{-1}	$\Delta_f H_m^\circ$ / kJ·mol^{-1}	Referência
$NiCl_2 \cdot 6{,}00H_2O(cr)$	237,708	- 2103,17	22
$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O(cr)$	248,860	- 2168,2 ± 1,0	este trabalho
$Ni(CH_3COO)_2$ (cr)	176,800	- 966 ± 17 - 961,5 ± 1,7	24 este trabalho
$CuSO_4 \cdot 5{,}00H_2O(cr)$	249,68	- 2279,65	22
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O(cr)$	199,646	- 1189,1	22
$ZnSO_4 \cdot 7{,}00H_2O(cr)$	287,54	- 3077,75	22
$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00H_2O(cr)$	219,491	- 1672,3	22
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O(cr)$	256,50	- 1729,4	22
$Cd(CH_3COO)_2$ (cr)	230,490	(- 966) - 1026,3 ± 1,4	24 este trabalho
$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00H_2O(cr)$	266,521	- 1622,0 ± 1,2	este trabalho
$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00H_2O(cr)$	379,327	- 1851,50	22

6.6 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) NO ESTADO CRISTALINO.

As entalpias de formação padrão dos complexos $Ni(dbm)_2(H_2O)_2$, $Ni(ttfa)_2(H_2O)_2$, $Ni(dbmS)_2$ e $Ni(ttfaS)_2$, no estado cristalino, à temperatura de 298,15 K, foram determinadas por calorimetria de solução-reacção de alta precisão, com base nas reacções cujas equações químicas estão, apresentadas respectivamente, nos esquemas 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4, à temperatura de 298,15 ± 0.05 K. Os resultados experimentais relativos ao estudo de cada um dos complexos encontram-se sistematizados em 6.6.1, 6.6.2, 6.6.3 e 6.6.4.

6.6.1 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO DIAQUABIS(DIBENZOILMETANOATO) DE NÍQUEL(II)

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.1, sendo de referir a utilização de uma mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido nítrico 2,0 mol·dm^{-3} como solvente calorimétrico. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3, ΔH_4 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.6 a 6.10. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.11, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

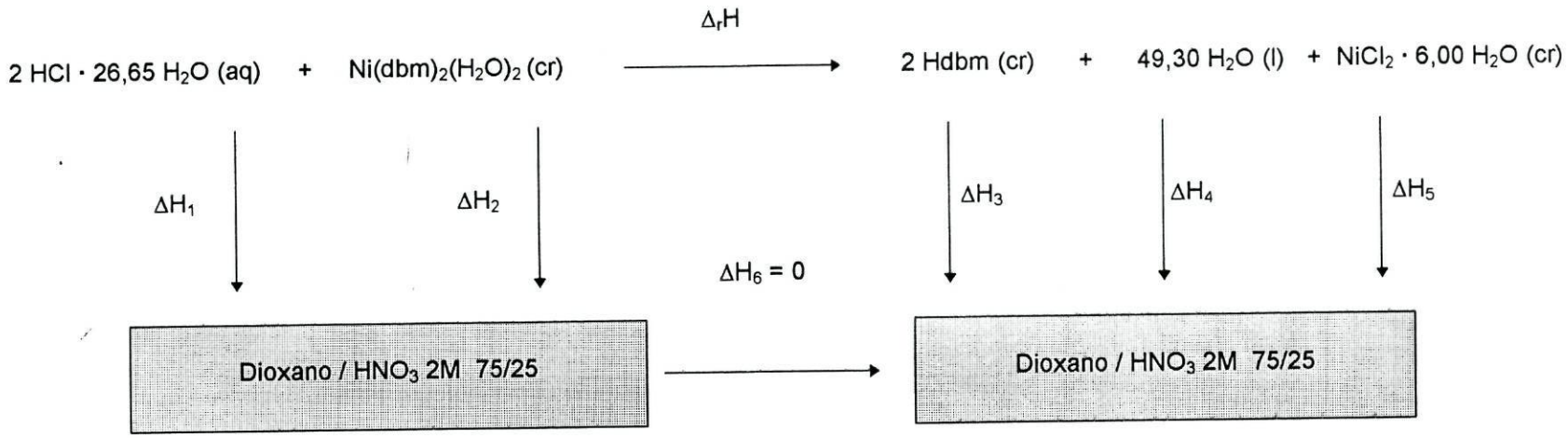
$$\Delta_f H^o_m\{Ni(dbm)_2(H_2O)_2, cr\} = -993,2 \pm 6,1 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 6.6 - Resultados para a dissolução-reacção de ácido clorídrico 2,000 mol·dm^{-3} em dioxano/HNO_3 2M 75/25 (V/V), (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo/ s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,18431	57,953	55,20	0,02504	0,03733	367,89	- 38,486
2	0,17868	57,843	50,39	0,02255	0,03663	371,51	- 39,337
3	0,18570	43,507	90,19	0,02336	0,03828	363,14	- 38,664
4	0,20631	78,480	50,02	0,03357	0,04026	374,52	- 37,749
5	0,21045	78,477	50,01	0,03390	0,04105	370,77	- 37,355
6	0,21828	78,481	49,99	0,03339	0,04298	376,32	- 38,272

Valor médio: - 38,31 ± 0,57

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Ni(dbm)_2(H_2O)_2$



$$\Delta_r H = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - 2\,\Delta H_3 - 49{,}30\,\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = -86{,}1 \pm 1{,}3 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Ni(dbm)_2(H_2O)_2, cr\} = -993{,}2 \pm 6{,}1 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Esquema 6.1

Tabela 6.7 - Resultados para a dissolução-reacção de $Ni(dbm)_2(H_2O)_2(cr)$ em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (V/V) contendo ácido clorídrico 2,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,04665	43,509	70,14	0,01815	0,00206	363,51	- 9,266
2	0,05377	43,367	137,09	0,03506	0,00240	365,41	- 9,415
3	0,05057	42,937	45,18	0,01142	0,00217	362,41	- 8,977
4	0,06636	28,422	247,35	0,02731	0,00322	363,55	- 10,183
5	0,05234	27,885	70.14	0,00761	0,00250	356,12	- 9,819

Valor médio: - 9,53 ± 0,42

Tabela 6.8 - Resultados para a dissolução-reacção de Hdbm(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (V/V), (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.)/ kJ·mol^{-1}
1	0,08922	56,999	60,10	0,02750	- 0,02650	352,81	+ 23,501
2	0,08933	56,848	60,14	0,02753	- 0,02661	350,79	+ 23,434
3	0,08060	56,880	60.05	0,02828	- 0,02458	341,37	+ 23,347
4	0,09281	57,701	80,20	0,03724	- 0,02732	356,28	+ 23,520
5	0,08762	57,668	56,54	0,02633	- 0,02573	354,85	+ 23,368

Valor médio: + 23,434 ± 0,069

Tabela 6.9 - Resultados para a dissolução-reacção de $H_2O(l)$ em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (V/V) contendo Hdbm, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I /mA	Tempo/s	ΔT_{ad} (cal.)/K	ΔT_{ad} (exp.)/K	ε /J·K^{-1}	ΔH (exp.) /kJ·mol^{-1}
1	0,17811	56,694	60,32	0,02753	0,02820	349,95	- 0,9982
2	0,18301	56,977	55,35	0,02524	0,02884	353,75	- 1,0043
3	0,17345	56,320	60,57	0,02684	0,02732	355,69	- 1,0093
4	0,16797	54,210	50,25	0,02129	0,02720	344,66	- 1,0055
5	0,24958	58,588	60,18	0,02886	0,03861	355,67	- 0,9912

Valor médio: - 1.0016 ± 0,0064

Tabela 6.10 - Resultados para a dissolução-reacção de $NiCl_2 \cdot 6{,}00H_2O(cr)$ em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (V/V) contendo Hdbm e H_2O, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,04699	27,964	90,21	0,00982	- 0,00170	356,96	+ 3,070
2	0,04821	41,783	60,22	0,01502	- 0,00137	347,81	+ 2,349
3	0,04412	42,151	60,11	0,01506	- 0,00101	352,97	+ 1,921
4	0,04461	43,480	60,16	0,01643	- 0,00112	343,97	+ 2,053
5	0,04656	28,929	197,18	0,02321	- 0,00162	353,27	+ 2,922
6	0,05834	29,272	100,04	0,01197	- 0,00184	355,83	+ 2,668

Valor médio: + 2,50 ± 0,38

Tabela 6.11 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Ni(dbm)_2(H_2O)_2(cr)$.

	Composto	ΔH_i / $kJ \cdot mol^{-1}$
ΔH_1	HCl, 2M (aq)	- 38,31 ± 0,57
ΔH_2	$Ni(dbm)_2(H_2O)_2(cr)$	- 9,53 ± 0,42
ΔH_3	Hdbm(cr)	+ 23,434 ± 0,069
ΔH_4	$H_2O(l)$	- 1,0016 ± 0,0064
ΔH_5	$NiCl_2 \cdot 6{,}00\ H_2O(cr)$	+ 2,50 ± 0,38
$\Delta_r H$	-	- 86,1 ± 1,3

6.6.2 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO DIAQUABIS(TENOILTRIFLUORO-ACETONATO) DE NÍQUEL(II)

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.2. Utilizou-se como solvente calorimétrico uma mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido clorídrico 4,2 mol·dm^{-3}. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3, ΔH_4 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.12 a 6.16. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.17, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

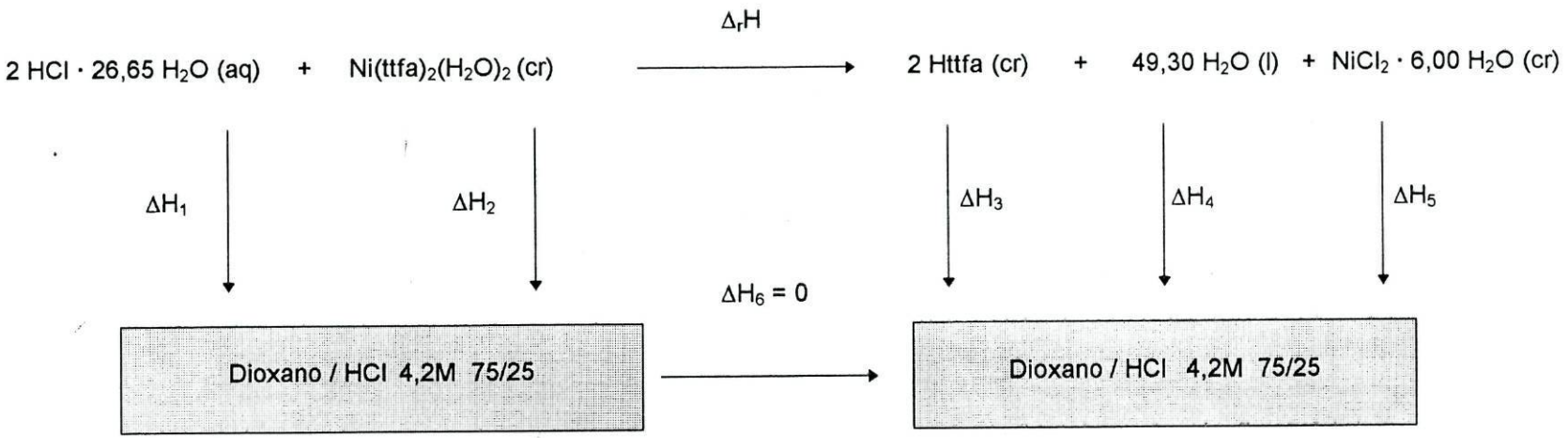
$$\Delta_f H^\circ_m \{Ni(ttfa)_2(H_2O)_2, cr\} = -2452,0 \pm 8,4 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 6.12 - Resultados para a dissolução-reacção de ácido clorídrico 2,000 mol·dm^{-3} em dioxano/ /HCl 4,2 M 75/25 (V/V), (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,18971	57,311	50,11	0,02302	0,03523	355,27	- 34,077
2	0,22112	57,695	60,24	0,02795	0,04031	356,49	- 33,566
3	0,20487	57,801	65,59	0,03110	0,03825	350,12	- 33,763
4	0,15817	57,574	55,48	0,02572	0,02930	355,29	- 33,994
5	0,16658	57,715	45,67	0,02141	0,03095	353,07	- 33,882
6	0,20648	57,681	51,67	0,02406	0,03701	355,04	- 32,869

Valor médio: - 33,69 ± 0,36

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Ni(ttfa)_2(H_2O)_2$



$$\Delta_r H = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - 2\,\Delta H_3 - 49{,}30\,\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = -76{,}2 \pm 1{,}6 \ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Ni(ttfa)_2 (H_2O)_2, cr\} = -2452{,}0 \pm 8{,}4 \ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Esquema 6.2

Tabela 6.13 - Resultados para a dissolução-reacção de $Ni(ttfa)_2(H_2O)_2$ (cr) em dioxano/HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo ácido clorídrico 2,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,12408	57,258	70,23	0,03157	0,03716	362,40	- 62,201
2	0,05370	57,789	60,46	0,02853	0,01655	351,66	- 62,114
3	0,04574	57,809	161,68	0,07681	0,01472	349,54	- 64,469
4	0,05138	57,565	55,41	0,02599	0,01674	351,05	- 65,549
5	0,09918	57,102	50,26	0,02236	0,03032	364,26	- 63,819
6	0,09650	57,326	50,22	0,02283	0,02910	359,21	- 62,080

Valor médio: - 63,4 ± 1,1

Tabela 6.14 - Resultados para a dissolução-reacção de Httfa(cr) em dioxano/HCl 4,2 M 75/25 (V/V), (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.)/ kJ·mol^{-1}
1	0,09627	40,000	50,19	0,01070	0,00428	372,93	- 3,684
2	0,08827	28,612	106,27	0,01244	0,00405	347,50	- 3,522
3	0,08416	28,588	70,23	0,00807	0,00406	353,22	- 3,786
4	0,09522	28,594	80,19	0,00920	0,00443	354,12	- 3,660
5	0,08798	28,513	91,26	0,00982	0,00390	375,43	- 3,698
6	0,07682	57,536	42,09	0,01863	0,00350	371,63	- 3,762

Valor médio: - 3,685 ± 0,076

Tabela 6.15 - Resultados para a dissolução-reacção de H_2O(l) em dioxano/HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo Httfa, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I /mA	Tempo/s	ΔT_{ad} (cal.)/K	ΔT_{ad} (exp.)/K	ε /J·K^{-1}	ΔH (exp.) /kJ·mol^{-1}
1	0,19412	56,895	52,15	0,02384	0,03088	351,86	- 1,0083
2	0,19000	69,457	58,17	0,03984	0,03131	350,01	- 1,0391
3	0,16398	56,347	85,62	0,03843	0,02570	351,49	- 0,9924
4	0,16672	57,077	50,10	0,02297	0,02648	353,08	- 1,0103
5	0,18518	57,380	55,48	0,02587	0,02987	350,86	- 1,0196
6	0,28327	55,474	56,81	0,02475	0,04506	350,99	- 1,0058

Valor médio: - 1,013 ± 0,013

Tabela 6.16 - Resultados para a dissolução-reacção de $NiCl_2 \cdot 6{,}00\ H_2O(cr)$ em dioxano/HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo Httfa e H_2O, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,05068	28,550	64,65	0,00748	- 0,00163	350,06	+ 2,676
2	0,04568	27,956	74,14	0,00762	- 0,00195	357,46	+ 3,627
3	0,06717	28,505	70,91	0,00833	- 0,00152	343,70	+ 1,849
4	0,05127	27,910	100,20	0,01107	- 0,00179	350,36	+ 2,908
5	0,05673	28,654	90,24	0,01033	- 0,00184	356,40	+ 2,748
6	0,04928	28,602	72,11	0,00823	- 0,00137	356,17	+ 2,354

Valor médio + 2,69 ± 0,48

Tabela 6.17 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Ni(ttfa)_2(H_2O)_2(cr)$.

	Composto	ΔH_i / $kJ \cdot mol^{-1}$
ΔH_1	HCl, 2M (aq)	- 33.69 ± 0,36
ΔH_2	$Ni(ttfa)_2(H_2O)_2$ (cr)	- 63,4 ± 1,2
ΔH_3	Httfa(cr)	- 3,685 ± 0,076
ΔH_4	$H_2O(l)$	- 1,013 ± 0,013
ΔH_5	$NiCl_2 \cdot 6{,}00\ H_2O(cr)$	+ 2,69 ± 0,48
$\Delta_r H$	-	- 76,2 ± 1,6

6.6.3 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIODIBENZOILMETANOATO) DE NÍQUEL(II)

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.3. Utilizou-se como solvente calorimétrico uma mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido clorídrico 4,2 mol·dm^{-3}. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3, ΔH_4 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.18 a 6.22. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.23, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

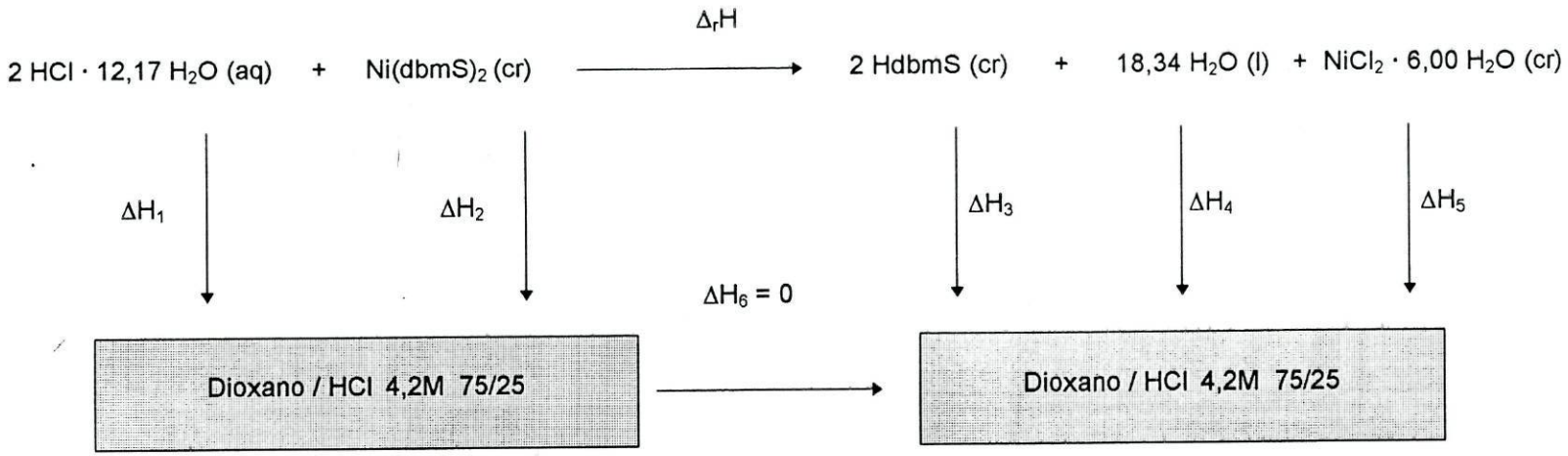
$$\Delta_f H^\circ_m\{Ni(dbmS)_2, cr\} = -42,0 \pm 5,9 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 6.18 - Resultados para a dissolução de ácido clorídrico 4,162 mol·dm^{-3} em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V), (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,26070	95,555	66,56	0,08400	0,06133	359,47	- 21,639
2	0,06922	48,930	70,23	0,02410	0,01707	346,68	- 21,876
3	0,08364	48,869	90,24	0,03038	0,02107	352,49	- 22,721
4	0,10978	49,385	90,33	0,03117	0,02753	351,19	- 22,535
5	0,10905	51,066	81,27	0,02865	0,02625	367,57	- 22,640
6	0,12825	50,573	50,50	0,01814	0,03028	348,23	- 21,030

Valor médio: - 22,07 ± 0,55

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Ni(dbmS)_2$



$$\Delta_r H = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - 2\,\Delta H_3 - 18{,}34\,\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = -34{,}5 \pm 1{,}6 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Ni(dbms)_2 , cr\} = -42{,}0 \pm 5{,}9 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Esquema 6.3

Tabela 6.19 - Resultados para a dissolução-reacção de $Ni(dbmS)_2(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo ácido clorídrico 2,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,13332	95,555	60,14	0,07589	- 0,03464	359,55	+ 50,202
2	0,05919	48,849	50,23	0,01711	- 0,01610	348,09	+ 52,240
3	0,06292	48,659	60,25	0,01995	- 0,01724	355,31	+ 52,312
4	0,07584	48,975	60,31	0,01891	- 0,02223	353,43	+ 55,667
5	0,10656	49,381	60,48	0,02072	- 0,03078	353,68	+ 54,891
6	0,10998	51,061	127,42	0,04810	- 0,03088	343,19	+ 51,768

Valor médio: + 528 ± 1,7

Tabela 6.20 - Resultados para a dissolução-reacção de HdbmS(cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V), (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.)/ $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,12536	49,230	51,00	0,01702	- 0,04191	360,86	+ 28,985
2	0,11091	49,600	120,88	0,04136	- 0,03665	357,28	+ 28,366
3	0,11452	49,596	90,40	0,03082	- 0,03805	358,51	+ 28,619
4	0,13497	49,477	120,22	0,04097	- 0,04573	356,93	+ 29,056
5	0,12788	49,578	91,20	0,03140	- 0,04369	354,74	+ 29,119

Valor médio: + 28,83 ± 0,29

Tabela 6.21 - Resultados para a dissolução de $H_2O(l)$ dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo HdbmS, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I /mA	Tempo/s	ΔT_{ad} (cal.)/K	ΔT_{ad} (exp.)/K	ε /$J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) /$kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,12169	49,410	90,23	0,03131	0,01961	349,98	- 1,0160
2	0,05995	49,352	52,05	0,01792	0,00942	351,53	- 0,9951
3	0,06135	49,516	30,26	0,01021	0,00997	361,08	- 1,0571
4	0,07255	49,475	45,32	0,01616	0,01339	341,11	- 1,1342
5	0,08446	49,247	60,20	0,02104	0,01338	344,80	- 0,9840
6	0,06201	51,073	51,95	0,01945	0,01065	346,19	- 1,0711

Valor médio: - 1.043 ± 0,046

Tabela 6.22 - Resultados para a dissolução-reacção de $NiCl_2 \cdot 6{,}00\ H_2O(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo HdbmS e H_2O, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,03622	49,160	59,87	0,02018	- 0,00179	356,27	+ 4,185
2	0,04234	42,340	34,19	0,00889	- 0,00192	342,58	+ 2,921
3	0,05615	49,475	33,35	0,01145	- 0,00212	354,27	+ 3,180
4	0,05164	49,618	40,95	0,01400	- 0,00204	357,83	+ 3,360
5	0,04920	51,042	27,80	0,00923	- 0,00108	389,91	+ 3,165

Valor médio: + 3,36 ± 0,43

Tabela 6.23 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Ni(dbmS)_2(cr)$.

	Composto	ΔH_i / $kJ \cdot mol^{-1}$
ΔH_1	HCl, 2M(aq)	- 22,07 ± 0,55
ΔH_2	$Ni(dbmS)_2(cr)$	+ 52,8 ± 1,7
ΔH_3	HdbmS(cr)	+ 28,83 ± 0,29
ΔH_4	$H_2O(l)$	- 1,043 ± 0,046
ΔH_5	$NiCl_2 \cdot 6{,}00\ H_2O(cr)$	+ 3,36 ± 0,43
$\Delta_r H$	-	- 34,5 ± 2,3

6.6.4 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIOTENOILTRIFLUOROACETONATO) DE NÍQUEL(II).

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.4. Utilizou-se N,N-dimetilformamida como solvente calorimétrico. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3, ΔH_4 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.24 a 6.28. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.29, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

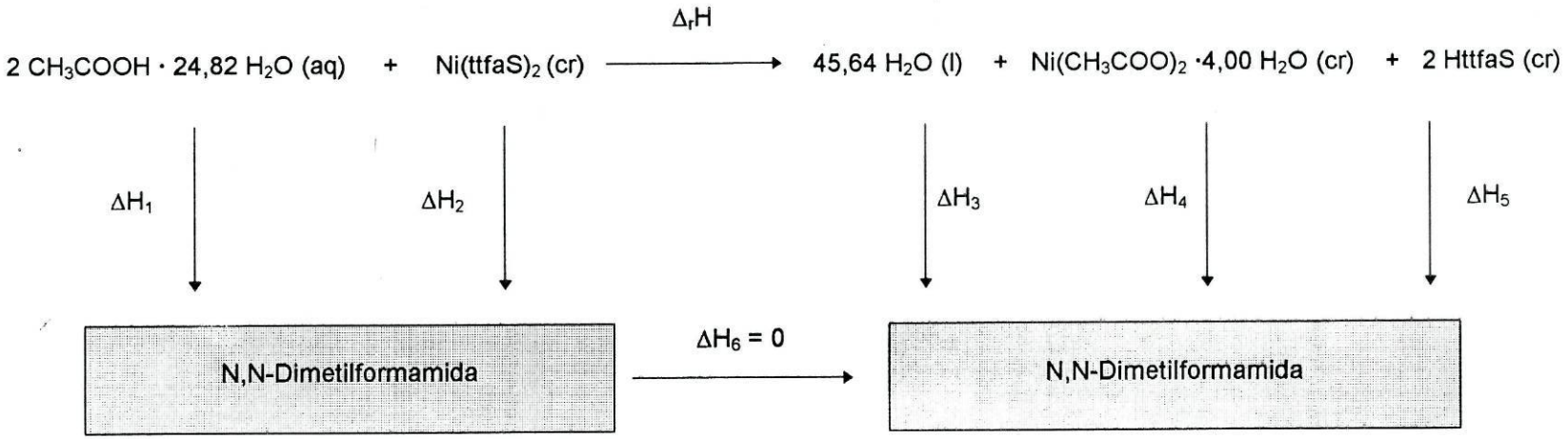
$$\Delta_f H^\circ_m \{Ni(ttfaS)_2, cr\} = -1473,5 \pm 8,1 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 6.24 - Resultados para a dissolução-reacção de ácido acético 2,000 mol·dm^{-3} em N,N-dimetilformamida, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,19203	83,740	60,31	0,06936	0,11701	302,98	- 93,648
2	0,19672	57,925	61,46	0,03425	0,11964	299,18	- 92,362
3	0,19672	71,064	100,27	0,08572	0,12153	298,69	- 93,729
4	0,19716	85,635	100,27	0,12183	0,12143	299,90	- 93,694
5	0,14301	99,613	56,64	0,08920	0,08920	298,08	- 94,311

Valor médio: - 93,55 ± 0,64

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Ni(ttfaS)_2$



$$\Delta_r H = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - 45{,}64\,\Delta H_3 - \Delta H_4 - 2\,\Delta H_5 + \Delta H_6 = -31{,}9 \pm 2{,}0\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m\{Ni(ttfas)_2, cr\} = -1473{,}5 \pm 8{,}1\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Esquema 6.4

Tabela 6.25 - Resultados para a dissolução-reacção de $Ni(ttfaS)_2$ (cr) em N,N - dimetilformamida contendo ácido acético 2,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,09370	84,690	29,93	0,03512	0,01444	303,73	- 24,957
2	0,06409	57,925	61,46	0,03425	0,01011	299,18	- 25,163
3	0,05849	56,480	42,00	0,02216	0,00936	300,43	- 25,633
4	0,06168	57,190	50,19	0,02685	0,00935	303,80	- 24,554
5	0,06239	57,008	50,39	0,02699	0,01000	301,50	- 25,766

Valor médio: - 25,22 ± 0,44

Tabela 6.26 - Resultados para a dissolução-reacção de H_2O (l) em DMF, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,15401	86,325	126,87	0,15609	0,09909	300,97	- 3,489
2	0,21293	84,390	50,05	0,05875	0,13709	301,47	- 3,497
3	0,20913	99,220	73,00	0,11882	0,13455	300,54	- 3,483
4	0,33513	99,220	73,00	0,11882	0,21564	300,54	- 3,484
5	0,31247	94,700	54,34	0,08100	0,20225	298,95	- 3,486
6	0,19507	70,446	51,68	0,04261	0,12620	299,09	- 3,486

Valor médio: - 3,488 ± 0,005

Tabela 6.27 - Resultados para a dissolução-reacção de $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00\ H_2O$(cr) em N,N-dimetil-formamida contendo H_2O, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.)/ $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,06334	41,928	60,14	0,01781	- 0,02221	294,97	+ 25,740
2	0,05821	71,732	40,04	0,03479	- 0,02006	294,26	+ 25,236
3	0,05793	85,225	31,23	0,03769	- 0,02154	299,05	+ 27,672
4	0,05734	56,364	60,23	0,03157	- 0,02100	301,17	+ 27,449
5	0,05734	56,700	60,50	0,03227	- 0,02287	299,50	+ 29,727
6	0,05714	56,541	55,80	0,02987	- 0,02118	296,75	+ 27,374

Valor médio: + 27,2 ± 1,3

Tabela 6.28 - Resultados para a dissolução-reacção de HttfaS(cr) em N,N- dimetilformamida contendo H_2O e Ni $(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I /mA	Tempo/s	ΔT_{ad} (cal.)/K	ΔT_{ad} (exp.)/K	ε /J·K^{-1}	ΔH (exp.) /kJ·mol^{-1}
1	0,07606	53,064	47,21	0,02210	0,02585	300,16	- 24,303
2	0,08701	70,150	50,22	0,04072	0,02837	301,57	- 23,426
3	0,08927	71,756	40,27	0,03441	0,03086	299,41	- 24,660
4	0,07572	56,138	51,52	0,02677	0,02618	301,38	- 24,825
5	0,09490	56,777	61,77	0,03268	0,03181	302,77	- 24,178
6	0,10491	56,035	75,31	0,03909	0,03480	300,59	- 23,755
7	0,08049	69,870	51,88	0,04171	0,02725	301,72	- 24,336

Valor médio: - 24,21 ± 0,37

Tabela 6.29 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Ni(ttfaS)_2$(cr).

	Composto	ΔH_i / kJ·mol^{-1}
ΔH_1	CH_3COOH, 2M (aq)	- 93,55 ± 0,64
ΔH_2	$Ni(ttfaS)_2$ (cr)	- 25,22 ± 0,44
ΔH_3	H_2O(l)	- 3,4878 ± 0,0050
ΔH_4	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00\ H_2O$(cr)	+ 27,2 ± 1,3
ΔH_5	HttfaS (cr)	- 24,21 ± 0,37
$\Delta_r H$	–	- 31,9 ± 2,0

6.7 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS DE COBRE(II) NO ESTADO CRISTALINO

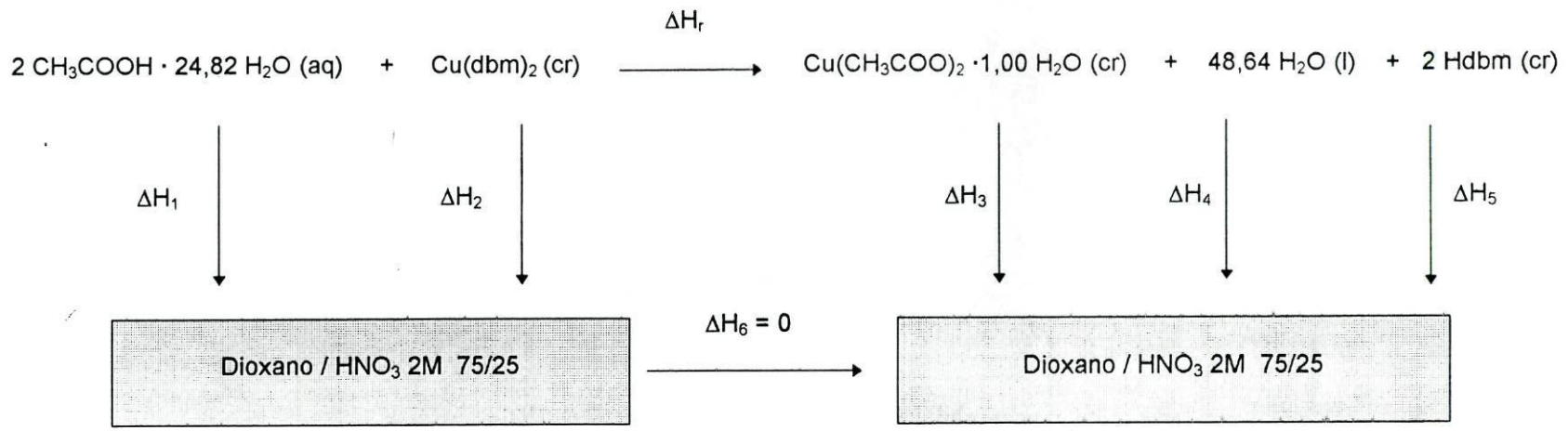
As entalpias de formação padrão dos complexos $Cu(dbm)_2$, $Cu(ttfa)_2$, $Cu(dbmS)_2$ e $Cu(ttfaS)_2$, no estado cristalino, à temperatura de 298,15 K, foram determinadas por calorimetria de solução-reacção de alta precisão com base nas reacções cujas equações químicas apresentadas nos esquemas 6.5, 6.6, 6.7, 6.8 e 6.9, à temperatura média de 298,15 ± 0,05 K. Os resultados experimentais relativos ao estudo de cada um dos complexos encontram-se seguidamente sistematizados em 6.7.1, 6.7.2, 6.7.3 e 6.7.4.

6.7.1 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(DIBENZOILMETANOATO) DE COBRE(II)

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.5. Utilizou-se como solvente calorimétrico uma mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido nítrico 2,0 $mol \cdot dm^{-3}$. Os resultados experimentais obtidos, nos diferentes ensaios, para ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3, ΔH_4 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.30 a 6.34. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.35, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

$$\Delta_f H_m^\circ \{Cu(dbm)_2, cr\} = -364,0 \pm 6,2 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cu(dbm)_2$



$$\Delta_r H = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - 48{,}64\,\Delta H_4 - 2\,\Delta H_5 + \Delta H_6 = -17{,}4 \pm 1{,}6\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m\{Cu(dbm)_2, cr\} = -364{,}0 \pm 6{,}2\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Esquema 6.5

Tabela 6.30 - Resultados para a dissolução-reacção de ácido acético 2,000 mol·dm^{-3} em dioxano/ HNO_3 2M 75/25 (V/V), (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,22471	71,731	52,68	0,03639	0,03565	370,12	- 29,786
2	0,21213	57,634	50,21	0,02249	0,03219	368,49	- 28,365
3	0,20653	57,662	51,15	0,02276	0,03198	371,30	- 28,738
4	0,19653	57,262	50,42	0,02213	0,03064	371,21	- 29,357
5	0,14997	57,740	60,06	0,02695	0,02331	369,19	- 29,108
6	0,23211	57,796	50,23	0,02249	0,03690	370,71	- 29,895
7	0,24125	56,608	50,26	0,02153	0,03730	371,71	- 29,153

Valor médio: - 29,20 ± 0,41

Tabela 6.31 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cu(dbm)_2$ (cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (V/V) contendo ácido acético 2,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,08993	57,689	60,28	0,02739	- 0,01309	363,95	+ 27,020
2	0,12885	57,286	41,06	0,01767	- 0,01847	378,88	+ 27,050
3	0,13273	57,106	40,22	0,01767	- 0,01883	368,84	+ 26,689
4	0,11417	56,777	42,62	0,01796	- 0,01588	380,12	+ 26,967
5	0,11621	57,366	50,25	0,02237	- 0,01625	367,32	+ 26,198
6	0,09773	57,680	45,24	0,02047	- 0,01472	365,36	+ 28,068

Valor médio: + 27,00 ± 0,50

Tabela 6.32 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00\ H_2O$(cr) em dioxano/ /$HNO_3$ 2 M 75/25 (V/V), (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.)/ kJ·mol^{-1}
1	0,06385	57,199	40,22	0,01793	0,00572	366,44	- 6,522
2	0,03718	28,828	71,18	0,00826	0,00260	355,86	- 4,968
3	0,03800	43,028	50,22	0,01266	0,00291	364,86	- 5,579
4	0,02358	28,676	100,25	0,01111	0,00182	368,70	- 5,682
5	0,03439	43,292	50,27	0,01223	0,00228	382,80	- 5,067
6	0,04240	28,555	50,22	0,00573	0,00256	355,10	- 4,281

Valor médio: - 5,35 ± 0,62

Tabela 6.33 - Resultados para a dissolução-reacção de $H_2O(l)$ em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (V/V) contendo $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00\ H_2O$, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I /mA	Tempo/s	ΔT_{ad} (cal.)/K	ΔT_{ad} (exp.)/K	ε /J·K^{-1}	ΔH (exp.) /kJ·mol^{-1}
1	0,18187	69,870	50,28	0,03324	0,03067	366,93	- 1,1147
2	0,15689	57,783	49,10	0,02244	0,02685	363,02	- 1,1192
3	0,18084	57,813	50,03	0,02296	0,03074	361,89	- 1,1082
4	0,21025	57,767	60,25	0,02736	0,03516	365,15	- 1,1001
5	0,18059	72,227	50,05	0,03488	0,03090	371,96	- 1,1466
6	0,15519	57,599	70,14	0,03109	0,02520	371,92	- 1,0880

Valor médio: - 1.113 ± 0,016

Tabela 6.34 - Resultados para a dissolução-reacção de Hdbm(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (V/V) contendo $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00\ H_2O$ e H_2O, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,08887	69,870	50,28	0,03324	- 0,02462	366,93	+ 22,797
2	0,08911	43,242	100,70	0,02573	- 0,02472	363,64	+ 22,623
3	0,08230	57,796	60,18	0,02765	- 0,02254	361,26	+ 22,188
4	0,08155	43,282	50,25	0,01320	- 0,02304	354,36	+ 22,452
5	0,10345	57,643	50,26	0,02280	- 0,02953	363,96	+ 23,299
6	0,09933	57,810	50,21	0,02237	- 0,02760	372,73	+ 23,226

Valor médio: + 22,76 ± 0,35

Tabela 6.35 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Cu(dbm)_{2(cr)}$.

	Composto	ΔH_i / kJ·mol^{-1}
ΔH_1	CH_3COOH, 2M(aq)	- 29,20 ± 0,41
ΔH_2	$Cu(dbm)_2$ (cr)	+ 27,00 ± 0,50
ΔH_3	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1,00H_2O$(cr)	- 5,35 ± 0,62
ΔH_4	H_2O(l)	- 1,113 ± 0,016
ΔH_5	Hdbm(cr)	+ 22,76 ± 0,35
$\Delta_r H$	-	- 17,4 ± 1,6

6.7.2 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(TENOILTRIFLUOROACETONATO) DE COBRE(II)

No estudo do complexo $Cu(ttfa)_2$ foram usados dois solventes calorimétricos diferentes, uma mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido clorídrico 4,2 mol·dm^{-3} e uma mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido nítrico 2,0 mol·dm^{-3}.

p-Dioxano/HCl

Para a mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido clorídrico 4,2 mol·dm^{-3}, foram usadas duas porções de *p*-dioxano diferentes, uma Merck *p.a.*, (Solvente A) e outra Merck *p.a.* purificado pelo método descrito na literatura[29], (Solvente B). O diagrama que serviu de

base ao estudo termoquímico está representado no esquema 6.6. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3, ΔH_4 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.36 a 6.40. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.41, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão do complexo, no estado cristalino, a 298,15 K (considerando o conjunto global de resultados):

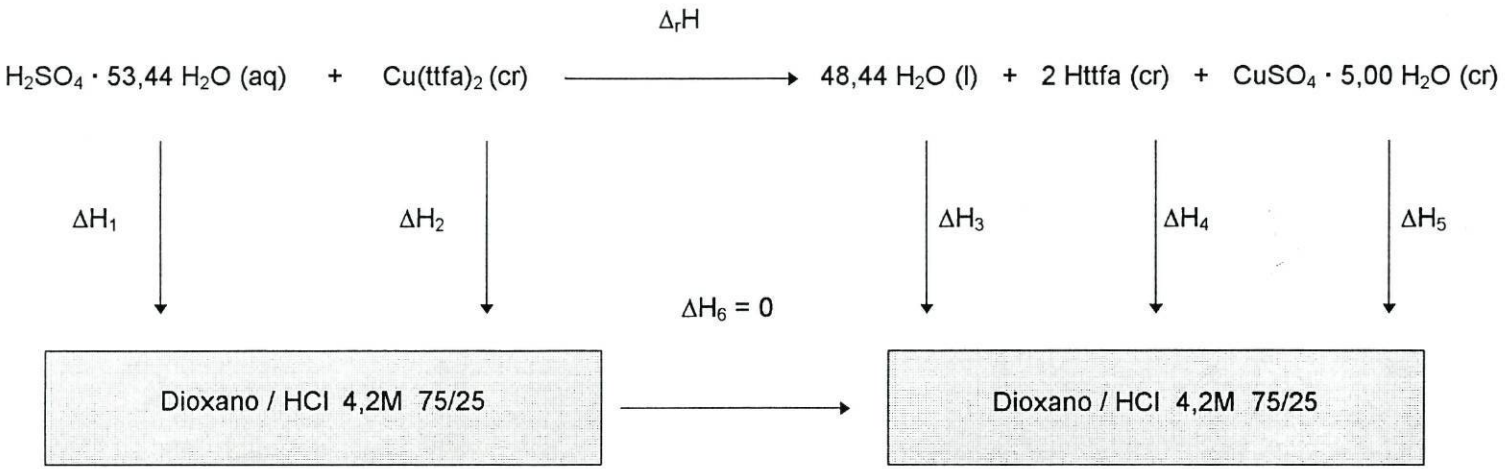
$$\Delta_f H^\circ_m \{Cu(ttfa)_2, cr\} = -1823,1 \pm 8,3 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 6.36 - Resultados para a dissolução-reacção de $H_2SO_4(aq)$ 0,1000 mol·dm^{-3} em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V), (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
A1	0,23389	97,914	60,43	0,08147	0,03449	353,36	- 55,275
A2	0,17331	98,771	50,17	0,07078	0,02554	343,61	- 55,027
A3	0,12035	84,257	45,23	0,04552	0,01864	350,51	- 57,588
A4	0,16675	98,771	40,94	0,05602	0,02381	354,27	- 53,661
B1	0,19766	57,396	60,07	0,02737	0,02932	359,27	- 56,533
B2	0,17947	56,362	52,15	0,02312	0,02619	356,05	- 55,117
B3	0,15837	56,300	66,57	0,02983	0,02399	351,49	- 56,481
B4	0,14716	56,221	57,28	0,02509	0,02189	358,56	- 56,578

Valores médios Solvente "A" : - 55,4 ± 1,6
Solvente "B" : - 56,18 ± 0,71
Global "A e B" : - 55,78 ± 0,87

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cu(ttfa)_2$ em dioxano / HCl



$$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - 48{,}44\ \Delta H_3 - 2\ \Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = -37{,}7 \pm 1{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Cu(ttfa)_2 , cr\} = -1823{,}1 \pm 8{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Esquema 6.6

Tabela 6.37 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cu(ttfa)_2(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo ácido sulfúrico 1,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
A1	0,08701	54,431	40,26	0,01661	- 0,00148	356,83	+ 3,071
A2	0,09971	55,267	29,78	0,01287	- 0,00112	351,19	+ 1,996
A3	0,10986	55,267	31,85	0,01373	- 0,00180	352,08	+ 2,918
A4	0,12382	55,257	30,14	0,01299	- 0,00169	352,03	+ 2,431
B1	0,08204	57,394	30,62	0,01425	- 0,00112	351,72	+ 2,429
B2	0,09544	56,182	26,01	0,01162	- 0,00104	351,07	+ 1,935
B3	0,10154	57,429	26,74	0,01254	- 0,00142	349,46	+ 2,472

Valores médios Solvente "A" : + 2,60 ± 0,49
Solvente "B" : + 2,28 ± 0,34
Global "A e B" : + 2,46 ± 0,32

Tabela 6.38 - Resultados para a dissolução-reacção de $H_2O(l)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I /mA	Tempo/s	ΔT_{ad} (cal.)/K	ΔT_{ad} (exp.)/K	ε /$J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) /$kJ \cdot mol^{-1}$
A1	0,15257	98,786	46,18	0,06323	0,02466	354,15	- 1,0312
A2	0,16885	84,281	30,22	0,03053	0,02744	349,38	- 1,0229
A3	0,19276	66,968	60,20	0,03827	0,03084	350,57	- 1,0104
A4	0,15752	95,977	38,73	0,05040	0,02572	351,74	- 1,0346
A5	0,14989	81,468	31,20	0,02898	0,02368	355,06	- 1,0105
B1	0,17864	66,967	40,31	0,02531	0,02916	354,90	- 1,0436
B2	0,16441	95,971	36,20	0,04726	0,02665	350,56	- 1,0237
B3	0,17051	69,875	40,17	0,02782	0,02757	350,31	- 1,0204
B4	0,17266	72,455	50,18	0,03708	0,02812	353,01	- 1,0357

Valores médios Solvente "A" - 1,022 ± 0,010
Solvente "B" - 1,031 ± 0,011
Global "A e B" - 1,0259 ± 0,0076

Tabela 6.39 - Resultados para a dissolução-reacção de Httfa(cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V), contendo H_2O, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.)/ $kJ \cdot mol^{-1}$
A1	0,11272	98,783	25,50	0,03503	0,00803	352,97	- 5,587
A2	0,09665	55,304	30,25	0,01309	0,00646	351,21	- 5,216
A3	0,09629	66,967	35,18	0,02204	0,00657	355,68	- 5,391
A4	0,09453	66,970	25,20	0,01588	0,00704	353,65	- 5,852
A5	0,08829	52,476	25,27	0,00980	0,00650	352,83	- 5,771
B1	0,07800	52,454	32,85	0,01269	0,00658	353,92	- 6,633
B2	0,07152	66,968	25,47	0,01610	0,00471	352,54	- 5,158
B3	0,08873	55,363	25,39	0,01102	0,00640	350,90	- 5,623
B4	0,08590	43,465	42,14	0,01130	0,00479	350,08	- 4,337
B5	0,07755	43,458	26,94	0,00720	0,00517	351,13	- 5,201

Valores médios

Solvente "A" : - 5,56 ± 0,24

Solvente "B" : - 5,39 ± 0,75

Global "A e B" : - 5,48 ± 0,37

Tabela 6.40 - Resultados para a dissolução-reacção de $CuSO_4 \cdot 5{,}00\ H_2O$(cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo Httfa e H_2O, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
A1	0,14396	98,802	69,31	0,09605	- 0,07249	350,02	+ 44,005
A2	0,06530	94,514	29,96	0,03828	- 0,03457	347,40	+ 45,918
A3	0,06020	81,460	41,03	0,03820	- 0,03183	354,16	+ 46,753
A4	0,04700	95,980	30,13	0,03944	- 0,02538	349,70	+ 47,148
A5	0,05997	81,464	30,16	0,02822	- 0,02981	352,43	+ 43,739
B1	0,05145	66,970	33,69	0,02122	- 0,02569	353,82	+ 44,110
B2	0,05122	95,969	30,08	0,03928	- 0,02654	350,46	+ 45,339
B3	0,05928	98,876	26,68	0,03701	- 0,03204	350,20	+ 47,258
B4	0,05483	86,984	35,05	0,03754	- 0,02791	351,03	+ 44,612
B5	0,05918	57,973	40,20	0,01919	- 0,03081	349,84	+ 45,474

Valores médios

Solvente "A" : + 45,5 ± 1,4

Solvente "B" : + 45,4 ± 1,1

Global "A e B" : + 45,4 ± 1,3

Tabela 6.41 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo, $Cu(ttfa)_2$ (cr).

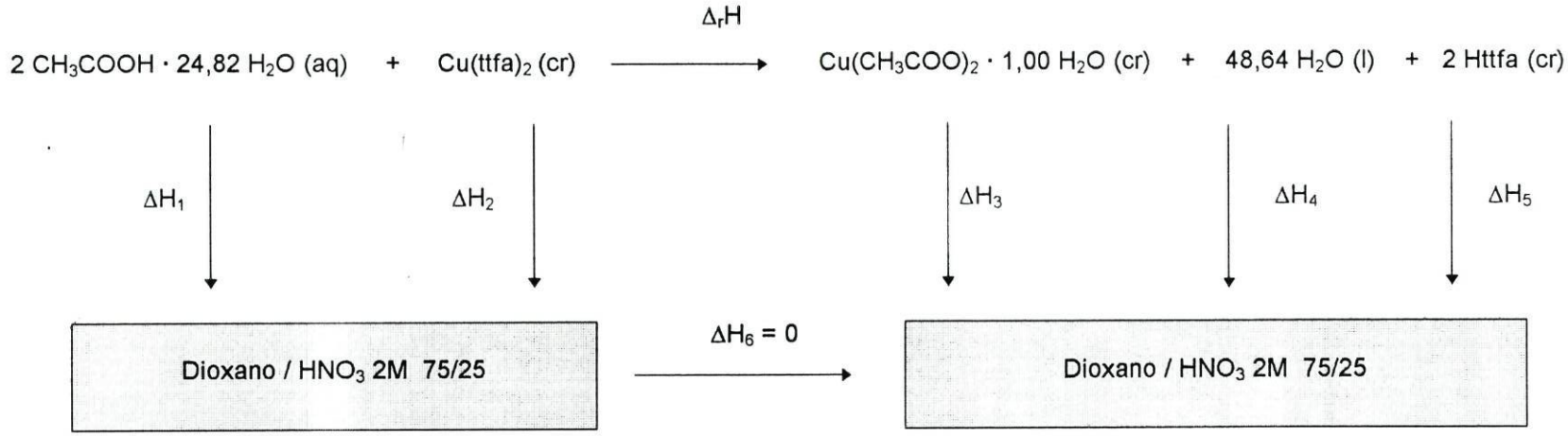
	Composto	ΔH_i / kJ·mol^{-1}		
		Solvente "A"	Solvente "B"	Global "A e B"
ΔH_1	H_2SO_4 1M (aq)	- 55,4 ± 1,6	- 56,18 ± 0,94	- 55,78 ± 0,87
ΔH_2	$Cu(ttfa)_2$(cr)	+ 2,60 ± 0,49	+ 2,28 ± 0,34	+ 2,46 ± 0,32
ΔH_3	H_2O(l)	- 1,022 ± 0,010	- 1,031 ± 0,011	- 1,0259 ± 0,0076
ΔH_4	Httfa(cr)	- 5,56 ± 0,24	- 5,33 ± 0,30	- 5,48 ± 0,19
ΔH_5	$CuSO_4$·5,00 H_2O(cr)	+ 45,1 ± 1,5	+ 44,88 ± 0,64	+ 44,99 ± 0,75
$\Delta_r H$	-	- 37,3 ± 2,4	- 38,2 ± 1,4	-37,7 ± 1,3

<u>*p*-Dioxano/HNO_3</u>

Para a mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido nítrico 2 mol·dm^{-3}, o diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.7. Os resultados experimentais obtidos, nos diferentes ensaios, para ΔH_2 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.42 e 6.43; os valores de ΔH_1, ΔH_3 e ΔH_4 são apresentados no ponto 6.7.1 com os resultados referentes ao complexo $Cu(dbm)_2$. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.44, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

$$\Delta_f H^\circ_m\{Cu(ttfa)_2, cr\} = - 1825,4 \pm 8,4 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cu(ttfa)_2$ em dioxano / HNO_3



$$\Delta_r H = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - 48{,}64\,\Delta H_4 - 2\,\Delta H_5 + \Delta H_6 = -8{,}8 \pm 1{,}9 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Cu(ttfa)_2 , cr\} = -1825{,}4 \pm 8{,}4 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Esquema 6.7

Tabela 6.42 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cu(ttfa)_2$(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (V/V) contendo ácido acético 2,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,10312	42,951	55,39	0,01365	0,00876	371,36	- 16,117
2	0,12093	42,890	50,29	0,01249	0,01134	368,04	- 17,603
3	0,08523	57,756	60,19	0,02712	0,00872	367,26	- 19,165
4	0,09757	57,708	40,20	0,01851	0,00895	359,39	- 16,814
5	0,06816	57,413	50,15	0,02276	0,00705	360,90	- 19,040
6	0,08861	57,717	50,21	0,02216	0,00823	375,06	- 17,768

Valor médio: - 17,75 ± 0,98

Tabela 6.43 - Resultados para a dissolução-reacção de Httfa(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (V/V) contendo $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00\ H_2O$ e H_2O, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,08017	28,764	60,23	0,00650	0,00380	380,95	- 4,012
2	0,10044	43,283	54,11	0,01128	0,00323	446,55	- 3,191
3	0,08443	43,326	60,21	0,01542	0,00373	364,21	- 3,575
4	0,09521	56,974	50,23	0,02180	0,00486	372,39	- 4,223
5	0,08017	42,348	50,24	0,01204	0,00468	371,84	- 4,823
6	0,09376	43,298	50,24	0,01289	0,00447	363,08	- 3,846

Valor médio: - 3,94 ± 0,46

Tabela 6.44 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Cu(ttfa)_2$ (cr) em *p*-dioxano/HNO_3.

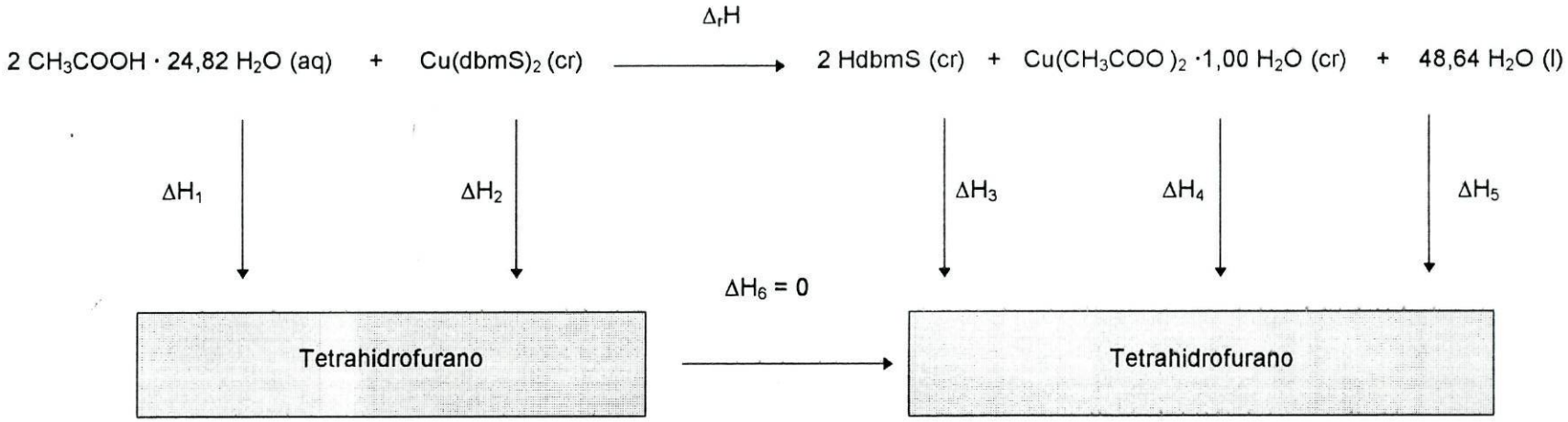
	Composto	ΔH_i / kJ·mol^{-1}
ΔH_1	CH_3COOH, 2M (aq)	- 29,20 ± 0,41
ΔH_2	$Cu(ttfa)_2$(cr)	- 17,79 ± 0,98
ΔH_3	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00\ H_2O$(cr)	- 5,35 ± 0,62
ΔH_4	H_2O(l)	- 1,113 ± 0,016
ΔH_5	Htttfa(cr)	- 3,94 ± 0,46
$\Delta_r H$	-	- 8,8 ± 1,9

6.7.3 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIODIBENZOILMETANOATO) DE COBRE(II)

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.8. Utilizou-se tetrahidrofurano como solvente calorimétrico. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3, ΔH_4 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.45 a 6.49. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.50, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

$$\Delta_f H^\circ_m \{Cu(dbmS)_2, cr\} = + 34{,}8 \pm 5{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$$

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cu(dbmS)_2$



$$\Delta_r H = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - 2\,\Delta H_3 - \Delta H_4 - 48{,}64\,\Delta H_5 + \Delta H_6 = +19{,}41 \pm 5{,}4 \ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Cu(dbms)_2 , cr\} = +34{,}8 \pm 5{,}4 \ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Esquema 6.8

Tabela 6.45 - Resultados para a dissolução-reacção de ácido acético 2,000 mol·dm^{-3} em tetrahidrofurano, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,11402	118,50	35,38	0,14505	- 0,11852	258,304	+ 136,199
2	0,10975	118,53	49,99	0,11066	- 0,11075	259,009	+ 132,583
3	0,12071	118,52	52,11	0,11691	- 0,12826	255,517	+ 137,721
4	0,14544	118,48	50,01	0,11156	- 0,14721	256,806	+ 131,852
5	0,20256	118,24	39,99	0,08865	- 0,21544	257,376	+ 138,858
6	0,15960	118,43	113,26	0,25069	- 0,16277	258,601	+ 136,871

Valor médio: + 135,7 ± 2,3

Tabela 6.46 - Resultados para a dissolução-reacção de Cu(dbmS)$_2$(cr) em tetrahidrofurano contendo ácido acético 2,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,07268	79,557	50,01	0,04949	- 0,00163	261,013	+ 3,174
2	0,09152	79,568	50,23	0,04992	- 0,00180	259,975	+ 2,772
3	0,07467	60,076	40,05	0,02335	- 0,00156	252,270	+ 3,027
4	0,04430	60,053	42,09	0,02408	- 0,00102	257,252	+ 3,211
5	0,06781	60,045	40,00	0,02219	- 0,00130	265,230	+ 2,751

Valor médio: + 2,99 ± 0,19

Tabela 6.47 - Resultados para a dissolução-reacção de HdbmS(cr) em tetrahidrofurano, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.)/ kJ·mol^{-1}
1	0,07656	78,356	40,01	0,03892	- 0,03090	257,577	+ 24,983
2	0,08630	58,867	39,99	0,02221	- 0,03414	254,632	+ 24,208
3	0,10557	87,369	40,03	0,04915	- 0,03783	253,713	+ 22,935
4	0,08018	60,080	40,00	0,02296	- 0,03433	256,634	+ 26,407
5	0,07405	60,082	40,02	0,02359	- 0,02774	249,922	+ 22,500
6	0,07500	67,904	40,00	0,02933	- 0,02955	256,693	+ 24,305

Valor médio: + 23,79 ± 0,92

Tabela 6.48 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O(cr)$ em tetrahidrofurano contendo HdbmS, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I /mA	Tempo/s	ΔT_{ad} (cal.)/K	ΔT_{ad} (exp.)/K	ε /J·K^{-1}	ΔH (exp.) /kJ·mol^{-1}
1	0,03716	78,518	50,04	0,05200	0,02867	242,114	- 37,294
2	0,03351	78,366	50,01	0,04864	0,02490	257,683	- 38,228
3	0,04164	60,077	39,99	0,02318	0,03603	254,110	- 37,770
4	0,03406	79,563	40,02	0,03992	0,02845	258,985	- 38,423
5	0,03066	79,555	50,01	0,05079	0,02174	254,320	- 36,003
6	0,03307	79,559	50,00	0,04982	0,02253	259,240	- 37,537
7	0,03572	60,081	76,07	0,04332	0,02601	258,682	- 37,607

Valor médio: - 37,55 ± 0,60

Tabela 6.49 - Resultados para a dissolução-reacção de $H_2O(l)$ em tetrahidrofurano contendo HdbmS e $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00\ H_2O$, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,20078	118,53	50,01	0,11450	- 0,22057	250,423	+ 4,9560
2	0,15418	118,51	60,00	0,13414	- 0,16811	256,371	+ 5,0358
3	0,13337	126,32	49,97	0,12787	- 0,14694	254,479	+ 5,0509
4	0,12902	118,50	50,08	0,11252	- 0,14195	255,057	+ 5,0553
5	0,17882	118,50	50,02	0,11850	- 0,19581	257,567	+ 5,0809

Valor médio: + 5,036 ± 0,042

Tabela 6.50 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Cu(dbmS)_2(cr)$.

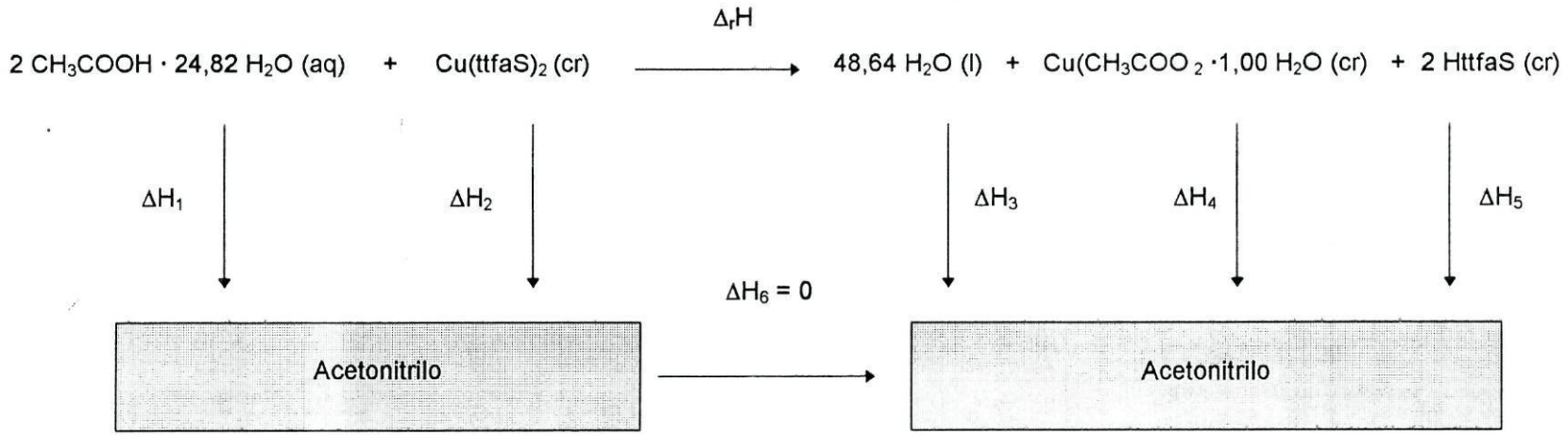
	Composto	ΔH_i / kJ·mol^{-1}
ΔH_1	CH_3COOH, 2M (aq)	+ 135,7 ± 2,3
ΔH_2	$Cu(dbmS)_2$ (cr)	+ 2,99 ± 0,19
ΔH_3	HdbmS	+ 23,79 ± 0,92
ΔH_4	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1,00H_2O$(cr)	- 37,55 ± 0,60
ΔH_5	H_2O(l)	+ 5,036 ± 0,042
$\Delta_r H$	-	+ 19,4 ± 5,4

6.7.4 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIOTENOILTRIFLUOROACETONATO) DE COBRE(II)

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.9. Utilizou-se acetonitrilo como solvente calorimétrico. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3, ΔH_4 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.51 a 6.55. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.56, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

$$\Delta_f H^\circ_m \{Cu(ttfaS)_2, cr\} = -1405,6 \pm 8,3 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cu(ttfaS)_2$



$$\Delta_r H = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - 48{,}64\,\Delta H_3 - \Delta H_4 - 2\,\Delta H_5 + \Delta H_6 = +\,21{,}9 \pm 2{,}8 \ \text{kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Cu(ttfaS)_2 , cr\} = -\,1405{,}6 \pm 8{,}3 \ \text{kJ·mol}^{-1}$$

Esquema 6.9

Tabela 6.51 - Resultados para a dissolução-reacção de ácido acético 2,000 mol·dm^{-3} em acetonitrilo, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,11458	97,771	111,22	0,15615	- 0,17043	277,86	+ 209,651
2	0,08232	136,90	62,15	0,17016	- 0,12097	279,36	+ 208,238
3	0,09865	117,24	155,16	0,31166	- 0,14693	279,26	+ 210,989
4	0,08002	114,24	51,85	0,10326	- 0,11664	281,67	+ 208,265
5	0,08872	117,23	50,18	0,10099	- 0,13159	278,67	+ 209,667
6	0,07017	117,20	60,09	0,12454	- 0,10785	270,47	+ 210,870
7	0,09121	117,22	60,19	0,12084	- 0,13630	278,84	+ 211,371
8	0,06149	117,20	60,19	0,12425	- 0,09421	272,00	+ 211,395

Valor médio: + 210,66 ± 0,65

Tabela 6.52 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cu(ttfaS)_2$ (cr) em acetonitrilo contendo ácido acético 2,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,03581	138,90	50,15	0,14029	- 0,00732	281,46	+ 29,094
2	0,05442	97,765	39,95	0,05621	- 0,01038	277,23	+ 28,451
3	0,05174	97,753	43,67	0,06077	- 0,00963	280,23	+ 28,063
4	0,05270	97,752	228,58	0,31770	- 0,01017	280,57	+ 28,760
5	0,04622	78,163	53,42	0,04719	- 0,00931	282,24	+ 28,617
6	0,04275	97,756	40,94	0,05497	- 0,00790	290,45	+ 28,005

Valor médio: + 28,50 ± 0,34

Tabela 6.53 - Resultados para a dissolução-reacção de $H_2O(l)$ em acetonitrilo contendo $Cu(ttfaS)_2$, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.)/ $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,10185	99,753	60,25	0,08860	- 0,16785	276,15	+ 8,1985
2	0,09877	117,35	106,82	0,21491	- 0,16285	279,34	+ 8,2971
3	0,11714	136,85	85,19	0,23220	- 0,18910	280,40	+ 8,1546
4	0,11933	119,33	73,57	0,15433	- 0,14287	277,02	+ 8,3256
5	0,11526	117,24	154,42	0,31086	- 0,18926	278,32	+ 8,2331
6	0,10469	119,19	60,23	0,12524	- 0,17306	278,82	+ 8,3031
7	0,07283	117,20	84,32	0,16915	- 0,11886	279,44	+ 8,2156
8	0,08503	136,78	50,71	0,14065	- 0,14021	275,27	+ 8,1772

Valor médio: + 8,238 ± 0,045

Tabela 6.54 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1,00\ H_2O(cr)$ em acetonitrilo contendo H_2O, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I /mA	Tempo/s	ΔT_{ad} (cal.)/K	ΔT_{ad} (exp.)/K	ε /$J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) /$kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,03441	60,550	75,22	0,04115	- 0,00787	273,30	+ 12,489
2	0,03292	60,553	50,15	0,02696	- 0,00775	278,35	+ 13,083
3	0,02987	78,137	40,27	0,03585	- 0,00784	279,88	+ 14,666
4	0,07260	78,128	40,08	0,03464	- 0,01556	288,22	+ 12,333
5	0,03611	78,131	40,17	0,03574	- 0,00899	280,00	+ 13,917

Valor médio: + 13,30 ± 0,88

Tabela 6.55 - Resultados para a dissolução-reacção de HttfaS(cr) em acetonitrilo contendo H_2O e $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1,00\ H_2O$, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,04756	60,652	86,68	0,04634	- 0,00520	280,82	+ 7,315
2	0,05278	80,221	50,55	0,04760	- 0,00574	278,90	+ 7,226
3	0,07710	78,240	73,85	0,06627	- 0,00775	278,39	+ 6,667
4	0,06000	78,223	50,12	0,04426	- 0,00586	282,77	+ 6,580
5	0,04273	97,663	46,77	0,06570	- 0,00453	277,10	+ 6,999

Valor médio: + 6,96 ± 0,29

Tabela 6.56 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Cu(ttfaS)_2(cr)$.

	Composto	ΔH_i / kJ·mol^{-1}
ΔH_1	CH_3COOH, 2M (aq)	+ 210,66 ± 0,65
ΔH_2	$Cu(ttfaS)_2$ (cr)	+ 28,50 ± 0,34
ΔH_3	$H_2O(l)$	+ 8,238 ± 0,045
ΔH_4	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00\ H_2O(cr)$	+ 13,30 ± 0,88
ΔH_5	HttfaS(cr)	+ 6,96 ± 0,29
$\Delta_r H$	-	+ 21,9 ± 2,8

6.8 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS DE ZINCO(II) NO ESTADO CRISTALINO

As entalpias de formação padrão dos complexos $Zn(dbm)_2$, $Zn(ttfa)_2(H_2O)_2$, $Zn(dbmS)_2$ e $Zn(ttfaS)_2$, no estado cristalino, à temperatura de 298,15 K, foram determinadas por calorimetria de solução-reacção de alta precisão, com base nas reacções cujas equações químicas estão, apresentadas nos esquemas 6.10, 6.11, 6.12 e 6.13, à temperatura média de 298,15 ± 0,05 K. Os resultados experimentais relativos a cada um dos complexos encontram-se sistematizados em 6.8.1, 6.7.2, 6.8.3 e 6.8.4.

6.8.1 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(DIBENZOILMETANOATO) DE ZINCO(II)

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo do complexo está representado no esquema 6.10. Utilizou-se como solvente calorimétrico uma mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido clorídrico 4,2 mol·dm^{-3}. Os resultados experimentais obtidos, nos diferentes ensaios, para ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3, ΔH_4 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.57 a 6.61. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo estão resumidos na tabela 6.62, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

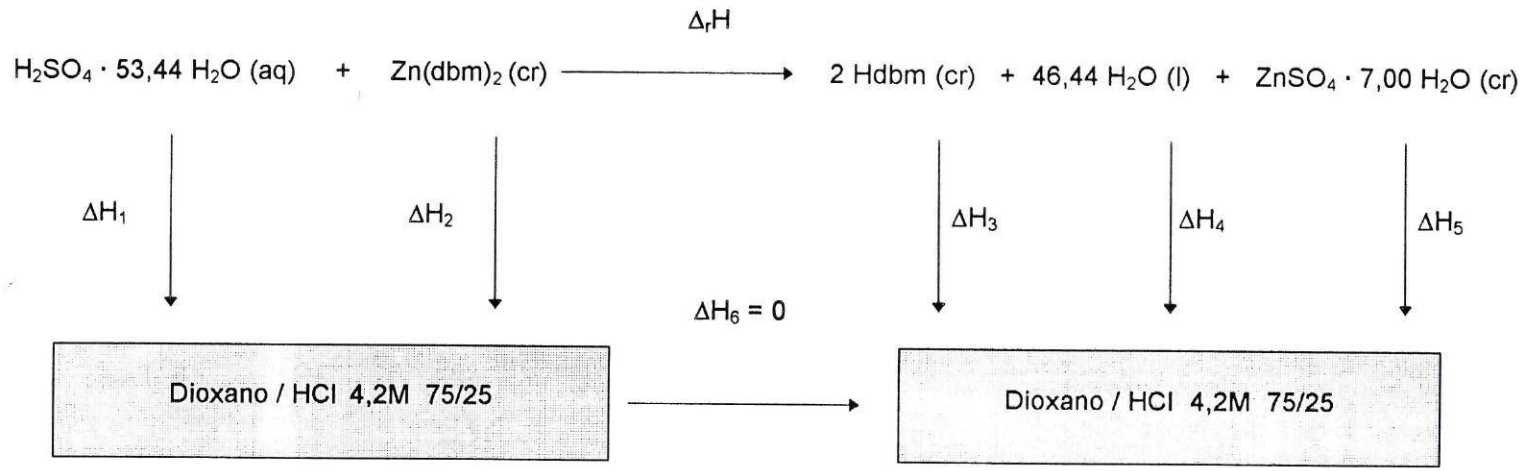
$$\Delta_f H^\circ_m\{Zn(dbm)_2, cr\} = -546,9 \pm 6,2 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 6.57 - Resultados para a dissolução-reacção de H_2SO_4(aq) 0,1000 mol·dm^{-3} em dioxano / HCl 4,2 M 75/25 (V/V), (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,21618	72,188	40,18	0,02062	0,03133	363,53	- 55,883
2	0,24287	56,565	69,35	0,03171	0,03554	347,71	- 55,970
3	0,24409	55,987	50,21	0,02163	0,03880	361,56	- 53,752
4	0,26026	56,609	53,76	0,02378	0,03658	360,00	- 53,670
5	0,26599	55,504	42,89	0,01785	0,03818	367,82	- 56,001
6	0,18813	56,902	50,31	0,02339	0,02783	346,06	- 54,299

Valor médio: - 54,93 ± 0,93

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Zn(dbm)_2$



$$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - 2\,\Delta H_3 - 46{,}44\,\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = -91{,}6 \pm 1{,}7\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Zn(dbm)_2, cr\} = -546{,}9 \pm 6{,}2\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Esquema 6.10

Tabela 6.58 - Resultados para a dissolução-reacção de $Zn(dbm)_2(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo ácido sulfúrico 1,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,07166	78,254	56,45	0,03965	- 0,00480	355,795	+ 12,199
2	0,07576	78,270	50,11	0,03475	- 0,00510	360,518	+ 12,423
3	0,10189	78,253	56,87	0,03994	- 0,00642	355,831	+ 11,477
4	0,09275	78,287	48,04	0,03358	- 0,00650	357,823	+ 12,836
5	0,08301	78,238	138,22	0,09590	- 0,00564	360,043	+ 12,522

Valor médio: + 12,29 ± 0,46

Tabela 6.59 - Resultados para a dissolução-reacção de Hdbm(cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V), (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.)/ $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,06797	99,890	41,81	0,05871	- 0,02025	353,09	+ 23,590
2	0,08670	71,694	41,05	0,02970	- 0,02580	353,01	+ 23,558
3	0,10801	72,300	60,18	0,04419	- 0,03236	353,73	+ 23,767
4	0,09351	72,326	50,23	0,03701	- 0,02720	352,77	+ 23,012
5	0,07973	79,626	50,17	0,04481	- 0,02401	352,73	+ 23,821
6	0,12313	79,579	30,32	0,02748	- 0,03679	347,20	+ 23,264

Valor médio: + 23,50, ± 0,25

Tabela 6.60 - Resultados para a dissolução-reacção de $H_2O(l)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo Hdbm, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I /mA	Tempo/s	ΔT_{ad} (cal.)/K	ΔT_{ad} (exp.)/K	ε /$J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) /$kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,18229	71,695	35,80	0,02591	0,02980	352,91	- 1,039
2	0,19123	71,679	50,23	0,03568	0,03099	359,41	- 1,049
3	0,14542	72,325	50,22	0,03664	0,02447	356,26	- 1,080
4	0,19608	79,624	50,18	0,04450	0,03133	355,25	- 1,023
5	0,16208	79,593	40,34	0,03613	0,02618	351,47	- 1,023

Valor médio: - 1.043 ± 0,024

Tabela 6.61 - Resultados para a dissolução-reacção de $ZnSO_4 \cdot 7{,}00\ H_2O(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo Hdbm e H_2O, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,05912	72,325	50,22	0,03664	- 0,02903	356,26	+ 50,305
2	0,04638	72,222	45,24	0,03337	- 0,02313	351,38	+ 50,390
3	0,06474	79,620	43,41	0,03862	- 0,03188	354,07	+ 50,138
4	0,05882	79,575	40,06	0,03625	- 0,02924	347,71	+ 49,705
5	0,05383	79,600	40,23	0,03586	- 0,02720	353,22	+ 51,323

Valor médio: + 50,37 ± 0,53

Tabela 6.62 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Zn(dbm)_2$ (cr).

	Composto	ΔH_i / $kJ \cdot mol^{-1}$
ΔH_1	H_2SO_4, 1M (aq)	- 54,93 ± 0,93
ΔH_2	$Zn(dbm)_2$ (cr)	+ 12,29 ± 0,46
ΔH_3	Hdbm(cr)	+ 23,50 ± 0,25
ΔH_4	$H_2O(l)$	- 1,043 ± 0,024
ΔH_5	$ZnSO_4 \cdot 7{,}00\ H_2O(cr)$	+ 50,37 ± 0,53
$\Delta_r H$	-	- 91,6 ± 2,9

6.8.2 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO DIAQUABIS(TENOILTRIFLUOROACETONATO) DE ZINCO(II).

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.11. Utilizou-se como solvente calorimétrico uma mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido clorídrico 4,2 mol·dm^{-3}. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_2, e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.63 e 6.64; o valor de ΔH_1, foi apresentado em 6.8.1 com os resultados do complexo $Zn(dbm)_2$ e os valores de ΔH_3, ΔH_4 foram apresentados em 6.6.3 com os resultados referentes ao complexo $Ni(ttfa)_2(H_2O)_2$. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.65, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

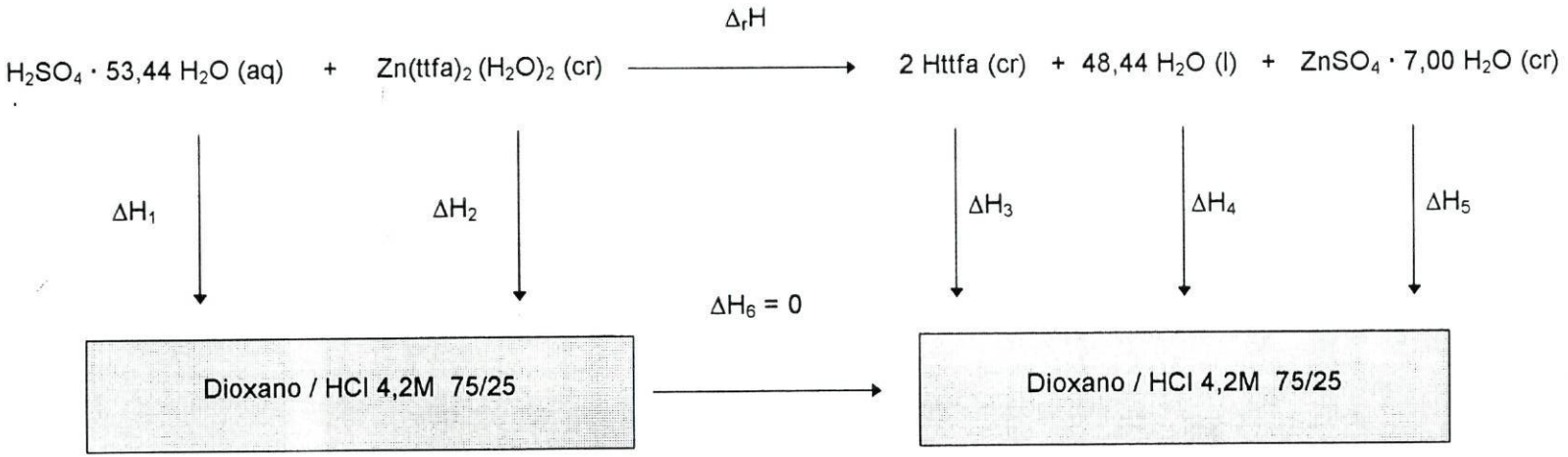
$$\Delta_f H^\circ_m\{Zn(ttfa)_2.(H_2O)_2,\ cr\} = -2556,1 \pm 8,4\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Tabela 6.63 - Resultados para a dissolução-reacção de $Zn(ttfa)_2(H_2O)_2$ (cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo ácido sulfúrico 1,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,11394	56,558	50,19	0,02204	0,02980	361,96	- 55,128
2	0,09806	55,993	50,20	0,02315	0,02649	337,82	- 53,143
3	0,11917	57,367	50,36	0,02318	0,03061	355,28	- 53,141
4	0,10049	56,885	54,64	0,02464	0,02610	356,56	- 53,928
5	0,09258	55,398	52,79	0,02298	0,02363	351,23	- 52,204
6	0,09293	56,847	52,08	0,02356	0,02443	354,96	- 54,339

Valor médio: - 53,65 ± 0,84

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Zn(ttfa)_2(H_2O)_2$



$$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - 2\,\Delta H_3 - 48{,}44\,\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = -102{,}9 \pm 1{,}6 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Zn(ttfa)_2 (H_2O)_2 , cr\} = -2556{,}1 \pm 8{,}4 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Esquema 6.11

Tabela 6.64 - Resultados para a dissolução-reacção de $ZnSO_4 \cdot 7{,}00\ H_2O(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo Httfa e H_2O, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,06107	56,214	50,20	0,02307	- 0,02991	341,68	+ 48,121
2	0,05804	57,044	65,34	0,03063	- 0,02913	344,92	+ 49,781
3	0,05464	56,786	40,56	0,01866	- 0,02725	348,29	+ 49,948
4	0,06123	56,057	59,92	0,02643	- 0,03125	354,00	+ 51,954
5	0,06409	55,655	62,40	0,02718	- 0,03192	353,36	+ 50,607
6	0,06443	56,013	50,28	0,02236	- 0,03273	350,57	+ 51,210

Valor médio: + 50,70 ± 0,74

Tabela 6.65 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Zn(ttfa)_2(H_2O)_2(cr)$.

	Composto	ΔH_i / $kJ \cdot mol^{-1}$
ΔH_1	H_2SO_4, 1M (aq)	- 54,93 ± 0,93
ΔH_2	$Zn(ttfa)_2(H_2O)_2(cr)$	- 53,65 ± 0,84
ΔH_3	Httfa(cr)	- 3,685 ± 0,076
ΔH_4	$H_2O(l)$	- 1,013 ± 0,013
ΔH_5	$ZnSO_4 \cdot 7{,}00\ H_2O(cr)$	+ 50,70 ± 0,74
$\Delta_r H$	-	- 102,9 ± 2,9

6.8.3 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIODIBENZOILME - TANOATO) DE ZINCO(II).

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.12. Utilizou-se como solvente calorimétrico uma mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido clorídrico 4,2 mol·dm^{-3}. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_1, ΔH_2, ΔH_3, ΔH_4 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.66 a 6.70. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.71, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

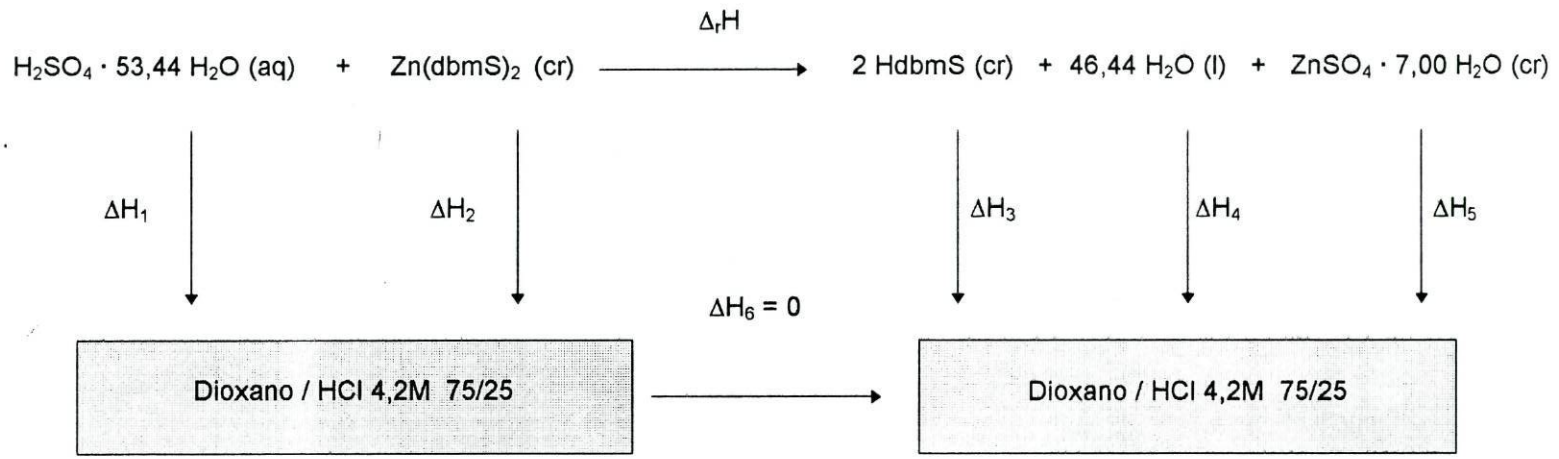
$$\Delta_f H^\circ_m(Zn(dbmS)_2, cr) = -113,0 \pm 5,8 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 6.66 - Resultados para a dissolução-reacção de H_2SO_4(aq) 0,1000 mol·dm^{-3} em dioxano / HCl 4,2 M 75/25 (V/V), (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,20789	97,060	41,39	0,05515	0,03085	351,32	- 55.210
2	0,23290	96,748	40,01	0,05235	0,03238	355,47	- 53.337
3	0,19560	99,124	31,50	0,04360	0,02897	352,74	- 55.326
4	0,14579	74,590	34,30	0,02685	0,02120	353,17	- 54.386
5	0,21516	94,231	26,24	0,03269	0,03009	354,16	- 52.451

Valor médio: - 54,1 ± 1,1

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Zn(dbmS)_2$



$$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - 2\,\Delta H_3 - 46{,}44\,\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = -89{,}8 \pm 2{,}0 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Zn(dbms)_2 , cr\} = -113{,}0 \pm 5{,}8 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

Esquema 6.12

Tabela 6.67 - Resultados para a dissolução-reacção de $Zn(dbmS)_2(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo ácido sulfúrico 1,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,11109	49,279	50,24	0,01732	- 0,01231	350,02	+ 21,100
2	0,09930	49,190	40,52	0,01373	- 0,01099	354,83	+ 21,363
3	0,11430	50,076	40,03	0,01432	- 0,01290	348,31	+ 21,385
4	0,11990	50,080	30,08	0,01077	- 0,01349	348,06	+ 21,303
5	0,13339	48,577	36,90	0,01201	- 0,01409	360,26	+ 20,702
6	0,11136	48,545	40,06	0,01332	- 0,01303	352,18	+ 22,417

Valor médio: + 21,38 ± 0,46

Tabela 6.68 - Resultados para a dissolução-reacção de HdbmS(cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V), (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,10268	48,595	50,18	0,01565	- 0,03462	376,24	+ 28,765
2	0,08895	48,590	150,14	0,05008	- 0,03024	351,72	+ 28,736
3	0,09279	48,565	60,90	0,02051	- 0,03072	347,99	+ 28,245
4	0,10947	48,450	61,27	0,02027	- 0,03694	352,57	+ 28,592
5	0,07715	49,407	70,92	0,02444	- 0,02632	351,98	+ 28,857

Valor médio: + 28,64 ± 0,21

Tabela 6.69 - Resultados para a dissolução-reacção de $H_2O(l)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo HdbmS, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,15111	48,596	60,22	0,02004	0,02545	352,62	- 1,0699
2	0,16651	48,598	60,29	0,01995	0,02631	354,65	- 1,0095
3	0,15174	48,475	60,35	0,01999	0,02394	352,51	- 1,0019
4	0,17003	48,528	63,38	0,02105	0,02739	352,33	- 1,0225
5	0,15544	49,535	50,44	0,01745	0,02526	352,43	- 1,0318

Valor médio: - 1,027 ± 0,024

Tabela 6.70 - Resultados para a dissolução-reacção de $ZnSO_4 \cdot 7{,}00\ H_2O(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo HdbmS e H_2O, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,06493	48,572	70,17	0,02337	- 0,03066	351,99	+ 47,795
2	0,05009	57,905	47,92	0,02222	- 0,02329	359,31	+ 48,041
3	0,04726	48,543	75,29	0,02468	- 0,02255	357,20	+ 49,011
4	0,05809	49,403	50,93	0,01771	- 0,02709	348,76	+ 46,770
5	0,05016	49,439	50,27	0,01742	- 0,02273	350,48	+ 45,670

Valor médio: + 47,5 ± 1,1

Tabela 6.71 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Zn(dbmS)_2$ (cr).

	Composto	ΔH_i / $kJ \cdot mol^{-1}$
ΔH_1	H_2SO_4, 1M (aq)	- 54,1 ± 1,1
ΔH_2	$Zn(dbmS)_2$ (cr)	+ 21,38 ± 0,46
ΔH_3	HdbmS(cr)	+ 28,64 ± 0,21
ΔH_4	H_2O(l)	- 1,027 ± 0,024
ΔH_5	$ZnSO_4 \cdot 7{,}00\ H_2O$(cr)	+ 47,5 ± 1,1
$\Delta_r H$	–	- 89,8 ± 2,0

6.8.4 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIOTENOILTRIFLUOROACETONATO) DE ZINCO(II).

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.13. Utilizou-se N,N-dimetilformamida como solvente calorimétrico. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_2, ΔH_4 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.72 a 6.74; os valores de ΔH_1 e ΔH_3 foram apresentados no ponto 6.6.4. com os resultados do complexo $Ni(ttfaS)_2$. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo estão resumidos na tabela 6.75, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

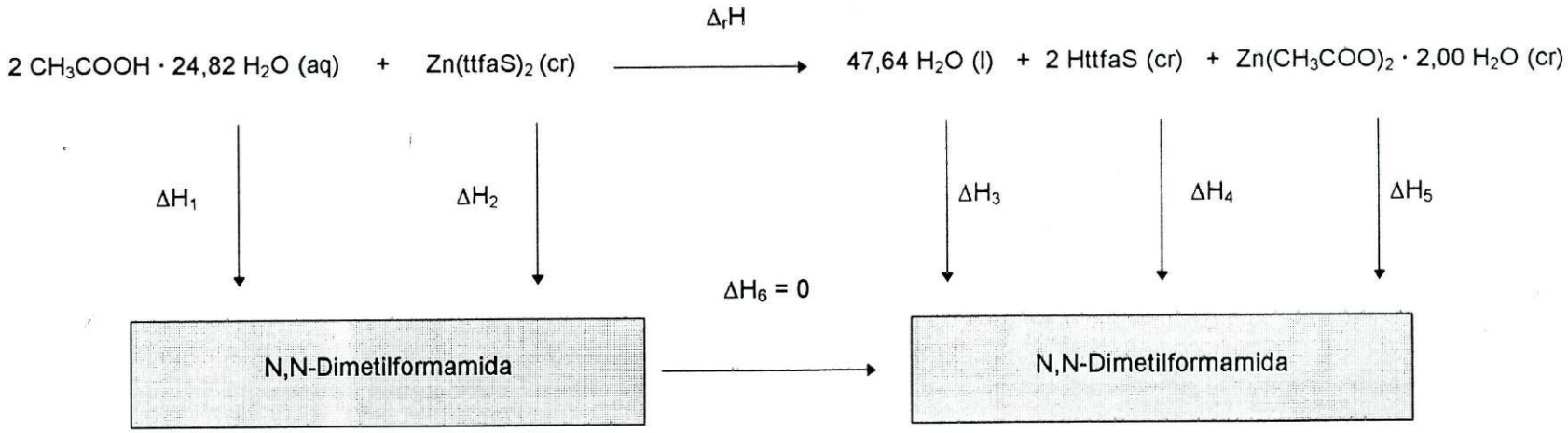
$$\Delta_f H^\circ_m\{Zn(ttfaS)_2, cr\} = -1563,6 \pm 8,0\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Tabela 6.72 - Resultados para a dissolução-reacção de $Zn(ttfaS)_2(cr)$ em N,N- dimetilformamida contendo ácido acético 2,000 $mol\cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J\cdot K^{-1}$	ΔH (exp.)/ $kJ\cdot mol^{-1}$
1	0,08676	58,566	70,32	0,03264	0,00534	301,57	- 10,020
2	0,08844	58,563	50,01	0,02325	0,00576	301,06	- 10,585
3	0,09034	78,109	40,02	0,03273	0,00578	304,44	- 10,515
4	0,10271	38,987	146,45	0,03002	0,00619	302,61	- 9,845
5	0,06499	58,545	66,36	0,03040	0,00389	305,34	- 9,866

Valor médio: - 10,17 ± 0,32

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Zn(ttfaS)_2$



$$\Delta_r H = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - 47{,}64\,\Delta H_3 - 2\,\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = -17{,}5 \pm 1{,}9\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Zn(ttfas)_2 , cr\} = -1563{,}6 \pm 8{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Esquema 6.13

Tabela 6.73 - Resultados para a dissolução-reacção de HttfaS(cr) em N,N- dimetilformamida contendo H_2O, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,07437	78,126	46,55	0,03843	- 0,02033	301,72	+ 19,650
2	0,15325	78,157	61,16	0,05040	- 0,04466	302,51	+ 21,003
3	0,10365	58,596	91,71	0,04294	- 0,02871	299,27	+ 19,749
4	0,36925	97,675	65,85	0,08475	- 0,10825	302,52	+ 21,129
5	0,14431	97,675	50,16	0,06482	- 0,04181	301,29	+ 20,796
6	0,11774	78,149	49,88	0,04158	- 0,03240	289,99	+ 19,602
7	0,14117	78,120	45,19	0,03724	- 0,03952	302,22	+ 20,156

Valor médio: + 20,30 ± 0,50

Tabela 6.74 - Resultados para a dissolução-reacção de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2,00\ H_2O$(cr) em N,N-dimetilformamida contendo H_2O e HttfaS, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,08333	97,611	54,51	0,07002	0,06759	302,70	- 53,891
2	0,10082	117,20	46,22	0,08497	0,08118	304,92	- 53,863
3	0,08880	117,18	41,30	0,07595	0,07031	304,72	- 52,956
4	0,08324	117,19	41,98	0,07804	0,08324	301,49	- 54,718
5	0,08185	117,20	172,12	0,31694	0,06824	304,42	- 55,707

Valor médio: - 54,22 ± 0,93

Tabela 6.75 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Zn(ttfaS)_2$ (cr).

	Composto	ΔH_i / kJ·mol^{-1}
ΔH_1	CH_3COOH, 2M (aq)	- 93,55 ± 0,64
ΔH_2	$Zn(ttfaS)_2$ (cr)	- 10,17 ± 0,32
ΔH_3	H_2O(l)	- 3,4878 ± 0,0050
ΔH_4	HttfaS(cr)	+ 20,30 ± 0,50
ΔH_5	$Zn(CH_3COO)_2$·2,00 H_2O(cr)	-54,22 ± 0,93
$\Delta_r H$	-	- 17,5 ± 1,9

6.9 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS DE CÁDMIO(II) NO ESTADO CRISTALINO

As entalpias de formação padrão dos complexos $Cd(dbm)_2$, $Cd(ttfa)_2(H_2O)_2$, $Cd(dbmS)_2$ e $Cd(ttfaS)_2$ no estado cristalino, à temperatura de 298,15 K, foram determinadas por calorimetria de solução-reacção de alta precisão, com base nas reacções cujas equações químicas estão, apresentadas nos esquemas 6.14, 6.15, 6.16 e 6.17, à temperatura de 298,15 ± 0.05 K. Os resultados experimentais relativos ao estudo de cada um dos complexos encontram-se sistematizados em 6.9.1, 6.9.2, 6.9.3 e 6.9.4.

6.9.1 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(DIBENZOILMETANOATO) DE CÁDMIO(II).

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.14. Utilizou-se como solvente calorimétrico uma mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido clorídrico 4,2 $mol \cdot dm^{-3}$. Os resultados experimentais obtidos, nos diferentes ensaios, para ΔH_2, e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.76 e 6.77; os valores de ΔH_1, ΔH_3 e ΔH_4 no ponto 6.8.1 com os resultados do complexo $Zn(dbm)_2$. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.78, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

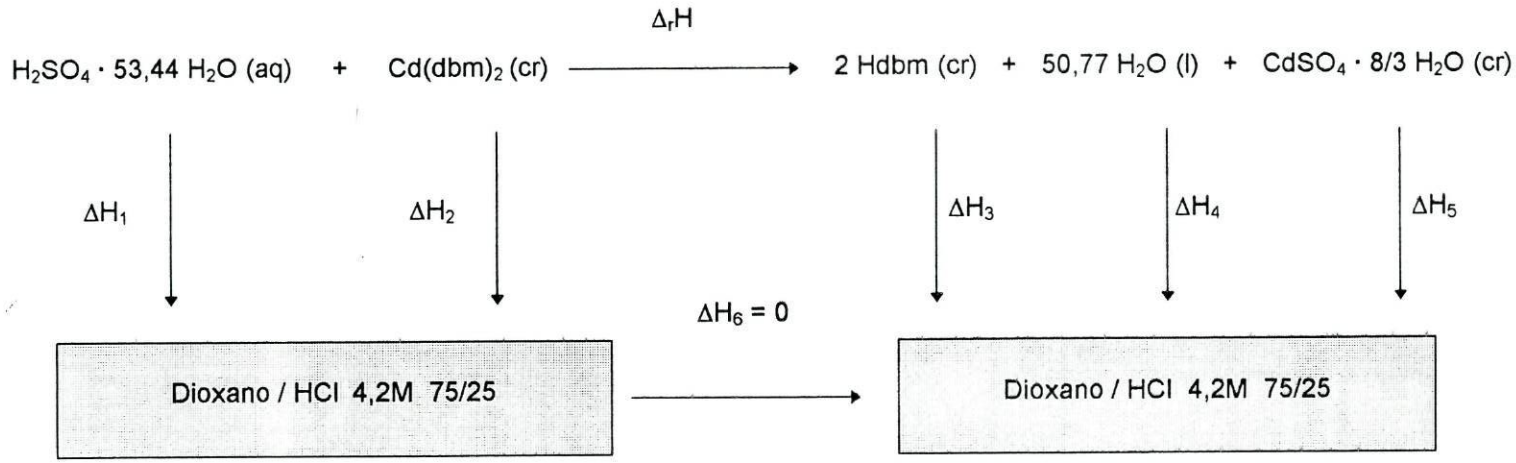
$$\Delta_f H^{\circ}_m \{Cd(dbm)_2, cr\} = -433,4 \pm 6,3 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

Tabela 6.76 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(dbm)_2(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo ácido sulfúrico 1,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,08737	79,553	40,04	0,02852	0,01735	362,60	- 40,244
2	0,06901	79,588	40,00	0,02892	0,01447	357,54	- 41,901
3	0,09794	79,572	40,01	0,02877	0,01971	359,35	- 40,419
4	0,07041	79,574	40,01	0,02864	0,01386	361,00	- 39,717
5	0,07897	98,973	30,16	0,03341	0,01640	360,87	- 41,887

Valor médio: - 40,83 ± 0,90

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cd(dbm)_2$



$$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - 2\,\Delta H_3 - 50{,}77\,\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = -95{,}3 \pm 1{,}9\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Cd(dbm)_2 , cr\} = -433{,}4 \pm 6{,}3\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Esquema 6.14

Tabela 6.77 - Resultados para a dissolução-reacção de $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$(cr) em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo Hdbm e H_2O, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,06129	29,022	60,16	0,00732	- 0,00370	343,97	+ 5,326
2	0,16139	43,489	30,05	0,00835	- 0,00990	338,21	+ 5,321
3	0,05703	43,480	50,18	0,01355	- 0,00322	353,10	+ 5,114
4	0,07518	29,026	70,23	0,00793	- 0,00467	370,76	+ 5,907
5	0,05460	36,329	63,28	0,00117	- 0,00338	354,70	+ 5,632

Valor médio: + 5,46 ± 0,28

Tabela 6.78 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Cd(dbm)_2$ (cr).

	Composto	ΔH_i / $kJ \cdot mol^{-1}$
ΔH_1	H_2SO_4, 1M (aq)	- 54,93 ± 0,93
ΔH_2	$Cd(dbm)_2$ (cr)	- 40,83 ± 0,90
ΔH_3	Hdbm(cr)	+ 23,50 ± 0,25
ΔH_4	H_2O(l)	- 1,043 ± 0,024
ΔH_5	$CdSO_4 \cdot 8/3\ H_2O$ cr)	+ 5,46 ± 0,28
$\Delta_r H$	–	- 95,3 ± 1,9

6.9.2 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO DIAQUABIS(TENOILTRIFLUORO-ACETONATO) DE CÁDMIO(II).

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.15. Utilizou-se como solvente calorimétrico uma mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido clorídrico 4,2 mol·dm^{-3}. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_2 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.79 e 6.80; o valor de ΔH_1 foi apresentado em 6.7.1 com os resultados do complexo $Zn(dbm)_2$ e os valores de ΔH_3 e ΔH_4 em 6.6.2. com os resultados do complexo $Ni(ttfa)_2(H_2O)_2$. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.81, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

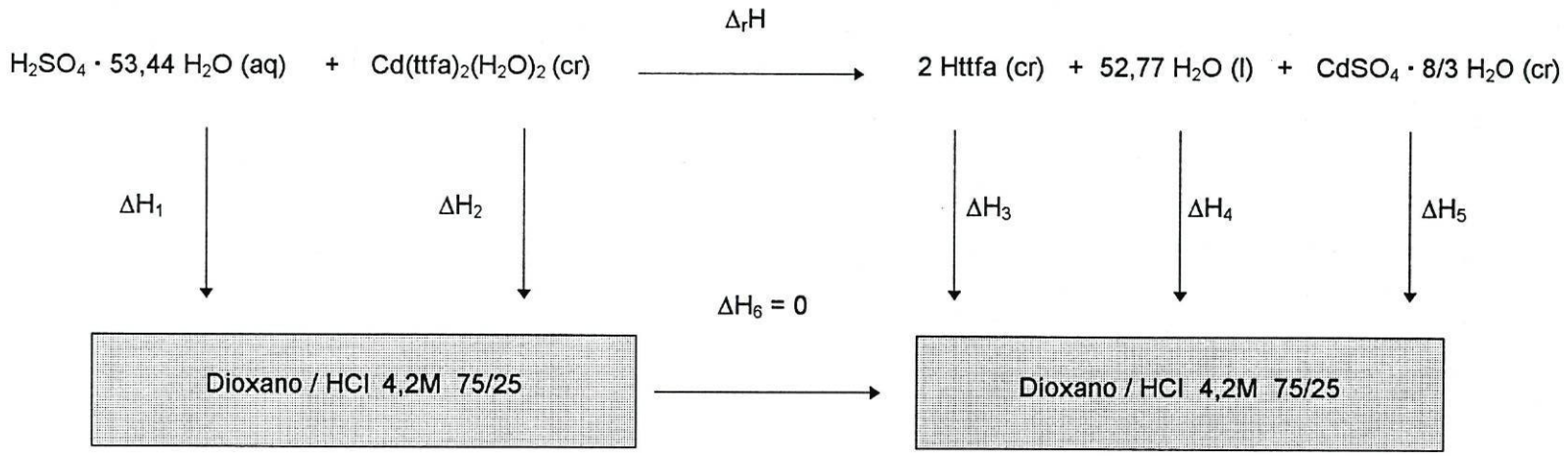
$$\Delta_f H_m^\circ \{Cd(ttfa)_2(H_2O)_2, cr\} = -2511,3 \pm 8,4 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 6.79 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(ttfa)_2(H_2O)_2$ (cr) em dioxano/HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo ácido sulfúrico 1,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,05246	78,719	50,01	0,03523	0,00986	358,98	- 39,862
2	0,06952	78,699	50,03	0,03521	0,01311	359,14	- 40,013
3	0,05799	78,721	50,01	0,03509	0,01012	360,43	- 37,161
4	0,06271	78,729	50,01	0,03501	0,01090	361,33	- 37,105
5	0,05867	78,717	50,01	0,03528	0,01012	358,45	- 36,529
6	0,06578	78,711	39,98	0,02883	0,01214	350,62	- 38,229

Valor médio: - 38,2 ± 1,2

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cd(ttfa)_2(H_2O)_2$



$$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - 2\,\Delta H_3 - 52{,}77\,\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = -37{,}9 \pm 1{,}8\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\circ}\{Cd(ttfa)_2(H_2O)_2, cr\} = -2511{,}3 \pm 8{,}4\ kJ{\cdot}mol^{-1}$$

Esquema 6.15

Tabela 6.80 - Resultados para a dissolução-reacção de $CdSO_4 \cdot 8/3\ H_2O$ (cr) em dioxano/HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo Httfa e H_2O, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,09255	78,481	40,00	0,02800	- 0,00620	359,08	+ 6,170
2	0,12775	78,475	40,04	0,02810	- 0,00863	358,11	+ 6,205
3	0,10954	58,984	50,02	0,01946	- 0,00588	364,95	+ 5,025
4	0,11234	78,481	39,99	0,02837	- 0,00715	354,31	+ 5,784
5	0,18856	78,475	50,02	0,03465	- 0,00924	362,80	+ 4,560
6	0,12550	78,477	40,03	0,02820	- 0,00781	356,77	+ 5,695

Valor médio: + 5,57 ± 0,53

Tabela 6.81 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Cd(ttfa)_2\ (H_2O)_2$(cr).

	Composto	ΔH_i / $kJ \cdot mol^{-1}$
ΔH_1	H_2SO_4, 1M (aq)	- 54,93 ± 0,93
ΔH_2	$Cd(ttfa)_2.(H_2O)_2$ (cr)	- 38,2 ± 1,2
ΔH_3	Httfa(cr)	- 3,685 ± 0,076
ΔH_4	H_2O(l)	- 1,013 ± 0,013
ΔH_5	$CdSO_4 \cdot 8/3\ H_2O$ (cr)	+ 5,57 ± 0,53
$\Delta_r H$	–	- 37,9 ± 1,8

6.9.3 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIODIBENZOILMETANOATO) DE CÁDMIO(II).

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.16. Utilizou-se como solvente uma mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido clorídrico 4,2 mol·dm^{-3}. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_2, e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.82 e 6.83; os valores de ΔH_1, ΔH_3 e ΔH_4 foram apresentados em 6.7.1 com os resultados referentes ao complexo $Zn(dbmS)_2$. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.84, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

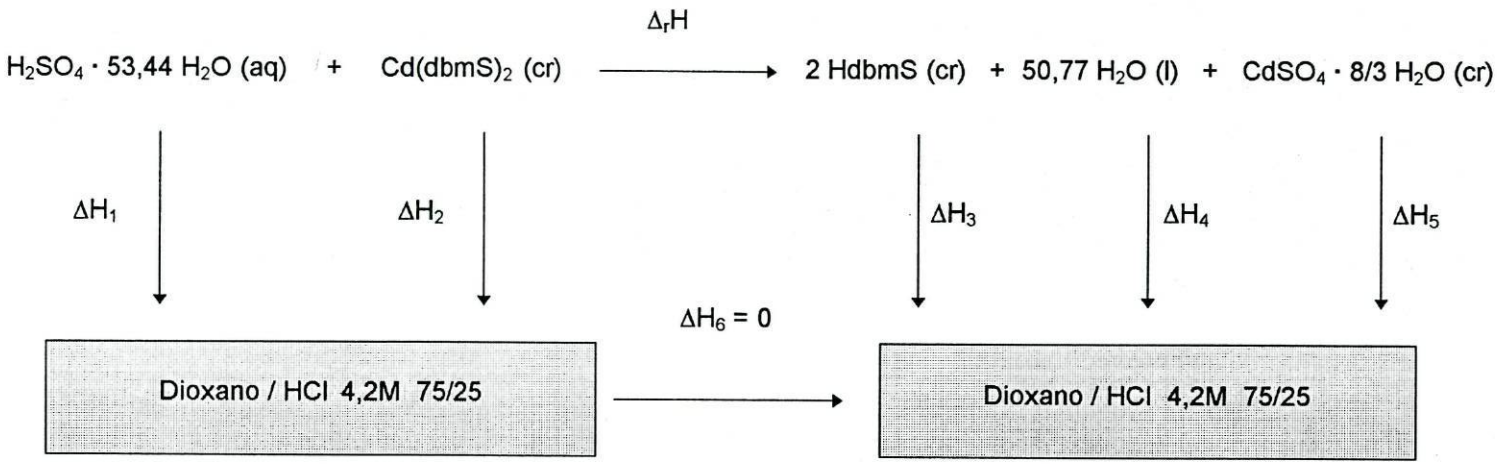
$$\Delta_f H^\circ_m\{Cd(dbmS)_2, cr\} = -40,8 \pm 5,8 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 6.82 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(dbmS)_2(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo ácido sulfúrico 1,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,08318	55,702	30,08	0,01320	- 0,00522	351,33	+ 13,031
2	0,10679	46,973	43,30	0,01343	- 0,00703	353,49	+ 13,754
3	0,10098	90,481	25,49	0,02965	- 0,00691	349,73	+ 14,149
4	0,09939	61,470	33,13	0,01750	- 0,00740	355,45	+ 15,642
5	0,11087	61,474	26,32	0,01430	- 0,00832	345,62	+ 15,329
6	0,09884	61,490	34,27	0,01833	- 0,00670	351,26	+ 14,073

Valor médio: + 14,33 ± 0,80

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cd(dbmS)_2$



$$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - 2\,\Delta H_3 - 50{,}77\,\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = -52{,}3 \pm 2{,}0 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m\{Cd(dbms)_2, cr\} = -40{,}8 \pm 5{,}8 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Esquema 6.16

Tabela 6.83 - Resultados para a dissolução-reacção de $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O(cr)$ em dioxano/ HCl 4,2 M 75/25 (V/V) contendo HdbmS e H_2O, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,11624	78,317	40,03	0,02797	- 0,00894	358,24	+ 7,067
2	0,15548	97,763	40,02	0,04339	- 0,01215	359,75	+ 7,211
3	0,10938	58,855	40,00	0,01573	- 0,00998	359,47	+ 8,413
4	0,08558	78,544	40,00	0,02824	- 0,00618	356,60	+ 6,605
5	0,12616	59,109	40,03	0,01595	- 0,01065	357,85	+ 7,748

Valor médio: + 7,41 ± 0,62

Tabela 6.84 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Cd(dbmS)_2$ (cr).

	Composto	ΔH_i / $kJ \cdot mol^{-1}$
ΔH_1	H_2SO_4, 1M (aq)	- 54,1 ± 1,1
ΔH_2	$Cd(dbmS)_2$ (cr)	+ 14,33 ± 0,80
ΔH_3	HdbmS(cr)	+ 28,64 ± 0,21
ΔH_4	$H_2O(l)$	- 1,027 ± 0,024
ΔH_5	$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O(cr)$	+ 7,41 ± 0,62
$\Delta_r H$	–	- 52,3 ± 2,0

6.9.4 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIOTENOILTRI - FLUOROACETONATO) DE CÁDMIO(II).

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.17. Utilizou-se N,N-dimetilformamida como solvente calorimétrico. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_2 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.85 e 6.86; os valores de ΔH_1 e ΔH_3 foram apresentados em 6.6.4 com os resultados referentes ao complexo $Ni(ttfaS)_2$ e o valor de ΔH_4 foi apresentado em 6.8.4. com os resultados do complexo $Zn(ttfaS)_2$. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.87, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K,:

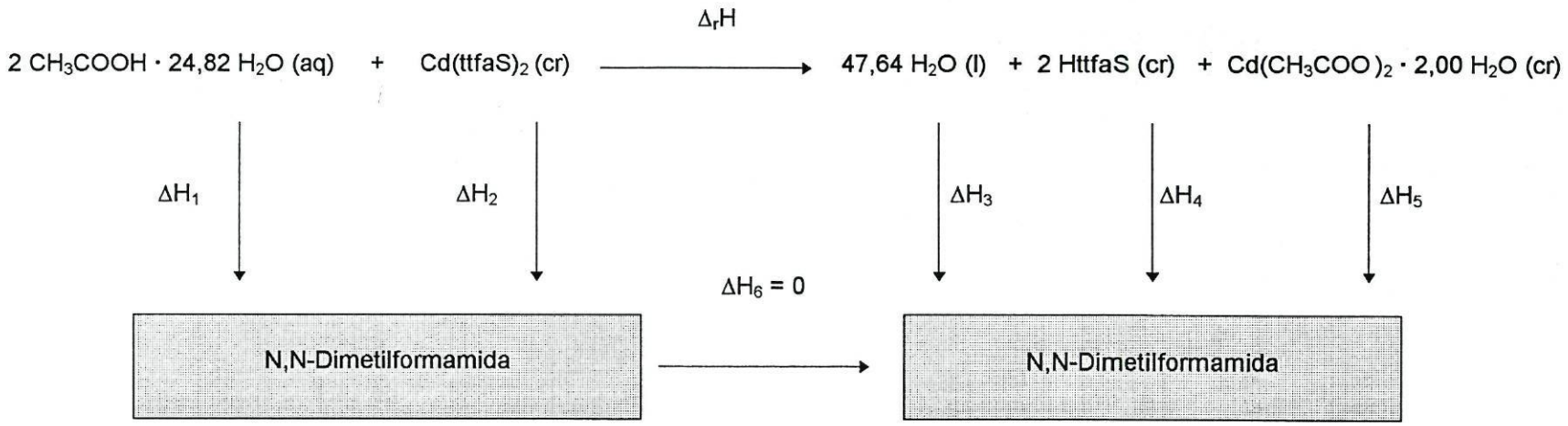
$$\Delta_f H_m^o\{Cd(ttfaS)_2, cr\} = -1510,7 \pm 8,2\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Tabela 6.85 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(ttfaS)_2(cr)$ em N,N- dimetilformamida contendo ácido acético 2,000 $mol\cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J\cdot K^{-1}$	ΔH (exp.)/ $kJ\cdot mol^{-1}$
1	0,06912	78,133	45,19	0,03710	0,00708	303,46	- 18,243
2	0,07223	39,016	65,38	0,01374	0,00700	295,60	- 16,813
3	0,04781	39,009	75,70	0,01558	0,00518	301,73	- 19,187
4	0,06320	39,005	65,71	0,01361	0,00614	299,76	- 17,092
5	0,09869	39,005	50,09	0,01045	0,01094	297,61	- 19,362
6	0,07916	39,007	60,18	0,01218	0,00876	306,80	- 19,926
7	0,09444	39,006	60,55	0,01249	0,00912	301,01	- 17,060

Valor médio: - 18,24 ± 0,96

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Cd(ttfaS)_2$



$$\Delta_r H = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - 47{,}64\,\Delta H_3 - 2\,\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = -20{,}1 \pm 2{,}3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Cd(ttfas)_2, cr \} = -1510{,}7 \pm 8{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Esquema 6.17

Tabela 6.86 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00\ H_2O$ (cr) em N,N-dimetil-formamida contendo H_2O e HttfaS, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,07919	117,23	45,16	0,08345	0,05843	303,51	- 59,685
2	0,06540	117,24	50,49	0,09355	0,04952	302,75	- 61,096
3	0,07918	97,675	47,59	0,06075	0,05930	305,00	- 60,880
4	0,07920	97,670	237,96	0,30305	0,05760	305,69	- 59,252
5	0,08120	97,675	60,23	0,07701	0,05774	304,51	- 57,560

Valor médio: - 59,7 ± 1,3

Tabela 6.87 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Cd(ttfaS)_2$ (cr).

	Composto	ΔH_i / $kJ \cdot mol^{-1}$
ΔH_1	CH_3COOH, 2M (aq)	- 93,55 ± 0,64
ΔH_2	$Cd(ttfaS)_2$(cr)	- 18,24 ± 0,96
ΔH_3	H_2O(l)	- 3,4878 ± 0,0050
ΔH_4	HttfaS(cr)	+ 20,30 ± 0,50
ΔH_5	$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2.00\ H_2O$ (cr)	- 59,7 ± 1,3
$\Delta_r H$	–	- 20,1 ± 2,3

6.10 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE COMPLEXOS DE CHUMBO(II) NO ESTADO CRISTALINO

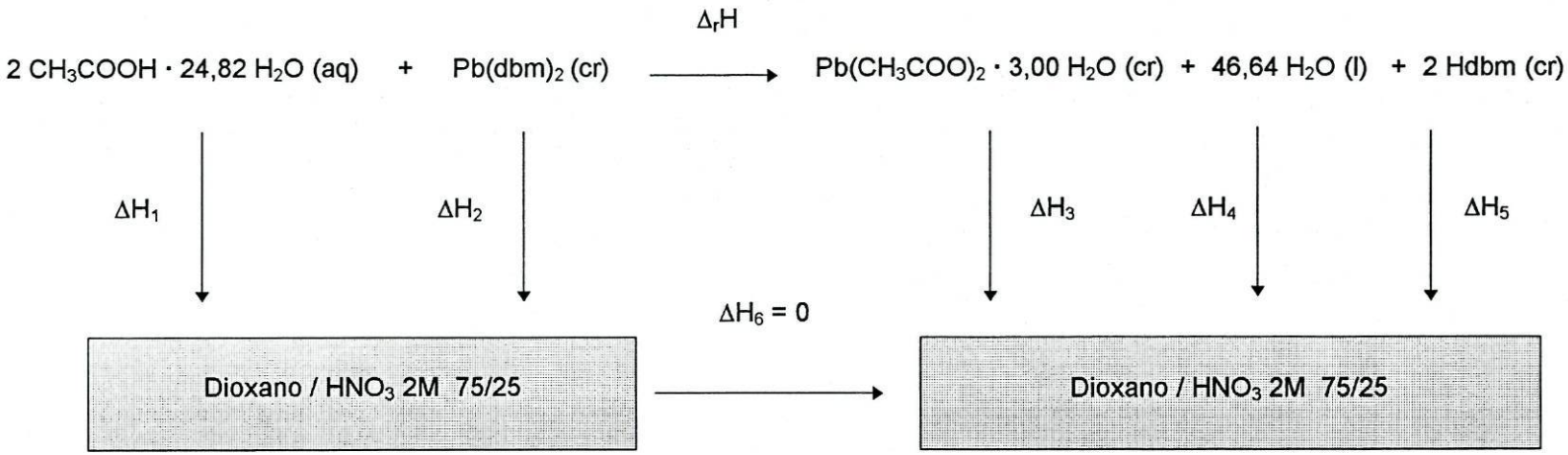
As entalpias de formação padrão dos complexos $Pb(dbm)_2$, $Pb(ttfa)_2$, $Pb(dbmS)_2$ e $Pb(ttfaS)_2$, no estado cristalino, à temperatura de 298,15 K, foram determinadas por calorimetria de solução-reacção de alta precisão, com base nas reacções cujas equações químicas estão, apresentadas nos esquemas 6.18, 6.19, 6.20 e 6.21, à temperatura média de 298,15 ± 0,05 K. Os resultados experimentais relativos a cada um dos complexos encontram-se sistematizados em 6.10.1, 6.10.2, 6.10.3 e 6.10.4.

6.10.1 - ENTALPIA DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(DIBENZOILMETANOATO) DE CHUMBO(II).

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.18. Utilizou-se como solvente calorimétrico uma mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido nítrico 2,0 $mol \cdot dm^{-3}$. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_2 ΔH_3, ΔH_4 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.88 a 6.91; o valor de ΔH_1 foi apresentado em 6.7.1 com os resultados do complexo $Cu(dbm)_2$. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.92, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão do complexo, no estado cristalino, a 298,15 K:

$$\Delta_f H^\circ_m \{Pb(dbm)_2, cr\} = -439,7 \pm 6,3 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Pb(dbm)_2$



$$\Delta_r H = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - 46{,}64\,\Delta H_4 - 2\,\Delta H_5 + \Delta H_6 = -32{,}4 \pm 1{,}8 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m\{Pb(dbm)_2, cr\} = -439{,}7 \pm 6{,}3 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Esquema 6.18

Tabela 6.88 - Resultados para a dissolução-reacção de $Pb(dbm)_2(cr)$ em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (V/V) contendo ácido acético 2,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,04344	78,251	55,60	0,03750	- 0,00433	370,50	+ 24,14
2	0,05911	78,216	45,65	0,03077	- 0,00516	370,40	+ 21,14
3	0,05007	78,231	51,10	0,03421	- 0,00460	373,07	+ 22,41
4	0,05414	78,267	41,24	0,02780	- 0,00478	370,85	+ 21,40
5	0,05482	78,294	45,15	0,03056	- 0,00551	369,60	+ 24,28

Valor médio: + 22,7 ± 1,3

Tabela 6.89 - Resultados para a dissolução-reacção de $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O(cr)$ em dioxano / HNO_3 2 M 75/25 (V/V), (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,09767	57,954	58,11	0,02658	- 0,00359	364,86	+ 5,087
2	0,04204	43,434	44,08	0,01131	- 0,00163	365,35	+ 5,374
3	0,03877	43,404	40,24	0,01032	- 0,00119	356,01	+ 4,250
4	0,09755	43,263	44,81	0,01140	- 0,00353	365,57	+ 5,018
5	0,09778	43,365	72,21	0,01862	- 0,00291	362,35	+ 4,274
6	0,09281	43,280	50,20	0,01270	- 0,00327	367,91	+ 4,917

Valor médio: + 4,82 ± 0,37

Tabela 6.90 - Resultados para a dissolução-reacção de $H_2O(l)$ em dioxano / HNO_3 2 M 75/25 (V/V) contendo $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O$, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,07770	57,968	50,60	0,02293	0,01354	368,46	- 1,1567
2	0,36776	72,399	60,29	0,04281	0,06212	366,80	- 1,1162
3	0,18487	86,896	58,28	0,05960	0,03198	366,90	- 1,1443
4	0,16151	72,354	50,51	0,03586	0,02745	366,40	- 1,1218
5	0,22829	72,314	50,25	0,03572	0,03876	365,54	- 1,1181
6	0,18033	86,368	50,19	0,05007	0,03089	371,55	- 1,1466

Valor médio: - 1,134 ± 0,014

Tabela 6.91 - Resultados para a dissolução-reacção de Hdbm(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (V/V) contendo $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O$ e H_2O, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,09738	56,815	49,86	0,02157	- 0,02593	371,16	+ 22,164
2	0,08008	57,880	60,20	0,02760	- 0,02236	363,09	+ 22,736
3	0,08822	57,572	50,36	0,02282	- 0,02380	363,46	+ 21,990
4	0,09215	57,743	50,19	0,02278	- 0,02523	365,03	+ 22,413
5	0,08891	57,368	50,68	0,02249	- 0,02425	368,90	+ 22,564
6	0,09652	57,390	50,24	0,02232	- 0,02630	368,38	+ 22,511

Valor médio: + 22,40 ± 0,24

Tabela 6.92 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Pb(dbm)_2$ (cr).

	Composto	ΔH_i / $kJ \cdot mol^{-1}$
ΔH_1	CH_3COOH, 2M (aq)	- 29,20 ± 0,41
ΔH_2	$Pb(dbm)_2$(cr)	+ 22,7 ± 1,3
ΔH_3	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O$(cr)	+ 4,82 ± 0,37
ΔH_4	H_2O(l)	- 1,134 ± 0,014
ΔH_5	Hdbm(cr)	+ 22,40 ± 0,24
$\Delta_r H$	–	- 32,4 ± 1,8

6.10.2 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(TENOILTRIFLUORO - ACETONATO) DE CHUMBO(II).

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.19. Utilizou-se como solvente calorimétrico uma mistura (V/V) de 75% *p*-dioxano / 25% ácido nítrico 2,0 mol·dm^{-3}. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para, ΔH_2 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.93 e 6.94; o valor de ΔH_1, foi apresentado em 6.7.1 com os resultados do complexo $Cu(dbm)_2$ e os valores de ΔH_3 e ΔH_4 foram apresentados em 6.10.1 com os resultados referentes ao complexo $Pb(dbm)_2$. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.95, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

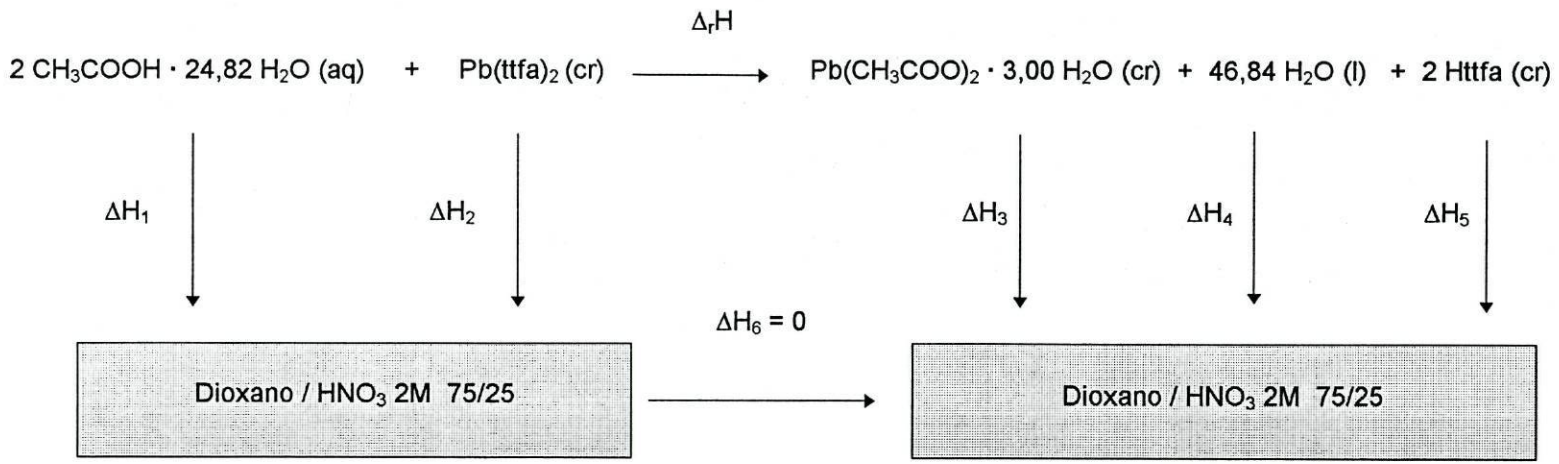
$$\Delta_f H^\circ_m \{Pb(ttfa)_2, cr\} = -1878,5 \pm 8,3 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 6.93 - Resultados para a dissolução-reacção de $Pb(ttfa)_2(cr)$ em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (V/V) contendo ácido acético 2,000 mol·dm^{-3}, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH (exp.) / kJ·mol^{-1}
1	0,13405	57,732	50,23	0,02253	0,02425	369,24	- 43,388
2	0,12775	57,773	50,19	0,02256	0,02338	368,97	- 43,863
3	0,14205	57,355	60,21	0,02670	0,02613	368,61	- 44,044
4	0,11419	57,637	50,20	0,02244	0,02120	369,28	- 44,533
5	0,14407	57,746	49,99	0,02231	0,02614	371,28	- 43,757
6	0,12641	57,440	50,25	0,02241	0,02333	367,61	- 44,070

Valor médio: - 43,94 ± 0,31

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Pb(ttfa)_2$



$$\Delta_r H = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - 46{,}84\,\Delta H_4 - 2\,\Delta H_5 + \Delta H_6 = -42{,}4 \pm 1{,}2 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Pb(ttfa)_2, cr \} = -1878{,}5 \pm 8{,}3 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Esquema 6.19

Tabela 6.94 - Resultados para a dissolução-reacção de Httfa(cr) em dioxano/ HNO_3 2 M 75/25 (V/V) contendo $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O$ e H_2O, (Calorímetro "A").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,04586	28,929	99,97	0,01131	0,00198	367,57	- 4,010
2	0,07676	43,425	50,18	0,01297	0,00423	362,53	- 4,439
3	0,09190	43,413	60,14	0,01575	0,00495	357,59	- 4,277
4	0,08090	57,905	40,07	0,01846	0,00485	361,65	- 4,817
5	0,09339	43,378	51,27	0,01320	0,00504	363,16	- 4,354
6	0,08687	43,305	50,19	0,01261	0,00460	370,89	- 4,364
7	0,08696	43,344	50,00	0,01239	0,00479	376,73	- 4,610

Valor médio: - 4,41 ± 0,19

Tabela 6.95 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Pb(ttfa)_2(cr)$.

	Composto	ΔH_i / $kJ \cdot mol^{-1}$
ΔH_1	CH_3COOH, 2M (aq)	- 29,20 ± 0,41
ΔH_2	$Pb(ttfa)_2$ (cr)	- 43,94 ± 0,31
ΔH_3	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O$(cr)	+ 4,82 ± 0,37
ΔH_4	H_2O(l)	- 1,134 ± 0,014
ΔH_5	Httfa(cr)	- 4,41 ± 0,19
$\Delta_r H$	–	- 42,4 ± 1,2

6.10.3 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIODIBENZOIL - METANOATO) DE CHUMBO(II).

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.20. Utilizou-se N,N-dimetilformamida como solvente calorimétrico. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_2, ΔH_4 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.96 a 6.98; os valores de ΔH_1 e ΔH_3, foram apresentados em 6.6.4, com os resultados do complexo $Ni(ttfaS)_2$. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, estão resumidos na tabela 6.99, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão do complexo, no estado cristalino, a 298,15 K:

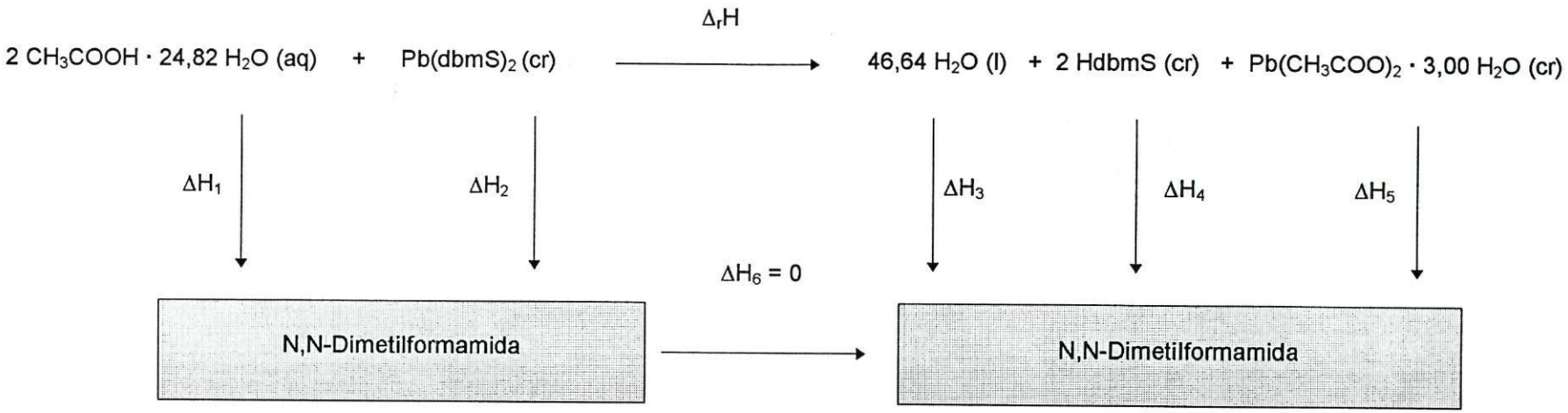
$$\Delta_f H^\circ_m (Pb(dbmS)_2, cr) = + 4,3 \pm 5,8 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 6.96 - Resultados para a dissolução-reacção de $Pb(dbmS)_2(cr)$ em N,N - dimetilformamida contendo ácido acético 2,000 $mol·dm^{-3}$, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J·K^{-1}$	ΔH (exp.)/ $kJ·mol^{-1}$
1	0,08713	97,514	40,23	0,05166	- 0,00654	302,20	+ 15,557
2	0,06803	39,179	52,92	0,01165	- 0,00480	300.01	+ 14,518
3	0,09477	39,101	45,05	0,00927	- 0,00636	303,22	+ 13,956
4	0,07520	39,112	40,49	0,00830	- 0,00518	304,55	+ 14,388
5	0,15807	97,730	40,97	0,05293	- 0,01256	301,71	+ 16,442

Valor médio: + 15,19 ± 0,86

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Pb(dbmS)_2$



$$\Delta_r H = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - 46{,}64\,\Delta H_3 - 2\,\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = -40{,}8 \pm 2{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Pb(dbms)_2 , cr\} = +4{,}3 \pm 5{,}8\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Esquema 6.20

Tabela 6.97 - Resultados para a dissolução-reacção de HdbmS(cr) em N,N - dimetilformamida contendo H_2O, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,09742	58,706	96,91	0,04525	- 0,02592	301,22	+ 19,260
2	0,06704	58,693	50,16	0,02356	- 0,01754	299,31	+ 18,819
3	0,10193	78,271	73,28	0,06074	- 0,02565	301,63	+ 18,241
4	0,07447	39,154	157,51	0,03185	- 0,01875	309,40	+ 18,721
5	0,11554	58,727	174,38	0,07986	- 0,03007	307,33	+ 19,222
6	0,13592	58,736	80,21	0,03678	- 0,03646	307,04	+ 19,793

Valor médio: + 19,01 ± 0,44

Tabela 6.98 - Resultados para a dissolução-reacção de $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O$(cr) em N,N - dimetilformamida contendo H_2O e HdbmS, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,07610	39,136	75,94	0,01559	0,00358	304,47	- 5,433
2	0,05496	39,121	93,10	0,01929	0,00340	301,44	- 7,074
3	0,08224	39,148	50,87	0,01046	0,00424	304,17	- 5,949
4	0,06245	39,153	60,17	0,01254	0,00351	300,18	- 6,400
5	0,09139	39,152	119,14	0,02410	0,00594	309,25	- 7,625

Valor médio: - 6,50 ± 0,78

Tabela 6.99 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Pb(dbmS)_2(cr)$.

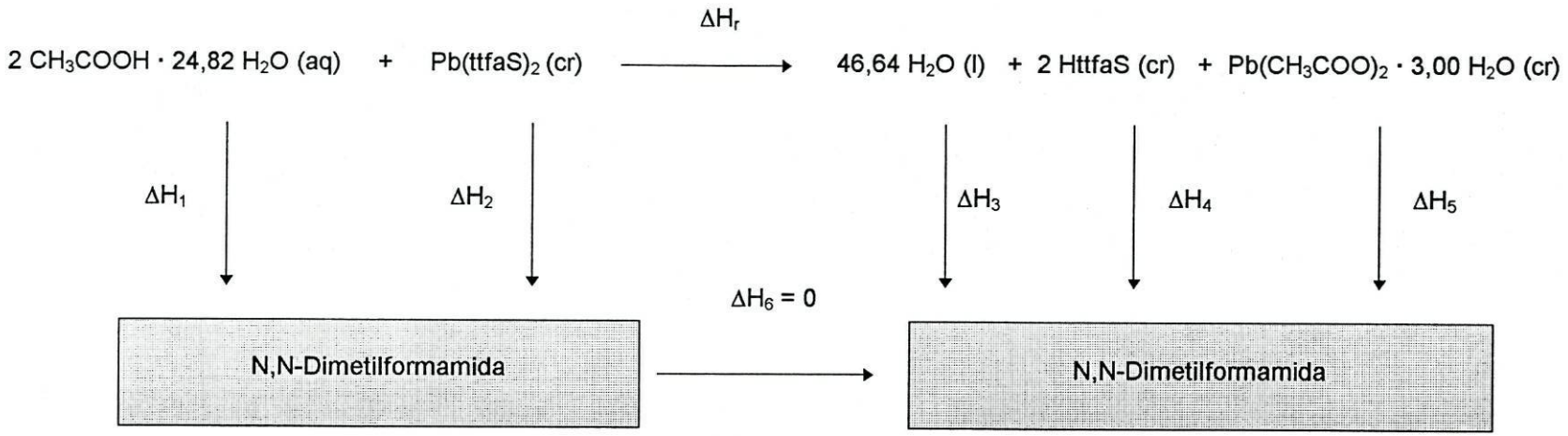
	Composto	ΔH_i / kJ·mol^{-1}
ΔH_1	CH_3COOH, 2M (aq)	- 93,55 ± 0,64
ΔH_2	$Pb(dbmS)_2(cr)$	+ 15,19 ± 0,86
ΔH_3	$H_2O(l)$	- 3,4878 ± 0,0050
ΔH_4	HdbmS(cr)	+ 19,01 ± 0,44
ΔH_5	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O(cr)$	- 6,50 ± 0,78
$\Delta_r H$	-	- 40,8 ± 2,0

6.10.4 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO DO BIS(MONOTIOTENOILTRI - FLUOROACETONATO) DE CHUMBO(II).

O diagrama termoquímico que serviu de base ao estudo deste complexo está representado no esquema 6.21. Utilizou-se N,N-dimetilformamida como solvente calorimétrico. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_2, e ΔH_5, são apresentados nas tabelas 6.100 e 6.101; os valores de ΔH_1, ΔH_3 e foram apresentados em 6.6.4 com os resultados do complexo $Ni(ttfaS)_2$ e o valor de ΔH_4 foi apresentado em 6.9.4 com os resultados do complexo $Cd(ttfaS)_2$. Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo estão resumidos na tabela 6.102, e conduziram ao seguinte valor para a entalpia molar de formação padrão, do complexo no estado cristalino, a 298,15 K:

$$\Delta_f H^\circ_m (Pb(ttfaS)_2, cr) = - 1446{,}1 \pm 8{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$$

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O COMPLEXO $Pb(ttfaS)_2$



$$\Delta_r H = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - 46{,}64\,\Delta H_3 - 2\,\Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = -28{,}4 \pm 2{,}1 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Pb(ttfas)_2 , cr\} = -1446{,}1 \pm 8{,}1 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Esquema 6.21

Tabela 6.100 - Resultados para a dissolução-reacção de $Pb(ttfaS)_2$ (cr) em N,N - dimetilformamida contendo ácido acético 2,000 $mol \cdot dm^{-3}$, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.)/ $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,06415	78,149	50,60	0,04206	0,00263	299,84	- 8,390
2	0,08141	58,593	40,76	0,01900	0,00313	300,56	- 7,878
3	0,07813	39,008	69,89	0,01327	0,00288	314,94	- 7,914
4	0,07649	39,008	50,27	0,01027	0,00330	303,96	- 8,939
5	0,06514	58,586	50,21	0,02318	0,00278	303,41	- 8,827

Valor médio: - 8,39 ± 0,44

Tabela 6.101 - Resultados para a dissolução-reacção de $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O$(cr) em N,N- dimetilformamida contendo H_2O e HttfaS, (Calorímetro "B").

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH (exp.) / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,08979	78,152	50,19	0,04119	0,03378	303,72	- 43,345
2	0,09601	58,592	70,12	0,03231	0,03596	304,31	- 43,237
3	0,07928	58,592	70,16	0,03237	0,03095	303,66	- 44,969
4	0,08570	78,149	50,11	0,04115	0,03455	303,51	- 46,416
5	0,10584	97,663	45,12	0,05734	0,04159	305,60	- 45,554
6	0,06733	78,146	51,83	0,04264	0,02732	302,93	- 46,607

Valor médio: - 45,0 ± 1,2

Tabela 6.102 - Resumo de valores médios para as entalpias de dissolução-reacção nas experiências referentes ao estudo do complexo $Pb(ttfaS)_2(cr)$.

	Composto	ΔH_i / kJ·mol^{-1}
ΔH_1	CH_3COOH, 2M (aq)	- 93,55 ± 0,64
ΔH_2	$Pb(ttfaS)_2(cr)$	- 8,39 ± 0,44
ΔH_3	$H_2O(l)$	- 3,4878 ± 0,0050
ΔH_4	HttfaS(cr)	+ 20,30 ± 0,50
ΔH_5	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00\ H_2O(cr)$	- 45,0 ± 1,2
$\Delta_r H$	-	- 28,4 ± 2,1

6.11 - RESUMO DE RESULTADOS

Na tabela 6.103 são apresentados os valores das entalpias molares padrão das reacções hipotéticas usadas nos estudos calorimétricos referentes a este capítulo e os valores de entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, à temperatura de 298,15 K, $\Delta_f H_m^\circ$, para cada um dos complexos metálicos estudados.

As incertezas associadas aos valores correspondem, de acordo com a sugestão de Rossini[37] e Olofsson[38], ao dobro do desvio padrão da média e incluem a contribuição das incertezas associadas aos parâmetros termodinâmicos auxiliares.

Tabela 6.103 - Resumo de resultados obtidos para $\Delta_r H$ e $\Delta_f H^\circ_m (ML_2, cr)$, à temperatura de 298,15 K.

M	HL	Solvente	$\Delta_r H$	$\Delta_f H^\circ_m (ML_2, cr)$
			kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}
Ni	Hdbm (#)	*p*-dioxano / HNO_3 2 M	- 86,1 ± 1,3	- 993,2 ± 6,1
	HdbmS	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	- 34,5 ± 2,3	- 42,0 ± 5,9
	Httfa (#)	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	- 76,2 ± 1,6	- 2452,0 ± 8,4
	HttfaS	DMF	- 31,9 ± 2,0	- 1473,5 ± 8,1
Cu	Hdbm	*p*-dioxano / HNO_3 2 M	- 17,4 ± 1,6	- 364,0 ± 6,2
	HdbmS	THF	+ 19,4 ± 5,4	+ 34,8 ± 5,4
	Httfa	*p*-dioxano / HCl 4,2 M *p*-dioxano / HNO_3 2 M	- 37,7 ± 1,3 - 8,8 ± 1,9	- 1823,1 ± 8,3 - 1825,4 ± 8,4
	HttfaS	ACN	+ 21,9 ± 2,8	- 1405,6 ± 8,3
Zn	Hdbm	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	- 91,6 ± 1,7	- 546,9 ± 6,2
	HdbmS	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	- 89,8 ± 2,0	- 113,0 ± 5,8
	Httfa (#)	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	- 102,9 ± 1,6	- 2556,1 ± 8,4
	HttfaS	DMF	- 17,5 ± 1,9	- 1563,6 ± 8,0
Cd	Hdbm	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	- 95,3 ± 1,9	- 433,4 ± 6,3
	HdbmS	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	- 52,3 ± 2,0	- 40,8 ± 5,8
	Httfa (#)	*p*-dioxano / HCl 4,2 M	- 37,9 ± 1,8	- 2511,3 ± 8,4
	HttfaS	DMF	- 20,1 ± 2,3	- 1510,7 ± 8,2
Pb	Hdbm	*p*-dioxano / HNO_3 2 M	- 32,4 ± 1,8	- 439,7 ± 6,3
	HdbmS	DMF	- 40,8 ± 2,0	+ 4,3 ± 5,8
	Httfa	*p*-dioxano / HNO_3 2 M	- 42,4 ± 1,2	- 1878,5 ± 8,3
	HttfaS	DMF	- 28,4 ± 2,1	- 1446,1 ± 8,1

(#) - Sob a forma de diaquacomplexo, $ML_2(H_2O)_2$.

BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 6)

1 - K. J. Cavell e G. Pilcher, *J. C. S. Faraday Trans. I*, **73**, 1590 (1977).

2 - R. Irving e T. N. Lockyer, *J. C. S. Dalton*, 2140 (1976).

3 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, J. M. Bruce, P. M. Guyan e G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 265 (1989).

4 - C. Airoldi e E. A. Digiampietri, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 33 (1992).

5 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva e A. R. Dias, *J. Organometallic Chem.*, **345**, 105 (1988).

6 - J. A. Martinho Simões e J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.*, **90**, 629 (1990).

7 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão e A. M. L. Magalhães, *Thermochimica Acta*, **129**, 229 (1988).

8 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. L. C. C. H. Ferrão, *Thermochimica Acta*, **139**, 33 (1989).

9 - M. A. V. Ribeiro da Silva e A. M. M. V. Reis, *Thermochimica Acta*, **55**, 89 (1982).

10 - M. A. V. Ribeiro da Silva e A. M. M. V. Reis, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 401 (1992).

11 - M. A. V. Ribeiro da Silva e A. M. M. V. Reis, *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 167 (1989).

12 - M. A. V. Ribeiro da Silva e A. M. M. V. Reis, *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 423 (1989).

13 - H. Tanaka e A. Yokoyama, *Chem. Pharm. Bull. Tokyo*, **8**, 1012 (1960).

14 - R. K. Y. Ho e S. E. Livingstone, *Austral. J. Chem.*, **21**, 1781 (1968).

15 - R. K. Y. Ho, S. E. Livingstone e T. N. Lockyer, *Austral. J. Chem.*, **19**, 1179 (1966).

16 - D. D. Perrin, W. L. F. Armarego e D. R. Perrin, *"Purification of Laboratory Chemicals"*, 2$^{and.}$ Edition, Pergamon Press, Oxford (1980).

17 - "*C R C Hand Book of Chemistry and Physics*", 70 th Edition, CRC Press, Florida (1990).

18 - H. A. Flascka, "*EDTA Titrations*", Pergamon Press, London (1959).

19 - J. O. Hill e R. J. Irving, *J. Chem. Soc. (A)*, 971 (1966).

20 - M. A. V. Ribeiro da Silva e A. M. M. V. Reis, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 3080 (1979).

21 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, J. M. Gonçalves, P. M. Johnson, G. Pilcher, P. M. Burkinshaw e C. T. Mortimer, *Thermochimica Acta*, **247**, 245 (1994).

22 - *"The NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties"*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Supplement nº 2, **11** (1982).

23 - M. P. Kozina, D. N. Shigorin, A. P. Skoldinov e S. M. Skuratov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **160**, 135 (1965).

23 - M. P. Kozina, D. N. Shigorin, A. P. Skoldinov e S. M. Skuratov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **160**, 135 (1965).

24 - V. P. Glysko e V. A. Medvedev, *"Thermal Constants of Compounds"*, Akademii Nauk SSSR, Moscow (1974).

25 - F. D. Rossini e W. E. Deming, *J. Wash. Acad. Sci.*, **29**, 416 (1939).

26 - G. Olofsson "*Assignment of Uncertainties*" em S. Sunner, M. Mansson, Editores, "*Experimental Chemical Thermodynamics Vol 1: Combustion Calorimetry*", Pergamon Press, Oxford (1979).

CAPÍTULO 7

MICROCALORIMETRIA CALVET DE ALTAS TEMPERATURAS

7.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

O microcalorímetro Calvet é um calorímetro de fluxo diferencial de células gémeas, que foi desenvolvido a partir do microcalorímetro de condução criado por A. Tian[1, 2] no inicio do século. Posteriormente, E. Calvet[3] desenvolveu e utilizou extensivamente este tipo de microcalorímetros, lançando as bases da microcalorimetria, tanto do ponto de vista de desenvolvimento da técnica experimental, como de modelização e interpretação dos resultados.

O microcalorímetro original construído por A. Tian era constituído por uma única célula rodeada por um bloco de elevada inércia térmica, que podia operar apenas à temperatura ambiente de 17 °C. Posteriormente, foi desenvolvido um calorímetro diferencial de células gémeas que podia funcionar num intervalo de temperatura bastante alargado, fixa ou de varrimento. Este princípio é ainda hoje o principio geral de funcionamento da maior parte dos calorímetros diferenciais ou calorímetros diferenciais de varrimento. Nos últimos anos, devido ao desenvolvimento tecnológico, especialmente a nível instrumental, têm sido desenvolvidos microcalorimetros diferenciais com sensibilidades muitos elevadas, resultantes da utilização de sistemas de termopares mais sofisticados, de um melhor tratamento do sinal físico medido a nível instrumental e da sofisticação dos sistemas de medição e controlo de temperatura[4, 5].

O princípio de funcionamento deste tipo de calorímetros está amplamente descrito na literatura[3-5], sendo de salientar sumariamente que estes calorímetros são constituídos, por duas células calorimétricas idênticas, colocadas em duas cavidades gémeas, dispostas simetricamente num bloco isotérmico de grandes dimensões. O processo em estudo decorre numa das células, à qual, usualmente, se chama célula de experiência, e o sinal físico medido é a diferença de potencial que resulta, no circuito eléctrico criado por oposição, das diferenças de potencial geradas nos sistemas de termopares da célula de experiência e da célula de referência. O sinal físico está directamente relacionado com o desequilíbrio térmico entre as duas células.

Num calorímetro típico de condução de calor, o sistema de termopares funciona idealmente como uma ponte térmica entre o vaso reaccional e a vizinhança, possuidora de

uma capacidade calorífica muito elevada. O fluxo de calor entre o vaso reaccional e a vizinhança é proporcional à diferença de temperatura entre ambos, sendo esta por sua vez proporcional à diferença de potencial gerada no sistema de termopares. Para um calorímetro de fluxo diferencial, a diferença entre as diferenças de potencial nos dois sistemas de termopares (células de referência e de experiência) é proporcional à diferença dos respectivos fluxos de calor. A variação da energia térmica gerada ou absorvida (potência térmica, P) no vaso reaccional, está relacionada com o fluxo de calor e a capacidade calorífica, C, do mesmo (incluindo o seu conteúdo e metade do sistema de termopares)[3, 5], de acordo com a seguinte equação:

$$P = dQ/dt + C(dT/dt) \qquad (7.1)$$

onde dT/dt é a variação da temperatura em relação ao tempo (assumindo temperatura uniforme no vaso). Para o caso ideal, em que todo o fluxo de calor ocorre através do sistema de termopares é aplicável a seguinte equação:

$$dQ/dt = G_c.n.\Delta T \qquad (7.2)$$

onde, G_c, é a condutividade térmica associada a cada termopar, n, representa o número de termopares e ΔT a diferença de temperatura no sistema de termopares. O potencial, U, resultante do sistema de termopares é dado por:

$$U = n.e.\Delta T \qquad (7.3)$$

em que, e, é uma constante específica do material (coeficiente de Seebeck). Num sistema em que a temperatura da vizinhança é constante, a equação 7.1 pode ser escrita como:

$$P = dQ/dt + C(d\Delta T/dt) \qquad (7.4)$$

e por combinação das equações 7.2 e 7.3 como:

$$P = \varepsilon \{ U + \tau (dU/dt) \} \qquad (7.5)$$

em que, τ, usualmente chamada a constante de tempo do instrumento, é representado por:

$$\tau = C / (G_c.n) \qquad (7.6)$$

e ε, que pode ser interpretada como uma constante de calibração do sistema, representa:

$$\varepsilon = G_c / e \qquad (7.7)$$

A equação 7.5 é chamada a equação de Tian. Nos casos em que exista um gradiente de temperatura no vaso reaccional, devem ser usadas duas ou mais constantes de tempo:

$$P = \varepsilon \{ U + (\tau_1 + \tau_2).(dU/dt) + \tau_1.\tau_2.(d^2U/dt^2) \} \qquad (7.8)$$

O calor que flui através do sistema de termopares, Q, pode ser calculado a partir da equação 7.5 ou 7.8, resultando a relação simples

$$Q = \varepsilon \int U \, dt \qquad (7.9)$$

considerando que os potenciais final e inicial são iguais.

A inércia térmica de um calorímetro de condução é descrita pela sua constante de tempo, τ (equação 7.6). Na prática τ é dado por:

$$\tau = C / G \qquad (7.10)$$

em que G é a condutividade total do sistema de termopares, conjuntamente com a condutividade resultante de fugas, suportes, ar circundante, etc. O valor de τ pode ser determinado experimentalmente, com base na velocidade de decaimento do sinal do sistema de termopares, numa situação em que se considera que no vaso reaccional não há libertação ou absorção de calor (exemplo: período após o fim da reacção química ou do processo físico em estudo). Assim, e com base na equação 7.5, considerando que a sua integração é nula temos:

$$\int dU/U = - \tau^{-1} \int dt \qquad (7.11)$$

ou seja

$$U_t = U_0 \, e^{- t / \tau} \qquad (7.12)$$

onde U_t e U_0 são as diferenças de potencial do sistema de termopilhas, respectivamente, para os tempos t e zero.

Na tabela 7.1 são apresentados os resultados para as constantes de tempo obtidas para o calorímetro usado neste trabalho. O valor de τ foi calculado por ajuste da equação 7.12 aos resultados de calibração na zona final de decaimento a diferentes temperaturas, usando nesse ajuste o método de mínimos quadrados[6].

Tabela 7.1 - Resultados dos valores das constantes de tempo, τ obtidos nas correlações para as diferentes temperaturas.

T / K	Número de experiências	Constante de tempo, τ / s
382	6	159,6 ± 5,3
408	5	163,1 ± 4,4
488	5	161,7 ± 6,7
563	6	154,3 ± 4,4

Erros = desvios padrão

7.2 - DESCRIÇÃO DO CALORÍMETRO

O microcalorímetro Calvet usado neste trabalho é uma versão comercial, SETARAM, do microcalorímetro Calvet[7] de altas temperaturas, do tipo de células gémeas e é representado esquematicamente na figura 7.1.

É constituído essencialmente por um grande bloco isotérmico revestido por um material cerâmico, no qual se situam duas cavidades, dispostas simetricamente, onde encaixam as células calorimétricas.

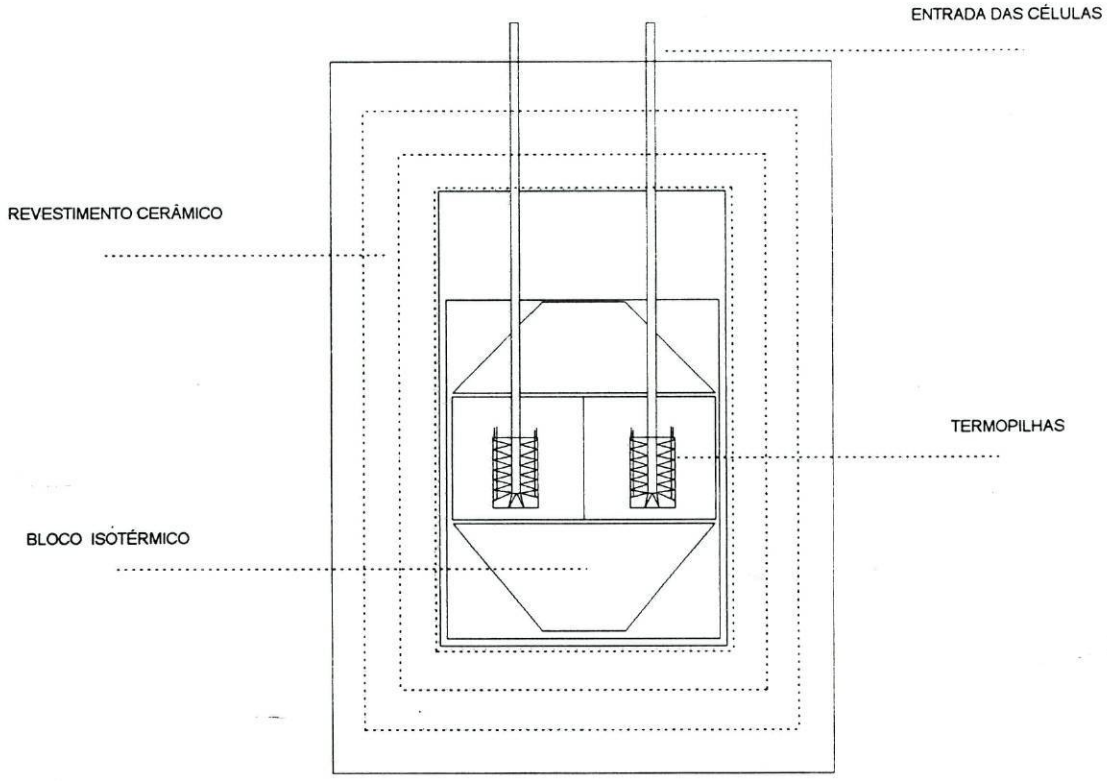
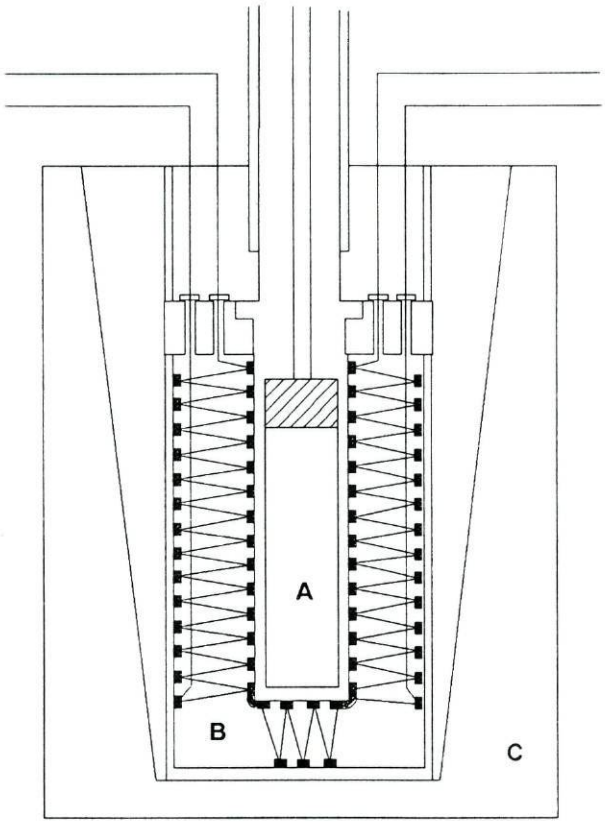


Figura 7.1 - Esquema do microcalorímetro Calvet de altas temperaturas

Cada célula encontra-se envolvida por uma série de termopares, ligados em série, com as soldaduras alternadamente colocadas nas paredes da célula e no bloco isotérmico, em que a temperatura é controlada, por um controlador de temperatura, da marca ADAM. Na figura 7.2 é representado o sistema de termopares para uma das células.



A - Célula calorimétrica

B - Sistema de termopares

C - Bloco isotérmico

Figura 7.2 - Esquema da ligação dos termopares em volta de uma das células

A termopilha da célula de referência é ligada em oposição à termopilha da célula de experiência, sendo a diferença de potencial resultante enviada para um pré-amplificador, BN (razão de amplificação de 1:50000), que é depois digitalizada num multímetro, FLUKE 45, interfaceado a um microcomputador do tipo IBM PC, *via* RS 232 C.

A temperatura do bloco termostatizado é medida usando um termopar de Pt/Rh10% colocado, perto das células, no bloco isotérmico. Na figura 7.3 é apresentado um esquema geral do sistema calorimétrico, incluindo instrumentação periférica.

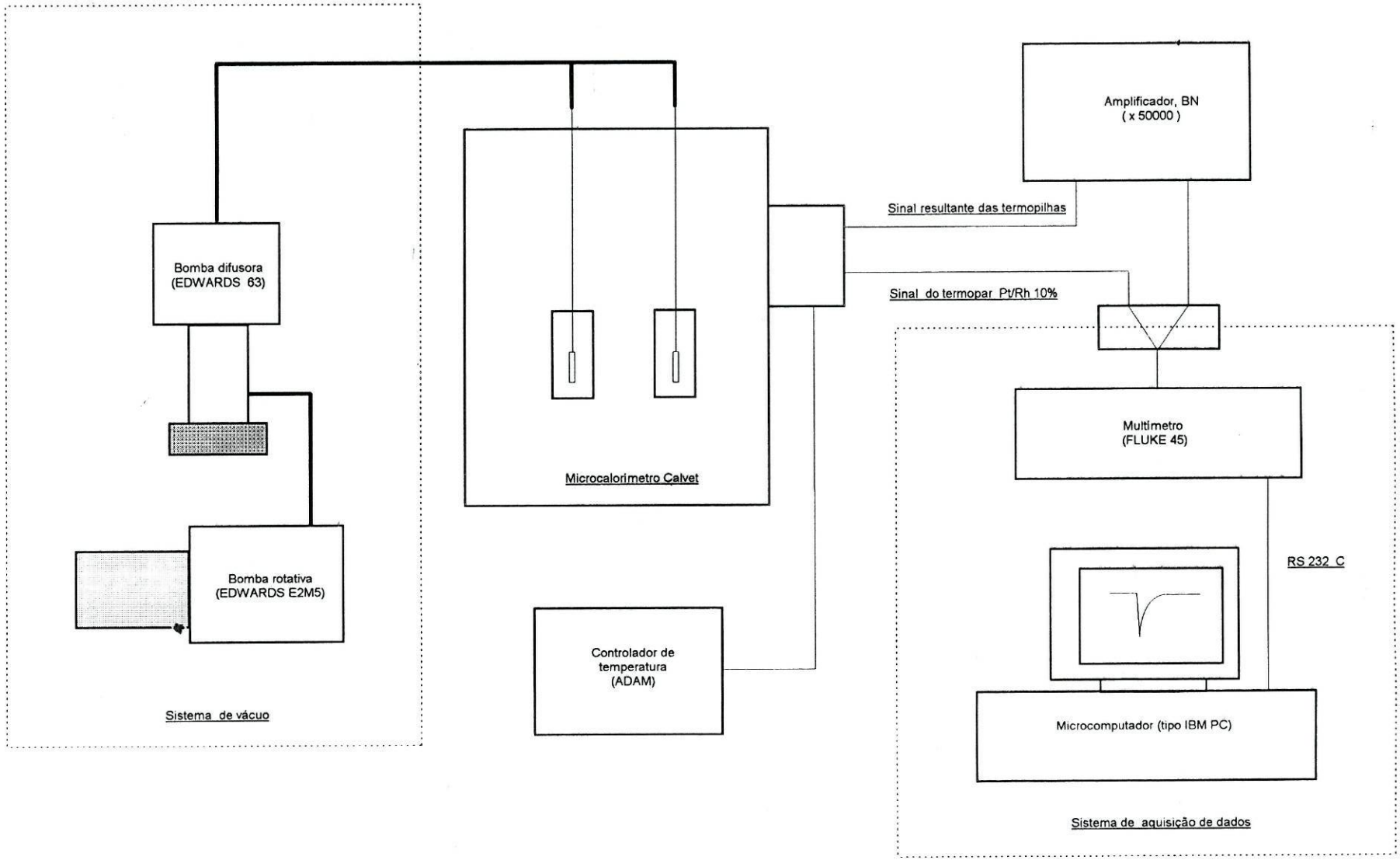


Figura 7.3 - Esquema geral do sistema calorimétrico e periféricos

O controlador de temperatura usado neste sistema, que controla a temperatura no bloco isotérmico, efectua um controlo de temperatura do tipo PID (proporcional, integral, e diferencial). Os valores dos parâmetros PID usados foram os valores optimizados, para o intervalo de temperatura utilizado, pelo construtor do microcalorímetro.

A aquisição de dados é foi feita pelo programa "LABCALVET", descrito em 7.3, instalado num microcomputador do tipo IBM PC, da marca TOPIS.

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba difusora (EDWARDS, modelo 63), uma bomba rotativa (EDWARDS, modelo E2M5) e respectivos periféricos.

7.3 - PROGRAMA "LABCALVET"

O programa LABCALVET foi desenvolvido neste trabalho com o objectivo de implementar um sistema de aquisição de dados adaptado à instrumentação existente, de forma a melhorar a visualização dos termogramas em tempo real e a permitir o tratamento posterior dos resultados obtidos, tanto a nível de correcção de linha de base como da análise geral do termograma. Na figura 7.4 é apresentado um diagrama de blocos do programa. O programa está divido por blocos distintos que se descrevem de seguida:

Aquisição de dados

O programa faz a aquisição de dados *via* RS 232C, do multímetro FLUKE 45 que é automaticamente configurado para medir a diferença de potencial na escala adequada. O intervalo de tempo de aquisição de dados é controlado pelo programa e está limitada a um valor mínimo de um segundo, condicionado pela velocidade do multímetro. Os resultados são visualizados em tempo real no monitor, numa representação gráfica da diferença de potencial lida em função do tempo e, gravados num ficheiro de segurança.

Subrotina gráfica

Esta subrotina permite a visualização gráfica dos resultados com possibilidade de ampliação das diferentes regiões.

Ler e gravar ficheiros

Lê e escreve ficheiros com os resultados experimentais, em formato ASCII, permitindo a análise dos resultados em programas comerciais.

Cálculo de temperatura do calorímetro

Calcula a temperatura do microcalorímetro com base na diferença de potencial do termopar Platina / Ródio 10%, efectuando a compensação para a junção fria.

Integração e correcção de linha de base

A integração é feita, numericamente, pelo método de soma de trapézios, sendo os limites de integração definidos pelo utilizador com base na visualização do termograma. A correcção de linha de base é efectuada a partir dos limites de integração e das regiões pré e pós reaccional, por cinco métodos diferentes, que de seguida se descrevem sumariamente:

M1 - Linha de base definida a partir da recta que passa pelos pontos que definem os limites de integração;

M2 - Linha de base definida a partir da recta resultante da regressão linear dos pontos do período pré reaccional;

M3 - Linha de base definida a partir da recta resultante da regressão linear dos pontos do período pós reaccional;

M4 - Linha de base definida a partir da recta resultante da média das regressões lineares dos pontos dos períodos pré reaccional e pós reaccional:

M5 - Linha de base definida a partir da recta resultante da regressão linear dos pontos do período pré reaccional até ao valor máximo ou mínimo do pico em estudo e a partir daí definida pela regressão linear dos pontos do período pós reaccional.

Os resultados obtidos no cálculo de áreas e ajuste de linha de base foram testados por comparação com os resultados obtidos, para as mesmas curvas, no programa comercial "Microcal Origin versão 2.94"[8].

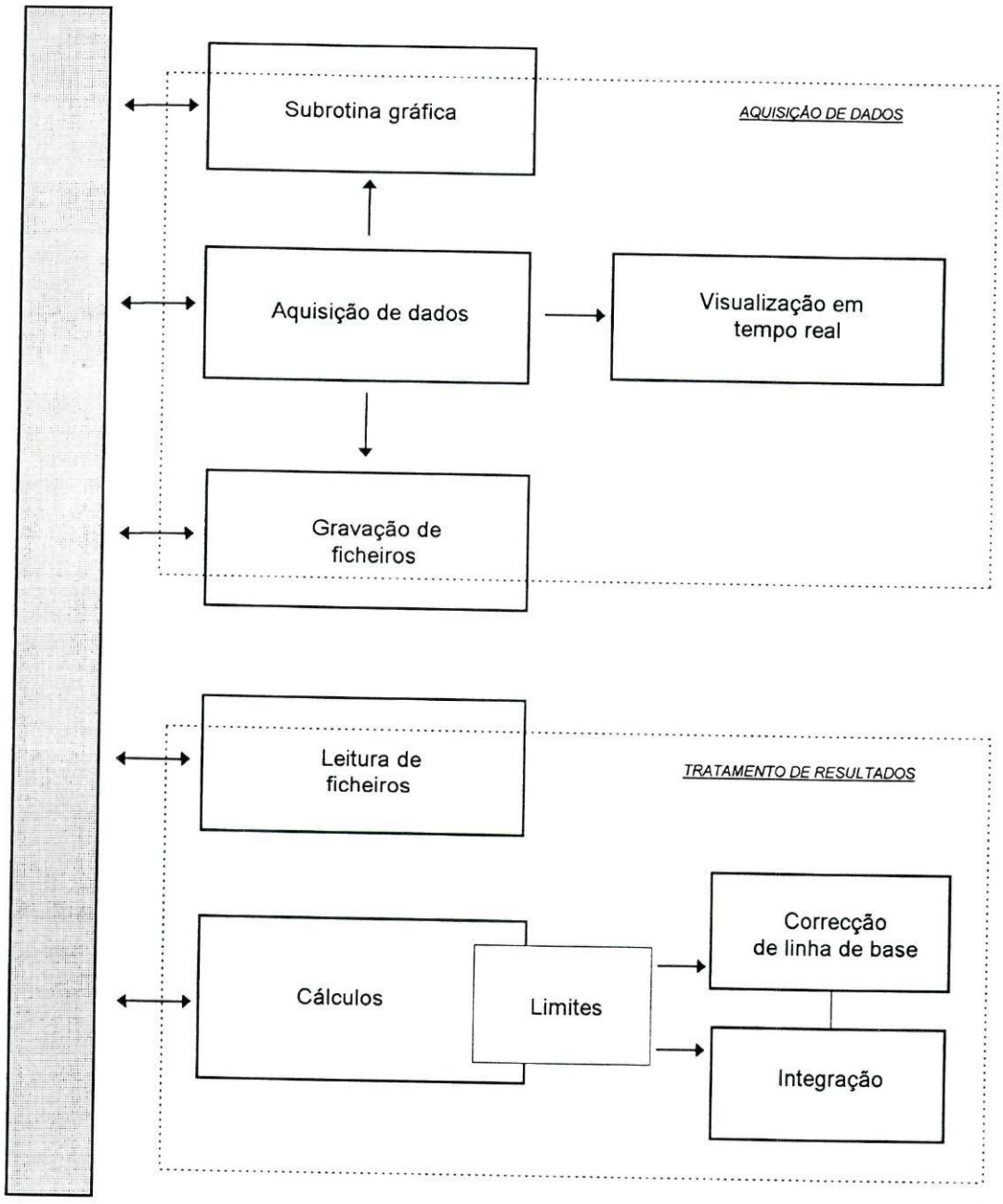


Figura 7.4 - Diagrama de blocos do programa "LABCALVET"

Nas figuras 7.5 e 7.6 estão representados, respectivamente, as representações gráficas de um resultado típico obtido pelo programa LABCALVET e um exemplo do ajuste da equação 7.12 aos resultados obtidos.

Do ponto de vista prático, verificou-se que o método descrito por M1, se mostrou bastante seguro em termos de cálculo numérico, e que, para uma experiência considerada

normal, conduzia a resultados satisfatórios com uma variância muito inferior à variância experimental total.

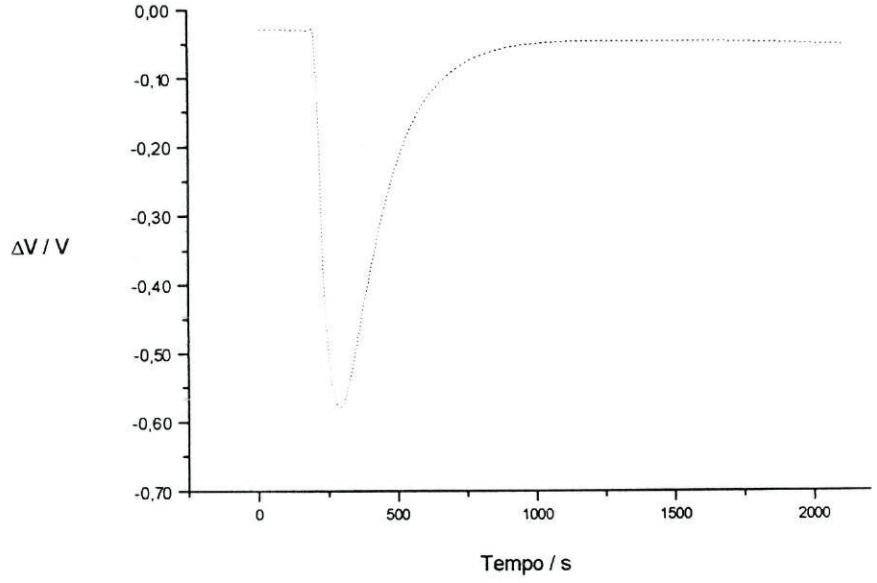


Figura 7.5 - Representação gráfica para uma experiência típica endotérmica, a partir dos dados adquiridos no programa "LABCALVET" (5 s / ponto)

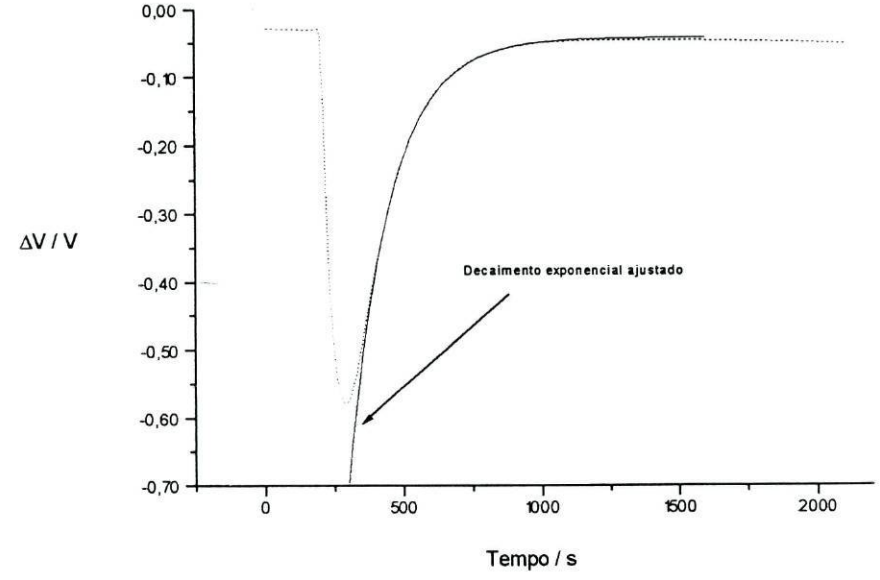


Figura 7.6 - Representação gráfica para ajuste do decaímento exponencial, ajustado de t=400 a1000 s.

BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 7)

1 - A. Tian, *Bull. Soc. Chim.*, **33**, 427 (1923).

2 - M. Bérenger-Calvet, *J. Chim. Phys.*, **24**, 325 (1927).

3 - E. Calvet e H. Prat, "*Microcalorimétrie, Applications Physico-Chimiques et Biologiques*", Masson et C^{ie}, Editeurs, Paris (1956).

4 - A. E. Beezer, Editor, "*Biological Microcalorimetry*", Academic Press, London (1980).

5 - P. Backman, M. Bastos, D. Hallén, P. Lonnbro e I. Wadso, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **28**, 85 (1994).

6 - H. W. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Wetterling, "*Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing*", Cambridge University Press, Cambridge (1986).

7 - "*Microcalorimetre Calvet, Modéle Haute temperature - Notice d´Utilisation*", SETARAM, Lyon, France

8 - Programa "*Microcal Origin*", Versão 2.93, Microcal Software, Northampton, U.S.A., (1993).

CAPÍTULO 8

ENTALPIAS MOLARES DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO DE ALGUMAS β-DICETONAS, MONOTIO-β-DICETONAS E RESPECTIVOS COMPLEXOS METÁLICOS

8.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Determinaram-se, neste trabalho, as entalpias molares de sublimação num microcalorímetro de altas temperaturas pela técnica de sublimação de alto vácuo desenvolvida por Skinner e colaboradores[1]. Esta técnica já tem sido utilizada na determinação de uma grande variedade de compostos orgânicos e complexos metálicos[1-6], sendo os resultados obtidos geralmente, concordantes com resultados obtidos por técnicas consideradas usualmente mais exactas e precisas; apresenta sobre elas a vantagem de uma maior rapidez de execução e de necessidade de uma menor quantidade de amostra.

O processo que ocorre no microcalorímetro durante uma experiência de sublimação, pode ser descrito, resumidamente, (figura 8.1) da forma seguinte:

a) - Aquecimento do composto desde 298 K até à temperatura das células, T / K;

b) - Descompressão do composto desde a pressão atmosférica até à pressão de trabalho ($p < 0,01$ Pa), no microcalorímetro.

c) - Sublimação do composto em estudo, à temperatura das células, T / K.

A variação de entalpia relativa ao processo a) é o integral da capacidade calorífica do sólido a pressão constante, desde a temperatura 298 K até à temperatura T / K. A variação de entalpia relativa ao processo b) é desprezível dentro dos erros experimentais, atendendo a que os compostos sólidos tem um valor para $\partial H/\partial p$ muito baixo[3], na gama de temperatura usualmente utilizada neste trabalho. A variação de entalpia observada experimentalmente no processo em estudo, $\Delta^{g,\,T\,K}_{cr,\,298,15\,K} H^{\circ}_{m}$, é a variação de entalpia para o processo global, a) + b) + c).

Em todas as experiências foi usado o sistema descrito no Capitulo 5 e as áreas dos termogramas foram calculadas usando o programa "LABCALVET"; foram efectuadas as correcções energéticas para os ensaios em branco; os valores $\Delta^{g}_{cr} H^{\circ}_{m}(298,15\ K)$ foram calculados, pela expressão (8.1), com base nos valores de $\Delta^{g,\,T\,K}_{cr,\,298,15\,K} H^{\circ}_{m}$ medidos

experimentalmente e nos valores de $\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$ estimados pelo método contribuição de grupos, com base nos valores publicados na literatura por Stull, Westrum e Sinke[8] apresentados na tabela 8.1.

$$\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{o}\,(298,15\,K) = \Delta_{cr,\,298,15\,K}^{g,\,T\,K} H_{m}^{o} - \{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\} \qquad (8.1)$$

Existem na literatura valores experimentais determinados pela técnica de efusão de Knudsen[7] para as entalpias de sublimação de dibenzoilmetano e para a tenoiltrifluoroacetona. A redeterminação dos mesmos valores por esta técnica foi, no entanto, efectuada com o objectivo de testar a técnica nesta família de compostos e, especialmente, verificar as estimativas efectuadas para $\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$ nas β-dicetonas e monotio-β-dicetonas.

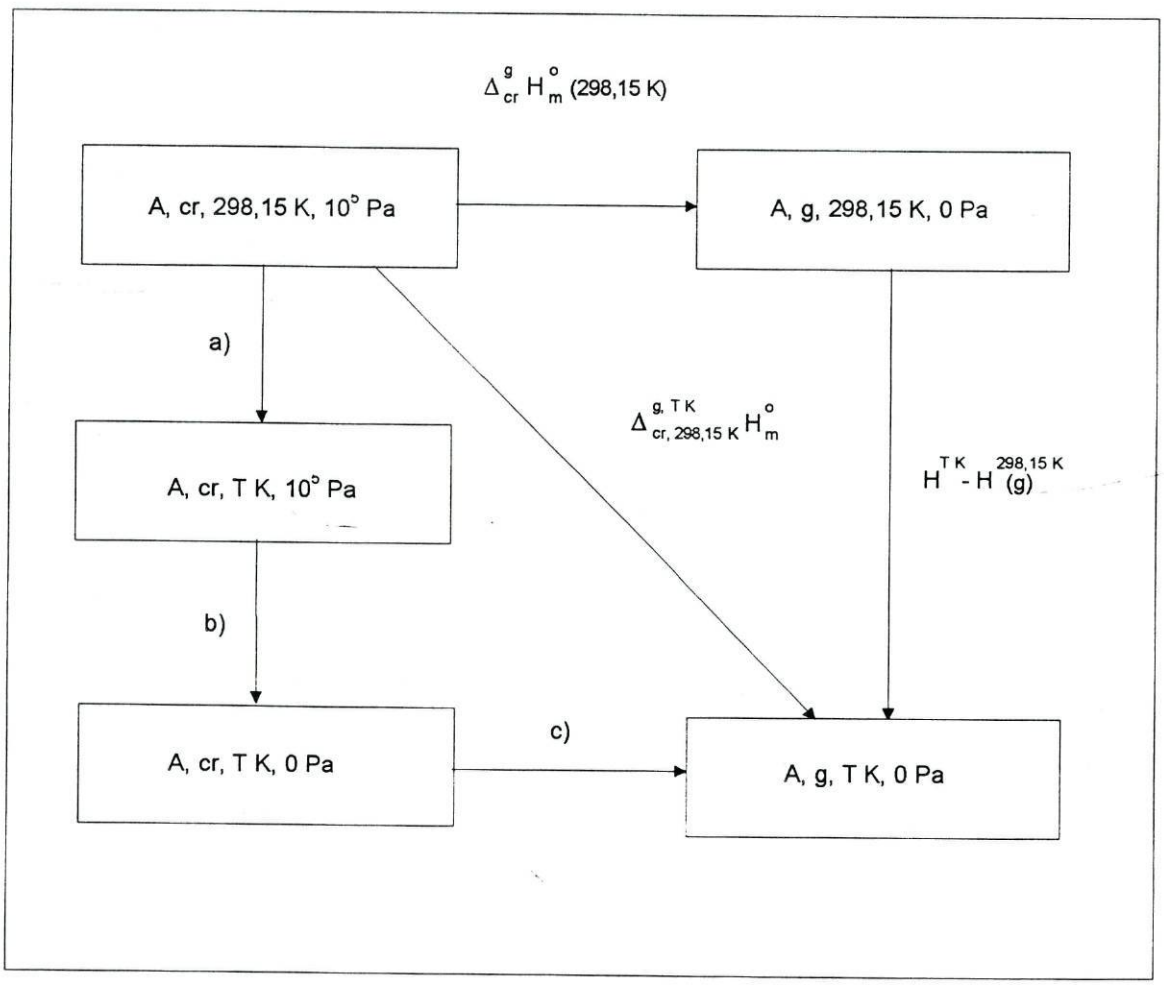


Figura 8.1 - Diagrama hipotético para a sublimação do composto, A

Tabela 8.1 - Valores de $\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$ obtidos por interpolação gráfica dos valores na literatura

Moléculas ou átomos	$\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$ / kJ·mol^{-1}			
	T = 382 K	T = 408 K	T = 488 K	T = 563 K
Benzeno [8]	8,48	11,48	21,47	31,88
Tiofeno [8]	7,42	9,99	18,45	27,11
1,1,1-Trifluoroetano [8]	7,52	10,04	18,18	26,34
2-Pentanona [8]	11,75	15,78	29,06	42,70
2-Butanotiol [8]	11,50	15,43	28,30	41,46
2-Buteno [8]	8,39	11,27	20,79	30,61
Pentano [8]	11,72	15,78	29,23	43,14
Pentanol [8]	12,82	17,23	31,80	46,80
Butano [8]	9,49	12,78	23,68	34,97
Etano [8]	5,03	6,76	12,53	18,52
Metano [8]	3,17	4,23	7,74	11,35
Água [8]	2,84	3,73	6,51	9,19
Hidrogénio [11]	1,74	2,28	3,95	5,51
Níquel [11]	1,97	2,59	4,52	6,36
Cobre [11]	1,74	2,28	3,95	5,51
Zirco [11]	1,74	2,28	3,95	5,51
Chumbo [11]	1,74	2,28	3,95	5,51

8.2 - CORRECÇÃO DE RESULTADOS COM BASE NOS ENSAIOS EM BRANCO

O microcalorímetro Calvet usado nestas experiências é um calorímetro de fluxo de células "gémeas", que, idealmente, teria resposta nula (integral do sinal físico medido) para integral de um fluxo de calor nulo. No entanto, num sistema real, devido a pequenos desvios da idealidade do sistema (diferenças entre as células "gémeas" e desvios instrumentais da linha de base), é necessário proceder a correcções na linha de base e ensaios em branco de forma a compensar esses desvios.

Em cada ensaio em branco, um tubo de vidro foi lançado na célula de referência, de massa aproximadamente igual, e outro na célula da experiência, tanto quanto possível simultaneamente, de forma e evitar o desiquílibrio térmico das células. Os tubos de vidro usados em cada uma das células, quando se efectua o ensaio em branco, devem possuir massas semelhantes entre si e semelhantes às dos tubos usados nas determinações posteriores. Das diferentes experiências de ensaios em branco efectuadas neste calorímetro, verificou-se que, para uma mesma temperatura é possivel estabelecer uma correlação linear entre a área obtida nos termogramas dos ensaios em branco e a diferença de massa dos tubos usados, nas células de referência e de experiência, (m_{ref} - m_{exp}), que se traduz analiticamente por:

$$\text{Área(branco)} = K_a(T) + K_b(T).(m_{ref} - m_{exp}) \qquad (8.2)$$

em que $K_a(T)$ e $K_b(T)$ são constantes para uma dada temperatura T. As funções obtidas são, para cada temperatura, usadas para efectuar correcções relativas a diferenças de massas e resposta dos ensaios em branco, nos ensaios de calibração e nos ensaios com os compostos. Os resultados experimentais obtidos para cada ensaio foram depois corrigidos, individualmente, pela expressão:

$$\text{Área(corrigida)} = \text{Área(total)} - \text{Área(branco)} \qquad (8.3)$$

O desvio de linha de base no sinal obtido é corrigido, numericamente, no programa "LABCALVET". Os resultados obtidos para as diferentes temperaturas de trabalho são

apresentados em, 8.2.1, 8.2.2, 8.2.3 e 8.2.4, respectivamente, para as temperaturas de 382, 408, 488 e 563 K.

8.2.1 - ENSAIOS EM BRANCO À TEMPERATURA DE 382 K

Tabela 8.2 - Resultados obtidos para as experiências de "brancos" à temperatura de 382 K.

Experiência	Massas dos tubos / mg			Área / V·s
	$m_{exp.}$	$m_{ref.}$	$m_{ref.} - m_{exp.}$	
1	19,260	19,286	0,026	+ 2,354
2	19,922	19,982	0,060	+ 2,821
3	19,190	19,307	0,117	+ 4,207
4	19,132	19,175	0,043	+ 2,884
5	18,385	19,970	1,585	+ 9,591
6	16,270	16,650	0,380	+ 4,626
7	16,291	15,194	- 1,097	- 1,059
8	14,834	15,813	0,979	+ 4,755

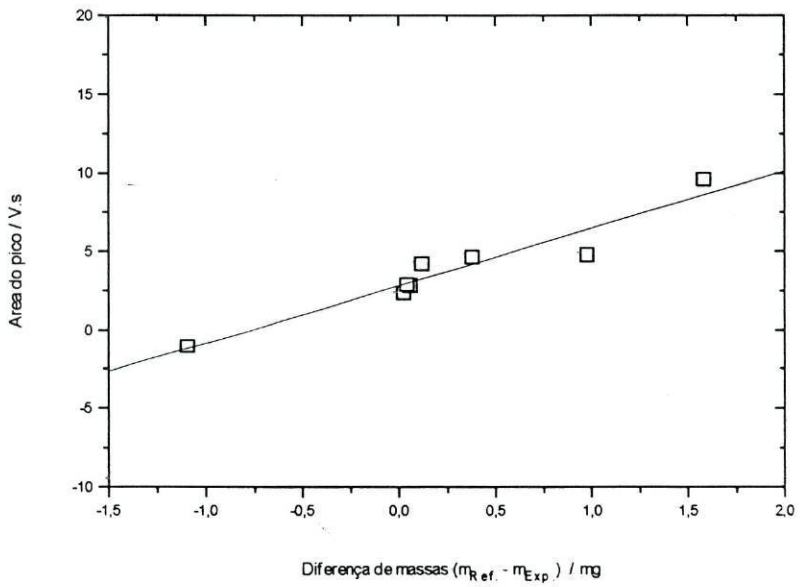


Figura 8.2 - Representação gráfica de Área/ (V.s) = f{($m_{ref.}$ - $m_{exp.}$)/ (mg)}, T = 382 K

8.2.2 - ENSAIOS EM BRANCO À TEMPERATURA DE 408 K

Tabela 8.3 - Resultados obtidos para as experiências de "brancos" à temperatura de 408 K.

Experiência	Massas dos tubos / mg			Área / V·s
	$m_{exp.}$	$m_{ref.}$	$m_{ref.} - m_{exp.}$	
1	16,796	16,231	+ 0,565	+ 8,279
2	16,217	16,592	- 0,375	+ 3,907
3	16,348	16,325	+ 0,023	+ 4,438
4	16,386	17,164	- 0,778	+ 0,342
5	16,911	16,267	+ 0,644	+ 8,803
6	20,555	17,945	- 2,610	- 11,384
7	20,070	19,535	- 0,535	+ 3,200
8	18,807	20,500	+ 0,644	+ 14,782

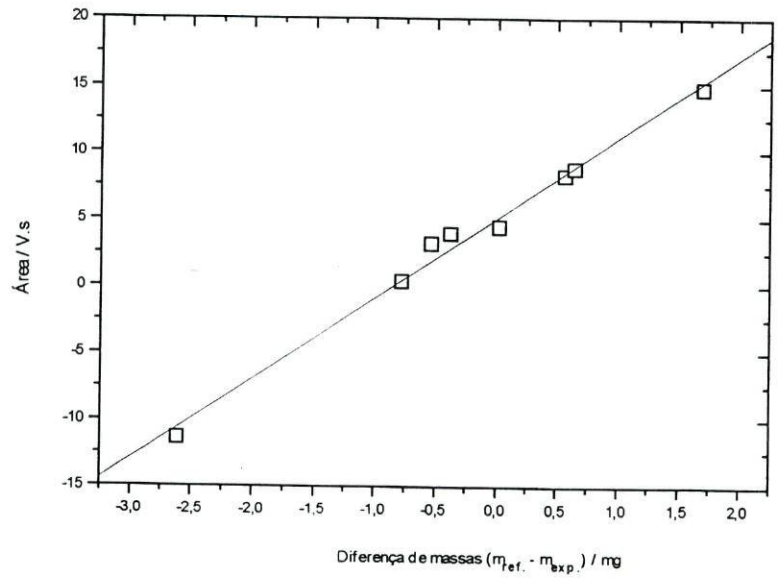


Figura 8.3 - Representação gráfica de Área/ (V·s) = f{($m_{ref.} - m_{exp.}$)/ (mg)}, T =408 K

8.2.3. - ENSAIOS EM BRANCO À TEMPERATURA DE 488 K

Tabela 8.4 - Resultados obtidos para as experiências de "brancos" à temperatura de 488 K.

Experiência	Massas dos tubos / mg			Área / V·s
	$m_{exp.}$	$m_{ref.}$	$m_{ref.} - m_{exp.}$	
1	19,610	19,630	0,020	+ 10,658
2	19,170	19,180	0,010	+ 6,504
3	19,881	17,260	- 2,621	- 19,748
4	18,870	19,155	0,285	+ 10,798
5	18,730	18,580	- 0,150	+ 7,211
6	17,880	20,095	2,215	+ 32,315
7	20,805	19,210	- 1,595	- 6,820
8	18,910	20,890	1,980	+ 30,545
9	18,740	19,710	0,970	+ 17,334
10	19,220	18,435	- 0,785	+ 2,468
11	20,330	18,270	- 2,060	- 12,412

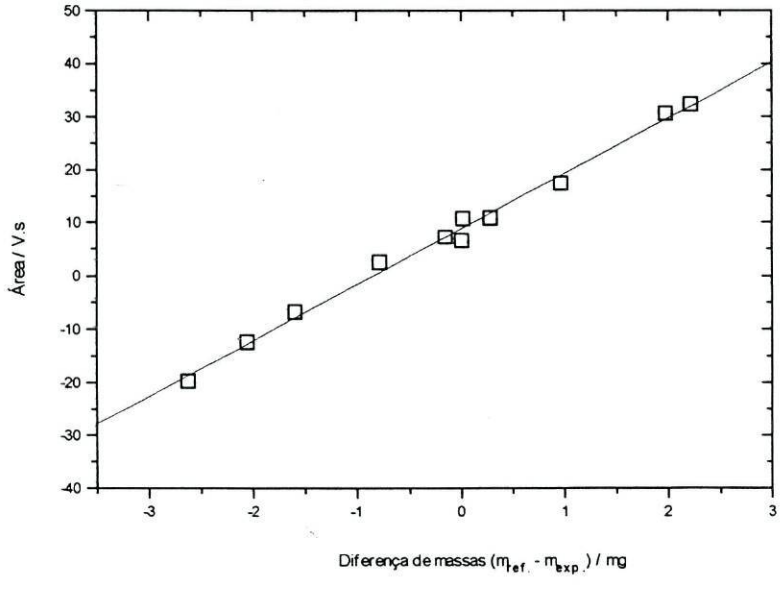


Figura 8.4 - Representação gráfica de Área/ (V·s) = f{($m_{ref.} - m_{exp.}$)/ (mg)}, T = 488 K

8.2.4 - ENSAIOS EM BRANCO À TEMPERATURA DE 563 K

Tabela 8.5 - Resultados obtidos para as experiências de "brancos" à temperatura de 563 K.

Experiência	Massas dos tubos / mg			Área / V·s
	$m_{exp.}$	$m_{ref.}$	$m_{ref.} - m_{exp.}$	
1	15,030	14,766	- 0,264	+ 9,340
2	14,105	15,863	1,758	+ 37,572
3	14,518	15,550	1,032	+ 29,971
4	15,679	15,880	0,201	+ 19,149
5	17,249	19,638	2,389	+ 52,432
6	15,262	15,704	0,442	+ 21,502
7	20,145	19,545	- 0,600	+ 5,966

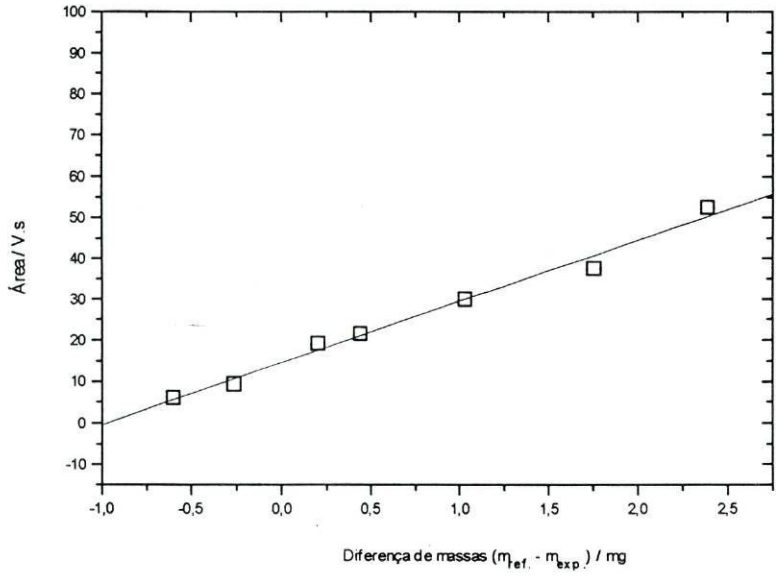


Figura 8.5 - Representação gráfica de Área/ (V·s) = f{($m_{ref.} - m_{exp.}$)/ (mg)}, T = 563 K

8.2.5 - RESULTADOS DAS CORRELAÇÕES PARA AS DIFERENTES TEMPERATURAS

Para os resultados obtidos experimentalmente, a cada uma das temperaturas, foram correlacionados as áreas obtidas (expressas em V·s) com a diferença de massas (em mg) entre o tubo colocado na célula de referência e o tubo colocado na célula de experiência. Nos cálculos foi efectuada regressão linear por mínimos quadrados, usando o programa "MicroCal Origin"[9]. Os resultados obtidos são resumidos na tabela 8.6.

Tabela 8.6 - Resultados obtidos nas correlações para as diferentes temperaturas dos ensaios em branco.

T / K	Brancos[i]	
	Ka / V·s	Kb / V·s·mg^{-1}
382	2,81 ± 0,35	3,67 ± 0,45
408	5,08 ± 0,31	6,00 ± 0,26
488	8,81 ± 0,44	10,47 ± 0,30
563	14,54 ± 0,92	14,95 ± 0,75

(I) Ka - Ordenada na origem; Kb - Declive; Erros = desvios padrão

8.3 - ENSAIOS DE CALIBRAÇÃO A DIFERENTES TEMPERATURAS

O microcalorímetro foi calibrado com naftaleno Aldrich *p.a.* bi-sublimado. O valor da variação de entalpia entre o naftaleno cristalino, a 298,15 K, e o naftaleno gasoso, à temperatura T / K, $\Delta^{g,\,T\,K}_{cr,\,298,15\,K} H^{o}_{m}$, foi calculado pela seguinte expressão:

$$\Delta^{g,\,T\,K}_{cr,\,298,15\,K} H^{o}_{m} = \Delta^{g}_{cr} H^{o}_{m}(298,15\,K) + \{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\} \qquad (8.4)$$

Considerou-se o valor de $\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{o}$ (298,15 K) = 72,51 ± 0,14 kJ·mol^{-1} para o naftaleno publicado por Kruif e colaboradores[10] e os valores de $\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$ publicados na literatura por Stull, Westrum e Sinke[8]. Na tabela 8.11 são apresentados os valores de $\Delta_{cr,\,298,15\,K}^{g,\,T\,K} H_{m}^{o}$ calculados para as diferentes temperaturas em que o calorímetro foi calibrado.

A constante de calibração foi calculada, para cada temperatura, pela seguinte expressão:

$$K_{calibração} = \Delta_{cr,\,298,15\,K}^{g,\,T\,K} H_{m}^{o} \quad x\ MM\ /\ m\ /\ \text{Área (corrigida)} \qquad (8.5)$$

em que *(MM)* é a massa molar e *(m)*, a massa de naftaleno utilizada em cada ensaio.

Os resultados obtidos nos ensaios de calibração a diferentes temperaturas são apresentados nas tabelas 8.7, 8.8, 8.9, e 8.10.

Tabela 8.7 - Resultados dos ensaios de calibração do Calvet com naftaleno à temperatura de 382 K.

Exp.	m(naftaleno) / mg	Δm(tubos) / mg	Área(brancos) / V·s	Área(total) / V·s	Área(corrigida) / V·s	K_{cal} / $mJ \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$
1	3,587	- 0,001	2,806	- 125,034	- 127,840	18,705
2	3,670	0,007	2,836	- 128,373	- 131,209	18,647
3	4,020	0,002	2,817	- 151,918	- 154,735	17,319
4	3,245	- 0,065	2,571	- 123,436	- 126,007	17,168
5	3,215	0,010	2,847	- 113,353	- 116.200	18,445
6	5,430	0,185	3,489	- 191,094	- 194,583	18,603

$< K_{cal} >_{(382\ K)} = (18,15 \pm 0,58)\ mJ \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$

Tabela 8.8 - Resultados dos ensaios de calibração do Calvet com naftaleno à temperatura de 408 K.

Exp.	m(naftaleno) / mg	Δm(tubos) / mg	Área(brancos) / V·s	Área(total) / V·s	Área(corrigida) / V·s	K_{cal} / $mJ \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$
1	3,785	0,036	4,864	- 131,477	- 136,341	19,497
2	4,734	- 0,096	5,668	- 180,596	- 186,264	17,849
3	4,401	0,031	4,894	- 166,103	- 170,997	18,075
4	4,271	0,285	6,766	- 159,281	- 166,047	18,064
5	4,310	- 0,187	3,958	- 158,944	- 162,902	18,581
6	3,705	0,412	7,552	- 139,081	- 146,633	17,745

$< K_{cal} >_{(408\ K)} = (18,30 \pm 0,58)\ mJ \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$

Tabela 8.9 - Resultados dos ensaios de calibração do Calvet com naftaleno à temperatura de 488 K.

Exp.	m(naftaleno) / mg	Δm(tubos) / mg	Área(brancos) / V·s	Área(total) / V·s	Área(corrigida) / V·s	K_{cal} / $mJ \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$
1	4,530	0,030	8,496	- 190,589	- 199,085	18,768
2	2,945	0,070	8,077	- 129,953	- 138,030	17,599
3	4,145	- 0,105	9,909	- 183,667	- 193,577	17,662
4	4,705	- 0,045	9,281	- 209,363	- 218,644	17,750
5	3,610	- 0,055	9,386	- 162,218	- 171,604	17,352
6	4,000	0,210	6,611	- 186,159	- 192,770	17,115
7	4,090	- 0,140	10,276	- 179,662	- 189,938	17,761
8	2,350	- 0,350	12,475	- 99,119	- 111,594	17,370

$< K_{cal} >_{(488\ K)} = (17,67 \pm 0,35)\ mJ \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$

Tabela 8.10 - Resultados dos ensaios de calibração do Calvet com naftaleno à temperatura de 563 K.

Exp.	m(naftaleno) / mg	Δm(tubos) / mg	Área(brancos) / V·s	Área(total) / V·s	Área(corrigida) / V·s	K_{cal} / $mJ \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$
1	4,841	- 0,296	18,968	- 239,476	- 258,444	17,932
2	4,445	0,068	13,523	- 231,181	- 244,704	17,390
3	5,758	- 0,682	24,743	- 288,876	- 313,618	17,577
4	4,249	- 0,175	17,158	- 205,197	- 222,355	18,294
5	3,855	- 0,046	15,228	- 190,659	- 205,888	17,925
6	4,470	0,120	16,335	- 229,707	- 246,043	17,393

$< K_{cal} >_{(563\ K)} = (17,75 \pm 0,29)\ mJ \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$

Tabela 8.11 - Tabela resumo de resultados para as experiências de calibração e resultados dos ensaios em branco.

T / K	$\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$ / kJ·mol^{-1}	$\Delta^{g,T\,K}_{cr,298,15\,K} H^{o}_{m}$ / kJ·mol^{-1}	$K_{calibração}$ [(a)] / mJ·V^{-1}·s^{-1}
382	12,93	85,44	18,15 ± 0,58
408	17,50	90,01	18,30 ± 0,58
488	33,20	105,71	17,67 ± 0,35
563	50,19	122,70	17,75 ± 0,29

(a) - Erro apresentado corresponde a duas vezes o desvio padrão da média, dos resultados obtidos experimentalmente.

Os resultados obtidos para a constante de calibração (microcalorímetro Calvet), não apresentam diferenças significativas para as diferentes temperaturas em que foram efectuadas experiências de calibração.

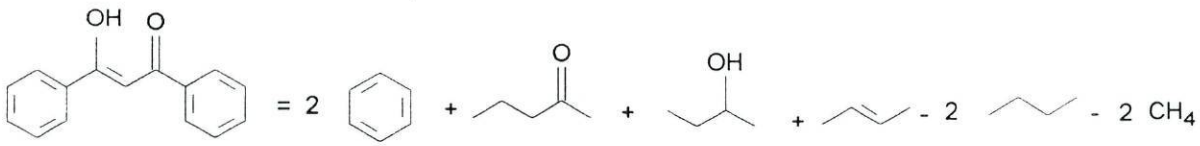
8.4 - ENTALPIA MOLAR DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO DO DIBENZOILMETANO, TENOIL-TRIFLUOROACETONA, MONOTIOTENOILTRIFLUOROACETONA E MONOTIODIBEN-ZOILMETANO.

As determinações das entalpias de sublimação do dibenzoilmetano, tenoiltrifluoroacetona e monotiotenoiltrifluoroacetona foram efectuadas à temperatura de 382 K enquanto que, a entalpia de sublimação do monotiodibenzoilmetano foi efectuada à temperatura de 409 K. Em todas as experiências foi usado o sistema descrito no capítulo 7 desta dissertação.

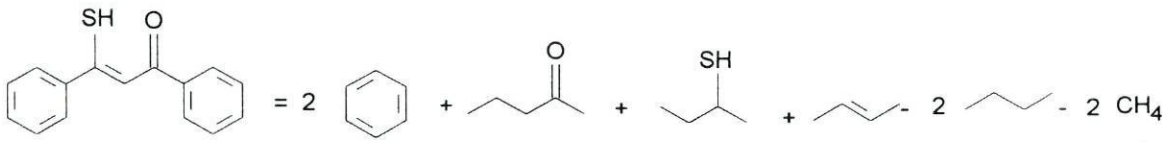
Os valores $\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{\circ}$ (298,15 K) foram calculados, pela expressão (8.1), a partir dos valores de $\Delta_{cr,\,298,15\,K}^{g,\,T\,K} H_{m}^{\circ}$ medidos experimentalmente e dos valores de $\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$, estimados com base em valores publicados na literatura por Stull, Westrum e Sinke[8]. A estimativa foi efectuada supondo aditiva a contribuição de grupos estruturais[12] para o valor de $\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$. Este método de estimativa e tem sido usado por diversos autores[2-5] num variado tipo de compostos orgânicos e complexos metálicos.

De seguida são apresentados os esquemas aditivos usados para cada ligando:

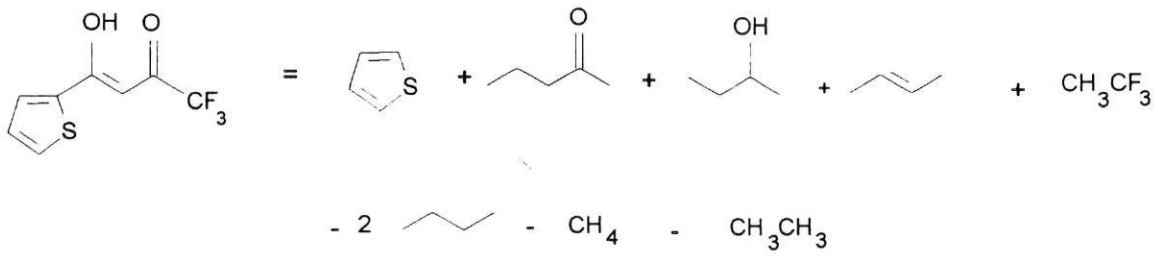
Dibenzoilmetano;



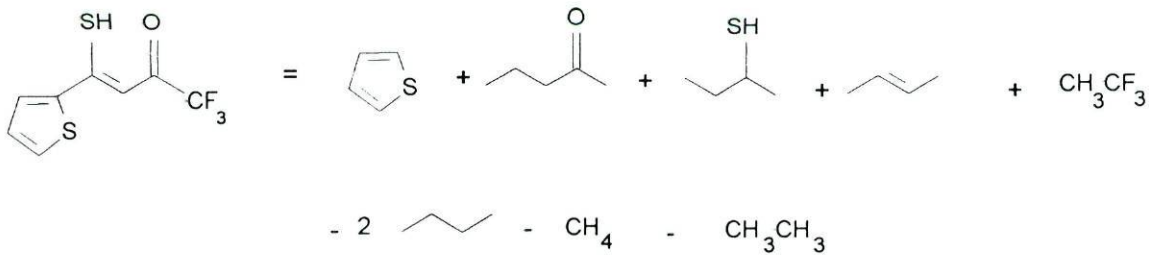
Monotiodibenzoilmetano;



Tenoiltrifluoroacetona;



Monotiotenoiltrifluoroacetona.



Para as duas β-dicetonas estudadas (dibenzoilmetano e tenoiltrifluoroacetona), é possivel calcular os valores de $\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$ para as respectivas formas cetónicas, com base em esquemas aditivos análogos: os resultados obtidos, neste intervalo de temperatura, mostram existir apenas uma pequena diferença, inferior a 0,05 $kJ \cdot mol^{-1}$, entre os valores estimados para as formas enólica e cetónica.

Na tabela 8.12 são apresentados os valores estimados para $\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$. Os resultados experimentais obtidos para cada um dos ligandos é apresentado nas tabelas 8.14, 8.15, 8.16 e 8.17.

Na tabela 8.17, estão resumidos os resultados de $\Delta^{g,\,T\,K}_{cr,\,298,15\,K} H^{o}_{m}$ e $\Delta^{g}_{cr} H^{o}_{m}$ (298,15 K), obtidos para os ligandos estudados.

Tabela 8.12 - Valores de $\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$, estimados para os diferentes ligandos, calculados a partir dos valores obtidos por interpolação gráfica apresentados na tabela 8.1.

Composto	$\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	
	T = 382 K	T = 408 K
Dibenzoilmetano	22,4 ± 1,0 [i]	-
Monotiodibenzoilmetano	-	31,4 ± 1,0 [i]
Tenoiltrifluoroacetona	19,4 ± 1,0 [i]	-
Monotiotenoiltrifluoroacetona	18,5 ± 1.0 [i]	-

[i] O erro estimado em 1,0 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Tabela 8.13 - Resultados dos ensaios para o dibenzoilmetano à temperatura de 382 K.

Exp.	m(composto) / mg	Δm(tubos) / mg	Área(brancos) / V·s	Área(total) / V·s	Área(corrigida) / V·s	$\Delta_{cr,298,15\,K}^{g,382\,K} H_m^o$ / kJ.mol^{-1}
1	5,050	- 0,436	1,210	- 162,444	- 163,654	131,906
2	5,043	- 0,296	1,724	- 165,204	- 166,928	134,731
3	4,717	- 1,806	- 3,818	- 162,063	- 158,245	136,550
4	5,612	- 0,153	2,248	-191,776	- 194,024	140,724
5	5,941	- 0,115	2,388	- 193,912	- 196,300	134,489

$$< \Delta_{cr,298,15\,K}^{g,382\,K} H_m^o > = (135,7 \pm 2,9) \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 8.14 - Resultados dos ensaios para a tenoiltrifluoroacetona, à temperatura de 382 K.

Exp.	m(composto) / mg	Δm(tubos) / mg	Área(brancos) / V·s	Área(total) / V·s	Área(corrigida) / V·s	$\Delta^{g,\ 382\ K}_{cr,\ 298,15\ K} H^{o}_{m}$ / kJ.mol^{-1}
1	5,128	0,012	2,854	- 129,769	- 132,623	104,292
2	6,049	0,020	2,883	- 151,072	- 153,955	102,634
3	4,963	0,111	3,217	- 126,277	- 129,494	105,217
4	5,155	- 0,023	2,726	- 127,249	- 129,975	101,675
5	6,245	- 0,010	2,773	- 159,192	- 161,965	104,585
6	5,687	- 0,034	2,685	- 141,856	- 144,541	102,492

$$< \Delta^{g,\ 382\ K}_{cr,\ 298,15\ K} H^{o}_{m} > = (103,5 \pm 1,1) \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 8.15 - Resultados dos ensaios para o monotiotenoiltrifluoroacetona, à temperatura de 382 K.

Exp.	m(composto) / mg	Δm(tubos) / mg	Área(brancos) / V·s	Área(total) / V·s	Área(corrigida) / V·s	$\Delta^{g,\ 382\ K}_{cr,\ 298,15\ K} H^{o}_{m}$ / kJ.mol^{-1}
1	5,955	0,085	3,122	- 156,335	- 159,457	115,785
2	6,122	0,465	4,517	- 150,806	- 155,323	109,707
3	5,255	- 0,017	2,748	- 135,486	- 138,234	113,745
4	5,085	- 0,190	2,113	- 134,688	- 136,801	116,329
5	5,128	0,197	3,533	- 129,465	- 132,998	112,147
6	5,290	- 0,029	2,704	- 139,204	- 141,908	115,996
7	4,601	0,599	5,008	- 117,089	- 122,098	114,748
8	5,353	- 0,034	2,685	- 143,257	- 145,942	117,889

$$< \Delta^{g,\ 382\ K}_{cr,\ 298,15\ K} H^{o}_{m} > = (114,5 \pm 1,8)\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Tabela 8.16 - Resultados dos ensaios para o monotiodibenzoilmetano, à temperatura de 408 K.

Exp.	m(composto) / mg	Δm(tubos) / mg	Área(brancos) / V·s	Área(total) / V·s	Área(corrigida) / V·s	$\Delta_{cr,\,298,15\,K}^{g,\,408\,K} H_m^o$ / kJ.mol^{-1}
1	4,648	- 0,645	1,203	- 165,592	- 166,795	157,89
2	4,627	0,156	6,013	- 156,524	- 162,537	154,56
3	3,985	-0,291	3,329	- 137,839	- 141,168	155,86
4	2,642	0,975	10,930	- 86,357	- 97,287	162,01
5	3,702	0,400	7,478	- 122,098	- 129,576	154,00

$$< \Delta_{cr,\,298,15\,K}^{g,\,408\,K} H_m^o > = (156,9 \pm 2,6) \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 8.17 - Valores dos resultados de $\Delta^{g,\,TK}_{cr,\,298,15\,K} H^{o}_{m}$ e $\Delta^{g}_{cr} H^{o}_{m}$ (298,15 K) para ligandos estudados.

Composto	T / K	$\Delta^{g,\,TK}_{cr,\,298,15\,K} H^{o}_{m}$ kJ·mol^{-1}	$\Delta^{g}_{cr} H^{o}_{m}$ (298,15 K) kJ·mol^{-1}
Dibenzoilmetano	382	135,7 ± 2,9	113,3 ± 4,8
Monotiodibenzoilmetano	408	156,9 ± 2,6	125,5 ± 4,9
Tenoiltrifluoroacetona	382	103,5 ± 1,1	85,0 ± 3,1
Monotiotenoiltrifluoroacetona	382	114,5 ± 1,8	95,1 ± 3,7

8.5 - ENTALPIAS MOLARES DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO DE ALGUNS COMPLEXOS METÁLICOS COM β-DICETONAS E MONOTIO-β-DICETONATOS.

Determinaram-se as entalpias molares de sublimação de três β-dicetonatos metálicos e de um monotio-β-dicetonato metálico. Em todas as experiências foi usado o sistema descrito no Capitulo 7.

Os valores $\Delta^{g}_{cr} H^{o}_{m}$ (298,15 K), foram calculados, pela expressão (8.1), a partir dos valores de $\Delta^{g,\,TK}_{cr,\,298,15\,K} H^{o}_{m}$, medidos experimentalmente e dos valores de $\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$, estimados com base nos publicados na literatura[8, 11]. A estimativa foi feita supondo aditiva a contribuição de grupos para o valor de $\{H^{T} - H^{298,15}(g)\}$, segundo a equação geral:

$$(H^{T\,K} - H^{298,15\,K})\,ML_2\,(g) = 2\,(H^{T\,K} - H^{298,15\,K})\,HL(g) + (H^{T\,K} - H^{298,15\,K})\,M\,(g) - 2\,(H^{T\,K} - H^{298,15\,K})\,H\,(g) \qquad (8.6)$$

em que o valor de $(H^{T\,K} - H^{298,15\,K})$ HL(g) foi estimado pelo método descrito em 8.3.

Na tabela 8.18 são apresentados, os valores calculados de $\{(H^{T\,K} - H^{298,15\,K})ML_2(g)\}$ obtidos para cada um dos complexos estudados.

Os resultados das determinações experimentais efectuadas para os complexos, $Ni(ttfaS)_2$, $Cu(ttfa)_2$, $Pb(ttfa)_2$ e $Cu(dbm)_2$, são apresentados respectivamente nas tabelas 8.19, 8.20, 8.21 e 8.22. Para os restantes complexos estudados neste trabalho, não foi possível efectuar a determinação experimental da entalpia molar de sublimação padrão por esta técnica devido à baixa volatilidade que os complexos apresentaram a temperaturas inferiores às respectivas temperaturas de decomposição.

Na tabela 8.23 estão resumidos os resultados obtidos para $\Delta^{g,\,T\,K}_{cr,\,298,15\,K} H^{o}_{m}$ e $\Delta^{g}_{cr} H^{o}_{m}$ (298,15 K) para os complexos estudados.

Tabela 8.18 - Valores de $\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$, estimada para os diferentes complexos metálicos, calculados a partir dos valores obtidos por interpolação gráfica apresentados na tabela 8.1.

Composto	$\{H^{T\,K} - H^{298,15\,K}(g)\}$ / kJ·mol^{-1}	
	T = 488 K	T = 563 K
$Ni(ttfaS)_2$	95,6 ± 2,9 [(i)]	-
$Cu(ttfa)_2$	85,6 ± 2,6 [(i)]	-
$Pb(ttfa)_2$	85,6 ± 2,6[(i)]	-
$Cu(dbm)_2$	-	183,8 + 5,5 [(i)]

[(i)] O erro atribuído à estimativa foi calculado por, ε = ± 3% do valor de $(H^{T\,K} - H^{298,15\,K})$.

Tabela 8.19 - Resultados dos ensaios para o $Ni(ttfaS)_2$, à temperatura de 488 K.

Exp.	m(composto) / mg	Δm(tubos) / mg	Área(brancos) / V·s	Área(total) / V·s	Área(corrigida) / V·s	$\Delta_{cr,298,15\,K}^{g,488\,K} H_m^o$ / kJ.mol^{-1}
1	1,568	- 0,066	8,119	- 35,179	- 43,298	260,157
2	2,790	0,075	9,595	- 67,573	- 77,168	260,581
3	2,455	0,205	10,956	- 55,870	- 66,826	256,452
4	2,250	0,315	12,108	- 48,755	- 60,863	254,847
5	2,935	0,065	9,491	- 69,035	- 78,525	252,065
6	3,224	0,464	13,668	- 73,721	- 87,389	255,371

$$< \Delta_{cr,298,15\,K}^{g,488\,K} H_m^o > = (256,6 \pm 2,7) \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 8.20 - Resultados dos ensaios para o $Cu(ttfa)_2$, à temperatura de 488 K.

Exp.	m(composto) / mg	Δm(tubos) / mg	Área(brancos) / V·s	Área(total) / V·s	Área(corrigida) / V·s	$\Delta^{g,\,488\,K}_{cr,\,298,15\,K} H^{o}_{m}$ / kJ.mol^{-1}
1	4,070	0,240	11,323	- 101,190	- 112,513	247,118
2	5,020	- 2,215	- 14,381	- 154,029	- 139,648	248,670
3	4,315	- 0,150	7,239	- 119,117	- 126,356	261,763
4	5,155	0,215	11,061	- 129,890	- 140,951	244,417
5	3,465	0,155	10,433	- 89,273	- 99,706	257,223
6	4,320	0,225	11,166	- 114,733	- 125,899	260,513

$< \Delta^{g,\,488\,K}_{cr,\,298,15\,K} H^{o}_{m} > =$ (253,3 ± 6,1) kJ·mol^{-1}

Tabela 8.21 - Resultados dos ensaios para o $Pb(ttfa)_2$, à temperatura de 488 K.

Exp.	m(composto) / mg	Δm(tubos) / mg	Área(brancos) / V·s	Área(total) / V·s	Área(corrigida) / V·s	$\Delta_{cr,298,15\,K}^{g,488\,K} H_m^o$ / kJ.mol^{-1}
1	4,780	- 0,020	8,601	- 97,267	- 105,868	254,210
2	5,710	- 0,045	8,339	- 118,445	- 126,784	254,850
3	3,945	- 0,260	6,088	- 76,823	- 82,911	241,223
4	4,040	- 0,615	2,371	- 80,400	- 82,771	235,154
5	4,620	- 0,305	5,617	- 97,906	- 103,522	257,186
6	4,400	- 0,330	5,355	- 85,759	- 91,114	237,678
7	4,485	0,005	8,862	- 87,930	- 96,792	247,704

$$< \Delta_{cr,298,15\,K}^{g,488\,K} H_m^o > = (246,9 \pm 6,7) \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 8.22 - Resultados dos ensaios para o $Cu(dbm)_2$, à temperatura de 563 K.

Exp.	m(composto) / mg	Δm(tubos) / mg	Área(brancos) / V·s	Área(total) / V·s	Área(corrigida) / V·s	$\Delta_{cr,298,15\,K}^{g,563\,K} H_m^o$ / kJ.mol^{-1}
1	5,250	0,381	20,236	- 217,827	- 238,063	410,529
2	5,654	0,978	29,161	- 232,946	- 262,107	419,695
3	4,478	0,165	17,007	- 189,866	- 206,872	418,244
4	3,733	0,691	24,870	- 144,333	- 169,204	410,359
5	3,797	0,774	26,111	- 150,480	- 176,591	421,056
6	3,897	- 0,888	1,264	- 173,991	- 175,255	407,147

$$< \Delta_{cr,298,15\,K}^{g,563\,K} H_m^o > = (414,5 \pm 4,8) \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Tabela 8.23 - Valores de resultados obtidos $\Delta^{g,TK}_{cr,298,15\,K}H^{o}_{m}$ e $\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}(298,15\,K)$ para cada um dos diferentes complexos metálicos estudados.

Composto	T / K	$\Delta^{g,TK}_{cr,298,15K}H^{o}_{m}$	$\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m\,(298,15\,K)}$
		kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}
Ni(ttfaS)$_2$	488	258,6 ± 2,7	161,0 ± 5,1
Cu(ttfa)$_2$	488	253,3 ± 6,1	167,9 ± 7,4
Pb(ttfa)$_2$	488	246,9 ± 6,7	161,5 ± 7,9
Cu(dbm)$_2$	563	414,5 ± 4,8	230,7 ± 8,2

8.6 - ENTALPIA DE "DESIDRATAÇÃO" DO DIAQUABIS(TENOILTRIFLUOROACETONATO) DE ZINCO(II).

Existem na literatura[13] alguns estudos efectuados sobre a sublimação de β-dicetonatos metálicos dihidratados, nos quais se considera que a reacção que ocorre no microcalorímetro, é, simultaneamente, uma processo de sublimação e uma reacção de desidratação do complexo. Isso é fundamentado no facto de os diaquacomplexos serem pouco estáveis no estado gasoso, a elevadas temperaturas e baixas pressões, e pelo facto dos resultados obtidos na sublimação dos complexos conduzirem a valores considerados muito elevados para um processo simples de sublimação. Ribeiro da Silva e Ferrão[13] mostraram ainda que: para os complexos do tipo M(hfac)$_2$.(H$_2$O)$_2$, a estimativa da pressão de vapor para um processo simples de sublimação conduz a pressões de vapor muito baixas (1x10^{-23} a 3x10^{-18} Pa), o que não era compativel com as medições experimentais efectuadas; por outro lado, considerando, simultaneamente, uma processo de sublimação

e uma reacção de desidratação do complexo, estes autores, estimaram uma pressão total da ordem de 3 a 4 Pa, o que é plausível com o facto de ser possível sublimar o complexo.

No presente estudo verificou-se que os resultados obtidos calorimetricamente conduziriam a um valor muito elevado para a entalpia de sublimação do complexo, caso não fosse considerada a reacção de desidratação. Assim, e de acordo com o fundamentado por Ribeiro da Silva e Ferrão[13], considerou-se que a variação de entalpia medida experimentalmente é atribuída à variação de entalpia relativa ao processo descrito pela equação:

$$Zn(ttfa)_2(H_2O)_2\ (cr,\ 298{,}15\ K) \xrightarrow{\Delta^{g,\ 488\ K}_{cr,\ 298{,}15\ K} H^{\circ}_{m}} Zn(ttfa)_2\ (g,\ 488\ K) + 2\ H_2O\ (g,\ 488\ K)$$

O valor de $\Delta_{Diss} H^{\circ}_{m}$ (298,15 K), variação de entalpia da reacção de sublimação e desidratação do complexo a 298,15 K, pode ser calculado (equação 8.7) com base no valor experimental da variação de entalpia $\Delta^{g,\ 488\ K}_{cr,\ 298{,}15\ K} H^{\circ}_{m}$.

$$\Delta_{Diss} H^{\circ}_{m}(298{,}15\ K) = \Delta^{g,\ 488\ K}_{cr,\ 298{,}15\ K} H^{\circ}_{m} - \{(H^{488} - H^{298{,}15})\ Zn(ttfa)_2,\ g\} - 2\ \{(H^{488} - H^{298{,}15})\ H_2O,\ g\} \qquad (8.7)$$

Os valor de $\{H^{488\ K} - H^{298{,}15\ K},\ (g)\}$ para o $Zn(ttfa)_2(g)$ foi estimado com base em valores publicados na literatura[8, 11], com anteriormente descrito.

Os resultados experimentais obtidos para o complexo estudado, $Zn(ttfa)_2(H_2O)_2$ são apresentados na tabela 8.24. Na tabela 8.25, é apresentado um resumo dos resultados finais obtidos.

Tabela 8.24 - Resultados dos ensaios para o $Zn(ttfa)_2 (H_2O)_2$, à temperatura de 488 K.

Exp.	m(composto) / mg	Δm(tubos) / mg	Área(brancos) / V·s	Área(total) / V·s	Área(corrigida) / V·s	$\Delta^{g,\,488\,K}_{cr,\,298,15\,K} H^{o}_{m}$ / kJ.mol^{-1}
1	7,310	0,190	10,799	- 276,941	- 287,741	378,205
2	6,250	- 0,515	3,418	- 229,691	- 233,109	358,363
3	6,179	0,204	10,946	- 229,433	- 240,379	373,785
4	5,155	0,995	19,228	- 186,171	- 205,399	382,837
5	5,610	- 0,400	4,622	- 204,692	- 209,314	358,492
6	5,860	- 0,515	3,418	- 223,263	- 226,681	371,674

$< \Delta^{g,\,488\,K}_{cr,\,298,15\,K} H^{o}_{m} > =$ (370,6 ± 7,7) kJ·mol^{-1}

Tabela 8.25 - Resumo de resultados obtidos para o $Zn(ttfa)_2(H_2O)_2$

Parâmetro	Valores em $kJ \cdot mol^{-1}$
$\{(H^{488\,K} - H^{298,15\,K})\ Zn(ttfa)_2,\ g\}$	85,6 ± 2,6 [(i)]
$\{(H^{488\,K} - H^{298,15\,K})\ H_2O,\ g\}$	6,51 ± 0, 05
$\Delta_{cr.\ 298,15\,K}^{g.\ 488\,K} H_m^\circ$	370,6 ± 7,7
$\Delta_{Diss} H_{m\ (298,15\,K)}^\circ$	272,2 ± 8,1

[(i)] O erro atribuído à estimativa foi calculado por, ε = ± 3% do valor de $(H^{T\,K} - H^{298,15\,K})$.

BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 8)

1 - F. A. Adedeji, D. L. S. Brown, J. A. Connor, M. L. leung, M. I. Paz-Andrade e H. A. Skiner*J. Organometal. Chem.*, **97**, 221 (1975).

2 - M. L. C. C. H. Ferrão, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1982).

3 - M. D. M. C. Ribeiro da Silva, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências do Porto, Universidade do Porto (1985).

4 - A. M. M. V. Reis, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências do Porto, Universidade do Porto (1986).

5 - M. A. R. Matos, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências do Porto, Universidade do Porto (1989).

6 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte e J. Huinink, *J. Chem. Thermodynamics*, **27**, 175 (1995).

7 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 1219 (1992).

8 - D. R. Stull, E. F. Westrum Jr., G. C. Sinke, *"The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds"*, Wiley, New York (1966).

9 - Programa "*Microcal Origin*" Versão 2.93, Microcal Software, Northampton, USA, (1993).

10 - C. G. Kruif, T. Kuipers, J. C. Miltenburg, R. C. F. Schaake e GF. Stevens, *J. Chem. Thermodynamics*, **13**, 1081 (1981).

11 - JANAF Thermochemical Tables, Thrid Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Supplement nº1, **14** (1985).

12 - S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O´Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw e r. Walsh, *Chem. Reviews*, **69**, 279 (1969).

13 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. L. C. C. H. Ferrão, *Thermoch. Acta*, **139**, 33 (1989).

CAPÍTULO 9

DISCUSSÃO DE RESULTADOS, CONCLUSÕES

9.1 - CONSIDERAÇÕES PRÉVIAS

O trabalho realizado no âmbito desta dissertação, desenvolvido essencialmente na temática da termoquímica de β-dicetonas, monotio-β-dicetonas e respectivos complexos metálicos de níquel(II), cobre(II), zinco(II), cádmio(II) e chumbo(II), esteve, desde o início, condicionado pela possibilidade de se conseguirem isolar as monotio-β-dicetonas com um grau de pureza adequado ao seu estudo termoquímico. Idealmente, o derivado monotiolado da acetilacetona, monotiopentano-2,4-diona (HacacS), seria o composto mais indicado para este tipo de estudo, uma vez que a acetilacetona é a β-dicetona mais simples e mais estudada. Infelizmente a monotiopentano-2,4-diona (HacacS) é muito instável, o que dificulta ou mesmo impossibilita o seu estudo termoquímico [1, 2]. O estudo termoquímico de ditio-β-dicetonas, que constituiria o seguimento lógico dos estudos até agora efectuados, parece ainda mais difícil, devido à aparente impossibilidade de isolar os ligandos com um grau de pureza adequado [1, 2].

9.2 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE β-DICETONAS E MONOTIO--β-DICETONAS EM FASE GASOSA.

Os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, para a tenoiltrifluoroacetona (Httfa), monotiodibenzoilmetano (Hdbm) e monotio-tenoiltrifluoroacetona (HttfaS), foram derivados das respectivas energias de combustão determinadas, por calorimetria de combustão em bomba rotativa. É de salientar o facto de não existirem na literatura quaisquer valores de energias de combustão para compostos contendo simultaneamente flúor e enxofre.

Tendo em vista o cálculo das entalpias molares de formação padrão dos referidos ligandos no estado gasoso, determinaram-se as respectivas entalpias molares de sublimação padrão por microcalorimetria Calvet. Determinou-se ainda o valor da entalpia molar de sublimação padrão para o dibenzoilmetano, Hdbm. Este valor e o relativo à

sublimação da tenoiltrifluoroacetona estão em perfeito acordo com os valores publicados por Ribeiro da Silva e Monte[3] pelo método de efusão de Knudsen, como se pode ver na tabela 9.1. Nesta tabela encontram-se registados os valores obtidos neste trabalho e os existentes na literatura para os diferentes parâmetros termoquímicos dos ligandos em estudo, e para o monotiodipivaloilmetano.

Tabela 9.1 - Valores de $\Delta_f H_m^\circ$ (cr), $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ e $\Delta_f H_m^\circ$ (g), para os ligandos estudados, e para o monotiodipivaloilmetano, a 298,15 K.

Composto	$\Delta_f H_m^\circ$ (cr)	$\Delta_{cr}^g H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$ (g)
	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}
Dibenzoilmetano (Hdbm)	- 224,2 + 1,8 [a]	113,3 ± 4,8 115,7 ± 0,9 [b]	- 110,9 ± 5,2 - 108,5 ± 2,2
Monotiodibenzoilmetano (HdbmS)	- 6,4 ± 2,7	124,6 ± 4,9	+118,2 ± 5,6
Tenoiltrifluoroacetona (Httfa)	- 948,6 ± 4,1	85,0 ± 3,1 86,18 ± 0,64 [b]	- 863,6 ± 5,1 - 862,4 ± 4,2
Monotiotenoiltrifluoroacetona (HttfaS)	- 725,4 ± 3,9	95,1 ± 3,7	- 630,3 ± 5,4
Monotiodipivaloilmetano (HdpmS)	[- 363 ± 12]	64,4 ± 0,4 [c]	[- 299 ± 11] [d]

(a) = Ref. 4; (b) = Ref. 3 ; (c) = Ref. 5 ; (d) = Estimado com base na equação 9.5

Os valores apresentados referem-se à forma enólica, já que, de acordo com os dados existentes na literatura[6-8], estes compostos se encontram essencialmente (>99,9%) na forma enólica (β-dicetonas) e tioenólica (monotio-β-dicetonas), tanto no estado cristalino como no estado gasoso.

Na tabela 9.2, apresenta-se para algumas β-dicetonas uma compilação dos valores existentes na literatura para as respectivas entalpias molares de formação padrão nos estados condensado e gasoso, relativas quer à mistura real e quer à forma enólica, bem

como para as entalpias molares de sublimação ou vaporização padrão relativas à mistura real. Estes valores foram calculados para cada β-dicetona a partir dos respectivos parâmetros termoquímicos obtidos experimentalmente para as misturas reais (ceto+enol), e com base nas fracções das formas ceto e enol em equilibrio nas misturas reais, nas fases condensada e gasosa; estimou- -se que os valores das entalpias de enolização de cada uma das β-dicetonas, nas fase gasosa e condensada seriam os da acetilacetona, respectivamente, (-10,0 ± 0,8)[9] kJ·mol^{-1} e de (-11,3 ± 0,4)[10] kJ·mol^{-1}, únicos valores experimentais de entalpia de enolização de β-dicetonas existentes na literatura. Assim, a partir do ciclo termoquímico:

$$\Delta^{g}_{cr/l} H^{\circ}_{m}\,(exp.)$$

$$(\ H\beta\text{-dic, cr/l, ceto + enol}\ ) \longrightarrow (\ H\beta\text{-dic, g, ceto + enol})\qquad (9.1)$$

$$\Delta_{enol} H^{\circ}_{m}\,(cr/l) \qquad\qquad \Delta_{enol} H^{\circ}_{m}\,(g)$$

$$\Delta^{g}_{cr/l} H^{\circ}_{m}\,(enol)$$

$$(\ H\beta\text{-dic, cr/l, enol}) \longrightarrow (\ H\beta\text{-dic, g, enol})\qquad (9.2)$$

calcularam-se os valores das entalpias molares de formação padrão da β-dicetona na forma enólica quer na fase condensada $\Delta_f H^{\circ}_m$ (cr/l, enol), quer na fase gasosa $\Delta_f H^{\circ}_m$ (g, enol), através das expressões,

$$\Delta_f H^{\circ}_m\,(cr/l, enol) = \Delta_f H^{\circ}_m\,(cr/l, ceto + enol) + (-11,3 \pm 0,4) \cdot [\ (1 - X_{enol}\,(cr/l)\ ]\qquad (9.3)$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m\,(g, enol) = \Delta_f H^{\circ}_m\,(g, ceto + enol) + (-10,0 \pm 0,8) \cdot [\ (1 - X_{enol}\,(g)\ ]\qquad (9.4)$$

em que, $X_{enol}(cr/l)$ e $X_{enol}(g)$ são as fracções de forma enólica em equilibrio, respectivamente, na fase condensada e na fase gasosa para a β-dicetona pura.

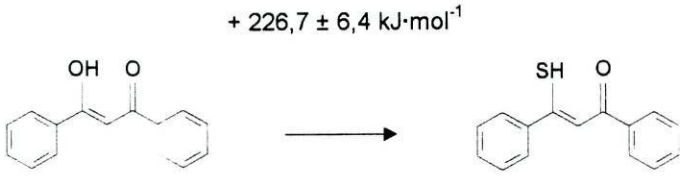
Tabela 9.2 - Valores de $\Delta_f H_m^\circ$ (cr/l), $\Delta_{cr/l}^g H_m^\circ$ e $\Delta_f H_m^\circ$ (g), para algumas β-dicetonas.

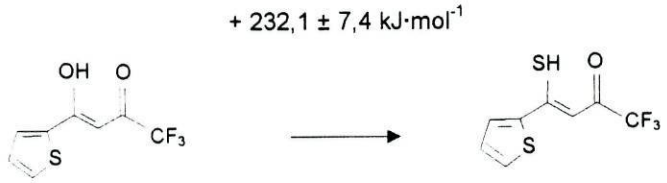
β-dicetona		Fracção (%) Forma enólica a 298,15 K		$\Delta_f H_m^\circ$ (cr/l, ceto + enol)	$\Delta_f H_m^\circ$ (cr/l, enol)	$\Delta_{cr,l}^g H_m^\circ$ (exp.)	$\Delta_f H_m^\circ$ (g, ceto + enol)	$\Delta_f H_m^\circ$ (enol, g)
Abreviatura	Formula	(cr / l)	(g)	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}
Hacac (l)	$CH_3COCH{=}C(OH)CH_3$	81,4 (m)	93,3 (i)	- 425,5 ± 1,0 (a)	- 427,6 ± 1,0	41,8 ± 0,2 (b)	- 383,7 ± 1,3	- 384,4 ± 1,3
Hpiprm (l)	$(CH_3)_3CCOCH{=}C(OH)CH_2CH_3$	93,4 (n)	100	- 527,1 ± 2,2 (c)	- 527,8 ± 2,3	56,9 ± 0,2 (d)	- 470,2 ± 2,3	- 470,2 ± 2,3
Hdibm (l)	$(CH_3)_2CHCOCH{=}C(OH)CH(CH_3)_2$	95,8 (n)	100	- 526,8 ± 2,0 (c)	- 527,3 ± 2,1	56,1 ± 0,2 (d)	- 470,7 ± 2,1	- 470,7 ± 2,1
Hibpm (l)	$(CH_3)_3CCOCH{=}C(OH)CH(CH_3)_2$	96,0 (o)	100	- 568,1 ± 2,0 (c)	- 568,6 ± 2,0	57,7 ± 0,2 (d)	- 510,4 + 2,1	- 510,4 + 2,1
Hdpm (l)	$(CH_3)_3CCH_3COCH{=}C(OH)C(CH_3)_3$	98,0 (n)	100	- 587,7 ± 3,8 (c)	- 587,9 ± 3,8	59,5 ± 0,2 (d)	- 528,2 ± 3,9	- 528,2 ± 3,9
HMeacac (l)	$CH_3COC(CH_3){=}C(OH)CH_3$	30,0 (p)	[50] (e)	- 437,0 ± 1,9 (e)	- 444,9 ± 2,0	[48,5 ± 5,0] (e)	- 388,5 ± 5,3	- 393,5 ± 5,3
Hbzac (cr)	$CH_3COCH{=}C(OH)C_6H_5$	100	100	- 335,1 ± 2,8 (c)	- 335,1 ± 2,8	91,01 ± 0,63 (f)	- 244,1 ± 2,9	- 244,1 ± 2,9
Htfac (l)	$CF_3COCH{=}C(OH)CH_3$	97,0 (p)	100	- 1034,4 ± 2,3 (h)	- 1034,7 ± 2,3	37,2 ± 0,2 (d)	- 997,2 ± 3,4	- 997,2 ± 3,4
Hbztfac (cr)	$CF_3COCH{=}C(OH)\ C_6H_5$	100	100	- 952,7 ± 4,1 (h)	- 952,7 ± 4,1	87,09 ± 0,89 (f)	- 865,6 ± 4,2	- 865,6 ± 4,2
Hhfac (l)	$CF_3COCH{=}C(OH)CF_3$	100	100	- 1623,3 ± 5,0 (h)	- 1623,3 ± 5,0	30,6 ± 0,1 (d)	- 1592,7 ± 5,0	- 1592,7 ± 5,0
Htfdmh (l)	$CF_3COCH{=}C(OH)C(CH_3)_3$	100	100	- 1118,0 ± 2,6 (l)	- 1118,0 ± 2,6	47,1 ± 1,5 (l)	- 1070,9 ± 3,0	- 1070,9 ± 3,0

Entre parêntises [....], valores estimados. É de referir que para além da acetilacetona os valores apresentados para os parâmetros termoquímicos, na forma enólica pura são valores estimados já que são dependentes da estimativa efectuada para a entalpia de enolização na fase condensada ou gasosa para cada uma das β-dicetonas.

(a) = Ref. 11; (b) = Ref. 12 ; (c) = Ref. 13; (d) = Ref. 14; (e) = Ref. 15; (f) = Ref. 3 ; (h) = Ref. 15; (i) = Ref. 16; (l) = Ref. 17; (m) = Ref. 10; (n) = Ref. 9 ; (o) = Ref. 18; (p) = Ref. 19.

Analisando comparativamente os valores de $\Delta_f H_m^\circ(g)$ do dibenzoilmetano (Hdbm) e da tenoiltrifluoroacetona (Httfa) e das correspondentes monotio-β-dicetonas (ver tabela 9.1):



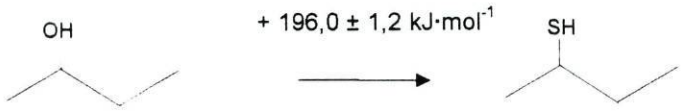


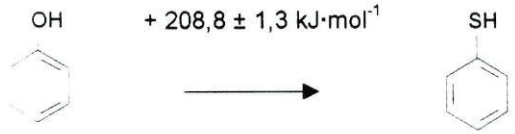
verifica-se que a substituição do grupo (-OH) pelo grupo (-SH) se traduz numa variação entálpica idêntica em ambos os casos. Admitindo que este incremento entálpico se verificará entre outras β-dicetonas e as correspondentes monotio-β-dicetonas e, considerando o valor médio dos dois casos estudados nesta dissertação 229,4 ± 9,8 kJ·mol^{-1}, então pode estimar-se o valor de $\Delta_f H_m^\circ$ de uma dada monotio-β-dicetona a partir de idêntico parâmetro para a correspondente β-dicetona, usando a seguinte relação:

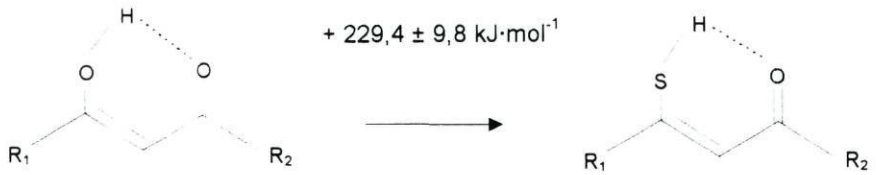
$$\Delta_f H_m^\circ \text{ (monotio-β-dicetona, g)} = \Delta_f H_m^\circ \text{ (β-dicetona, g)} + 229{,}4 \text{ (± 9,8) kJ·mol}^{-1} \qquad (9.5)$$

É de salientar que estudos recentes em diferentes classes de compostos, nomeadamente em quinonas[20], fenois[21], quinolinas[22], hidroxiquinolinas[21], piridinas[23], têm vindo a apontar para a validade da transferibilidade e aditividade de incrementos entálpicos relativos a átomos ou grupos de átomos em compostos com afinidades estruturais como é o caso das β-dicetonas e monotio-β-dicetonas. Por outro lado verifica-se que o incremento na entalpia

molar de formação padrão, no estado gasoso, para os casos do 2-butanotiol relativamente ao 2-butanol e do fenol relativamente ao tiofenol são da mesma ordem de grandeza embora inferiores, ao incremento obtido da β-dicetona relativamente à monotio-β-dicetona.





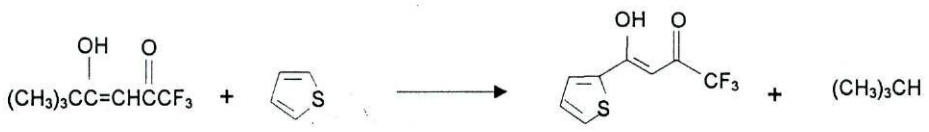


Usando os valores da literatura[24, 25] para a entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, a 298,15 K, $\{\Delta_f H^\circ_m(g)\}$ dos diferentes compostos seguidamente apresentados:

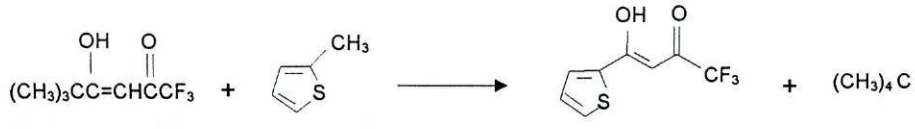
tiofeno (C_4H_4S)	+ 114,9 ± 1,0 kJ·mol^{-1} ;	benzeno (C_6H_6)	+ 82,6 ± 0,7 kJ·mol^{-1} ;
2-metiltiofeno (C_5H_6S)	+ 83,5 ± 0,9 kJ·mol^{-1} ;	tolueno (C_7H_8)	+ 50,4 ± 0,6 kJ·mol^{-1} ;
i-butano (C_4H_{10})	- 134,2 ± 0,7 kJ·mol^{-1} ;	neopentano (C_5H_{12})	- 168,1 ± 0,8 kJ·mol^{-1} ;

e os resultados obtidos neste trabalho, podem calcular-se as variações de entalpia molar padrão, associadas a reacções em que há conservação do número e tipo de ligações, mas em que a deslocalização electrónica varia. Assim, para as reacções seguidamente

apresentadas obtêm-se o valor de $\Delta_r H^\circ_m(g)$ = (- 42 ± 8) kJ·mol^{-1} (média dos valores para as duas reacções):



$\Delta_r H^\circ_m$ (g) = - 40,6 ± 5,9 kJ·mol^{-1}



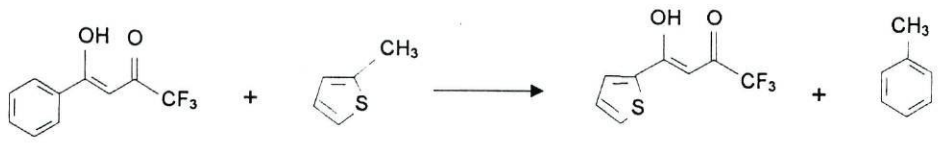
$\Delta_r H^\circ_m$ (g) = - 43,1 ± 5,9 kJ·mol^{-1}

o que, atendendo ao facto de a reacção seguinte:

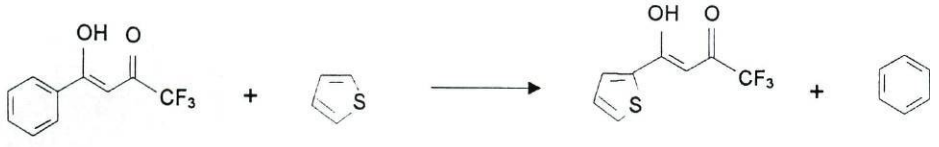


$\Delta_r H^\circ_m$ (g) = + 2,5 ± 1,2 kJ·mol^{-1}

ser praticamente atérmica, parece indicar que a inserção do grupo tenoilo na β-dicetona conduz a uma estabilização de 42 ± 8 kJ·mol^{-1} dos produtos relativamente ao reagentes nas duas primeiras reacções apresentadas. Da mesma forma, considerando as reacções isodésmicas seguintes:



$$\Delta_r H_m^\circ (g) = -30,0 \pm 6,6 \text{ kJ·mol}^{-1}$$



$$\Delta_r H_m^\circ (g) = -29,2 \pm 6,6 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

temos uma estabilização entálpica de 30 ± 9 kJ·mol^{-1} decorrente de uma deslocalização de densidade electrónica mais extensa dos produtos relativamente ao reagentes, uma vez que a seguinte reacção é também praticamente, atérmica,



$$\Delta_r H_m^\circ (g) = -0,8 \pm 1,4 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

o que indica que nas β-dicetonas o grupo tenoilo será mais efectivo na deslocalização de densidade electrónica do que o grupo fenilo.

9.3 - ENTALPIAS MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO DE β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS METÁLICOS.

Foram determinados, por calorimetria de solução-reacção, os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, dos complexos metálicos de Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II), com o dibenzoilmetano, monotiodibenzoilmetano, tenoiltrifluoroacetona e monotiotenoiltrifluoroacetona. Determinaram-se ainda, por microcalorimetria Calvet, as entalpias de sublimação padrão, a 298,15 K, para os complexos, bis(monotiotenoiltrifluoroacetonato) de níquel(II), $Ni(ttfaS)_2$, bis(tenoiltrifluoro-acetononato) de cobre(II), $Cu(ttfa)_2$, bis(dibenzoilmetanoato) de cobre(II), $Cu(dbm)_2$, bis(tenoiltrifluoroacetonato) de chumbo(II), $Pb(ttfa)_2$. Dada a baixa volatilidade que os restantes complexos apresentaram a temperaturas inferiores às respectivas temperaturas de decomposição, não foi possível a determinação experimental das entalpias de sublimação por microcalorimetria, pelo que se procedeu a estimativas desses valores, com base nas seguintes hipóteses:

a) - às entalpias de sublimação dos monotio-β-dicetonatos atribuiram-se valores 10 $kJ \cdot mol^{-1}$ mais elevados do que os relativos aos β-dicetonatos análogos. Este critério deriva de as monotio-β-dicetonas apresentarem entalpias de sublimação 10 $kJ \cdot mol^{-1}$ mais elevadas do que as correspondentes às β-dicetonas análogas;

b) - a entalpia de sublimação dos diferentes complexos, com um mesmo ligando é independente do metal, no caso dos metais em estudo {Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II)}. Esta hipótese é fundamentada no facto de existirem na literatura[26-28] alguns resultados que indicam não existir uma diferença significativa entre as entalpias de sublimação de complexos metálicos com um mesmo ligando, para estes metais.

Às estimativas assim efectuadas para as entalpias molares de sublimação destes complexos metálicos atribuíu-se uma incerteza de ± 15 $kJ \cdot mol^{-1}$, a qual se justifica pelas hipóteses formuladas. Na tabela 9.3 são apresentados os valores medidos

experimentalmente e os estimados para a entalpia molar de sublimação dos diferentes complexos.

Tabela 9.3 - Entalpias molares de sublimação padrão, a 298,15 K, $\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{\circ}$, para os diferentes complexos .

Ligando	$\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{\circ}$ / kJ·mol^{-1}				
	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)
Hdbm	[231 ± 15]	230,7 ± 8,2	[231 ± 15]	[231 ± 15]	[231 ± 15]
Httfa	[165 ± 15]	167,9 ± 7,4	[165 ± 15]	[165 ± 15]	161,5 ± 7,9
HdbmS	[241 ±15]	[241 ± 15]	[241 ± 15]	[241 ± 15]	[241 ± 15]
HttfaS	161,0 ± 5,1	[177 ± 15]	[175 ± 15]	[175 ± 15]	[175 ± 15]

Nota : Entre parêntesis rectos [...], indicam-se os valores estimados

9.3.1 - β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS DE NÍQUEL(II).

São conhecidas as entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino e no estado gasoso, a 298,15 K, de alguns β-dicetonatos de níquel(II), nomeadamente, para os compostos seguintes: diaquabis(hexafluoroacetilacetonato) de níquel(II), $Ni(hfac)_2(H_2O)_2$; bis(dipivaloilmetanoato) de níquel(II), $Ni(dpm)_2$; bis(acetilacetonato) de níquel(II), $Ni(acac)_2$; bis(benzoilacetonato) de níquel(II), $Ni(bzac)_2$. Estes dois últimos complexos existem sob a forma de trímeros, $\{Ni(acac)_2\}_3$ e $\{Ni(bzac)_2\}_3$, no estado cristalino. Ribeiro da Silva e Ferrão[29], determinaram, por microcalorimetria Calvet, a entalpia correspondente ao

processo de dissociação, para o diaquacomplexo de níquel(II), com a hexafluoracetilacetona, representado por:

$$\{Ni(hfac)_2(H_2O)_2\}\,(cr) \xrightarrow{\Delta_{diss}H^\circ_m} Ni(hfac)_2\,(g) + 2H_2O(g) \qquad (9.6)$$

Com base no valor obtido[31], $\Delta_{diss}H^\circ_m$ = + 251 ± 3 kJ·mol^{-1} e na estimativa para a entalpia molar de sublimação padrão, a 298,15 K, do complexo desidratado, Ni(hfac)$_2$, $\Delta^g_{cr}H^\circ_m$ = 110 ± 10 kJ·mol^{-1} [Estimado com base em idêntico parâmetro para o respectivo β-dicetonato de cobre(II)], pode efectuar-se o cálculo da entalpia de desidratação, $\Delta_{des}H^\circ_m$, correspondente ao seguinte processo:

$$\{Ni(hfac)_2(H_2O)_2\}\,(cr) \xrightarrow{\Delta_{des}H^\circ_m} Ni(hfac)_2\,(cr) + 2H_2O(g) \qquad (9.7)$$

$$\Delta_{des}H^\circ_m\{Ni(hfac)_2(H_2O)_2\} = \Delta_{diss}H^\circ_m - \Delta^g_{cr}H^\circ_m\{Ni(hfac)_2\} = + 141 \pm 11\ kJ\cdot mol^{-1}$$

O valor calculado para a entalpia de desidratação neste complexo, $\Delta_{des}H^\circ_m\{Ni(hfac)_2(H_2O)_2\}$, está, dentro dos erros experimentais associados, de acordo com valores recentemente publicados por Ribeiro da Silva e colaboradores[26], para o bis(8-hidroxiquinolinato) de níquel(II) dihidratado e para o cloreto de níquel(II) dihidratado[30], respectivamente, 128,0 ± 7,1 e 127,7 ± 3,6 kJ·mol^{-1}.

As entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, para os complexos de níquel(II) com tenoiltrifluoroacetona, Ni(ttfa)$_2$, e dibenzoilmetano, Ni(dbm)$_2$, foram calculadas a partir das entalpias molares de formação, no estado cristalino, dos respectivos diaquacomplexos metálicos, Ni(ttfa)$_2$(H$_2$O)$_2$, Ni(dbm)$_2$(H$_2$O)$_2$ e com base na estimativa do valor de entalpia de desidratação, de 141 ± 10 kJ·mol^{-1}, para os dois complexos [o valor da entalpia de desidratação, calculada para o caso de Ni(hfac)$_2$(H$_2$O)$_2$].

Em 1976, Irving e Lockyer[31] publicaram o estudo termoquímico do complexo de Ni(II) com o monotiodipivaloilmetano, $Ni(dpmS)_2$, no estado cristalino. Os resultados experimentais foram apresentados sob a forma de ($\Delta_f H_m^\circ$ {$Ni(dpmS)_2$, g} - 2 $\Delta_f H_m^\circ$ {HdpmS, g}) = -91,9 $kJ \cdot mol^{-1}$ e, uma vez que a entalpia molar de formação padrão do monotiodipivaloilmetano, $(CH_3)_3CCOCH=C(SH)C(CH_3)_3$, não era conhecida, nesta dissertação, com base na equação 9.5, estimou-se a entalpia molar de formação padrão do monotiodipivaloilmetano, como $\Delta_f H_m^\circ$ (HdpmS, g) = - 299 ± 11 $kJ \cdot mol^{-1}$ (Tabela 9.1), donde é possível calcular, $\Delta_f H_m^\circ$ {$Ni(dpmS)_2$, g} = - 690 ± 22 $kJ \cdot mol^{-1}$ (Tabela 9.4).

Na tabela 9.4 apresentam-se, conjuntamente, os resultados obtidos neste trabalho e os existentes na literatura, para as entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino e no estado gasoso, a 298,15 K, dos complexos de Ni(II) com β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos.

As figuras 9.1 e 9.2 apresentam, respectivamente, para os estados condensado e gasoso, a variação entre as entalpias molares de formação padrão dos complexos de Ni(II) e as entalpias de formação padrão dos respectivos ligandos. Em ambos os casos, obtém-se uma boa correlação linear. Aos β-dicetonatos de níquel(II) foram ajustadas, por mínimos quadrados, as seguintes funções:

F1 $$\Delta_f H_m^\circ (NiL_2, cr) = f\{\Delta_f H_m^\circ (HL, cr/l)\} \quad (9.8)$$

F2 $$\Delta_f H_m^\circ (NiL_2, g) = f\{\Delta_f H_m^\circ (HL, g, enol)\} \quad (9.9)$$

Para a função F1 (estado condensado), obteve-se um coeficiente angular de 2,049 ± 0,037, com um coeficiente de correlação de 0,99934. O coeficiente angular obtido é o previsto a partir da equação (1.27), mesmo atendendo às aproximações efectuadas. Para a função F2 (estado gasoso), obteve-se um coeficiente angular de 2,020 ± 0,020, com um coeficiente de correlação de 0,99980. O coeficiente angular obtido é também o sugerido a partir da equação (1.25).

Tabela 9.4 - Valores de $\Delta_f H_m^\circ(cr)$, $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ e $\Delta_f H_m^\circ(g)$, para os complexos de Ni(II) com β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos, a 298,15 K.

Complexo	$\Delta_f H_m^\circ(cr)$	$\Delta_{cr}^g H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ(g)$,
	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}
$\{Ni(acac)_2\}_3$	- 2582,9 ± 6,2 [a]	-	-
$Ni(acac)_2$	- 861,0 ± 2,1 [g]	+ 117 ± 8 [h]	- 744 ± 11
$Ni(dpm)_2$	- 1176,7 ± 7,8 [a]	+ 145 ± 10 [h]	- 1032 ± 13
$\{(Ni(bzac)_2\}_3$	- 1895,3 ± 17,5 [c]	-	-
$Ni(bzac)_2$	- 631,8 ± 6,2 [c]	[+ 160 ± 10] #	- 471 ± 15
$Ni(hfac)_2(H_2O)_2$	- 3901,0 ± 8,6 [d]	-	-
$Ni(hfac)_2$	- 3276 ± 15 [d]	[+ 110 ± 10] #	- 3166,4 ± 9,1 [d]
$Ni(dbm)_2(H_2O)_2$	- 993,2 ± 3,8	-	-
$Ni(dbm)_2$	- 369 ± 11	[+ 231 ± 15] ##	- 138 ± 19
$Ni(ttfa)_2(H_2O)_2$	- 2452,0 ± 8.4	-	-
$Ni(ttfa)_2$	- 1827 ± 13	[+ 165 ± 15] ##	- 1662 ± 20
$Ni(dbmS)_2$	- 42,0 ± 5,9	[+ 241 ± 15] ##	+ 199 ± 16
$Ni(ttfaS)_2$	- 1473,5 ± 8,2	+ 161,0 ± 5,1	- 1312,5 ± 9,6
$Ni(dpmS)_2$	- 808 ± 24 [e]	+ 117 ± 8 [f]	- 690 ± 22 [e]

(a) Recalculado com base nos resultados apresentados na Ref. 32; (b) = Ref. 33; (c) = Ref. 34; (d)= Recalculado com base nos resultados experimentais apresentados na referência 29 e nos novos valores das entalpias molares de formação padrão das β-dicetonas fluoradas (Ref. 15); (e) = Recalculado a partir da Ref. 31; (f) = Ref. 31; (g) = Ref. 35; (h) = Ref. 32.

Entre parêntesis rectos [...], valores estimados.

- Estimado com base em idêntico parâmetro para os respectivos β-dicetonatos de cobre(II).

- Estimado (tabela 9.3 desta dissertação).

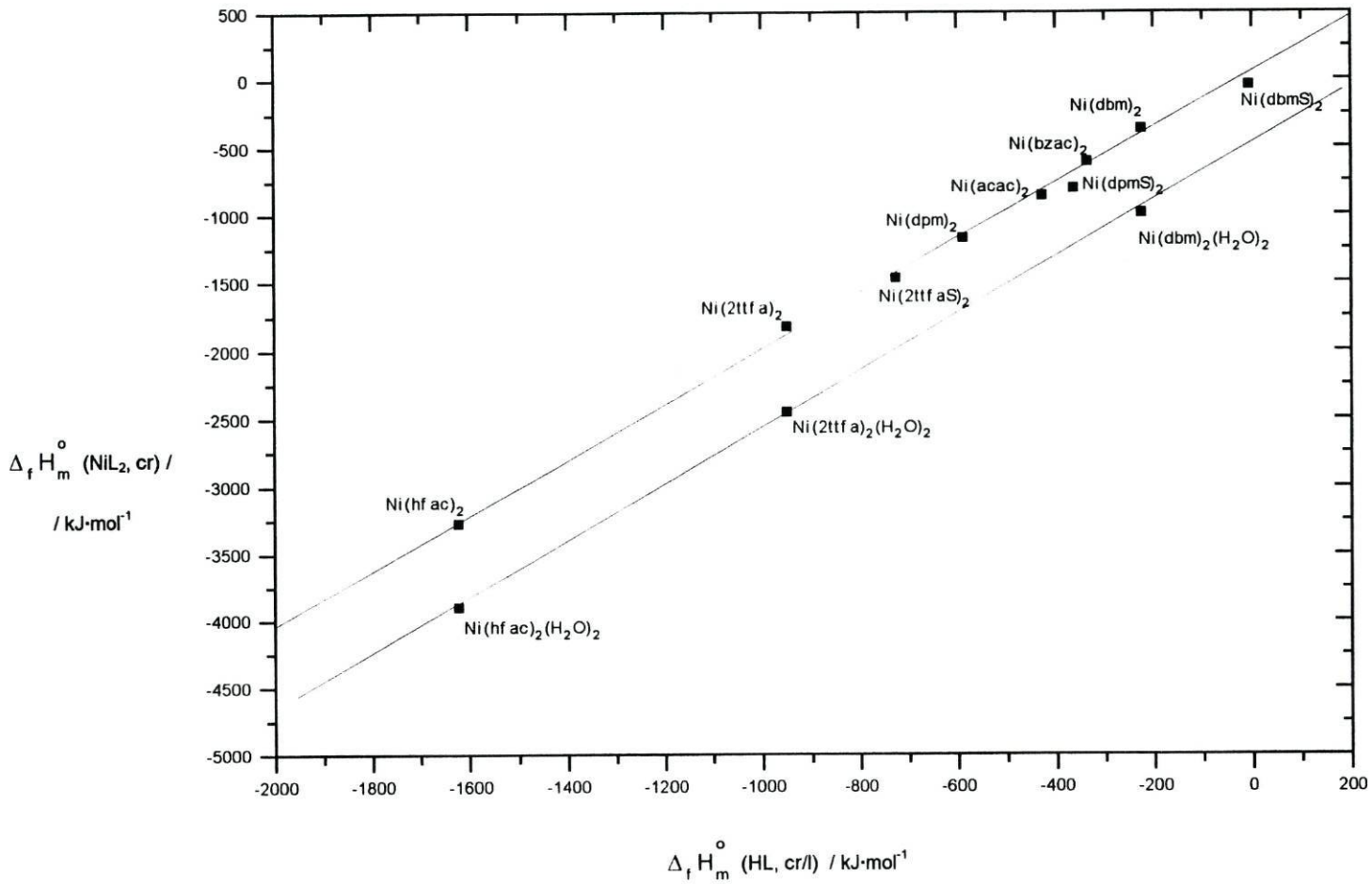


Figura 9.1 - Representação gráfica da variação da entalpia molar de formação padrão dos complexos de níquel, no estado cristalino, $\Delta_f H^\circ_m$ (NiL_2, cr), em função da entalpia molar de formação padrão dos respectivos ligandos, no estado condensado, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, cr/l).

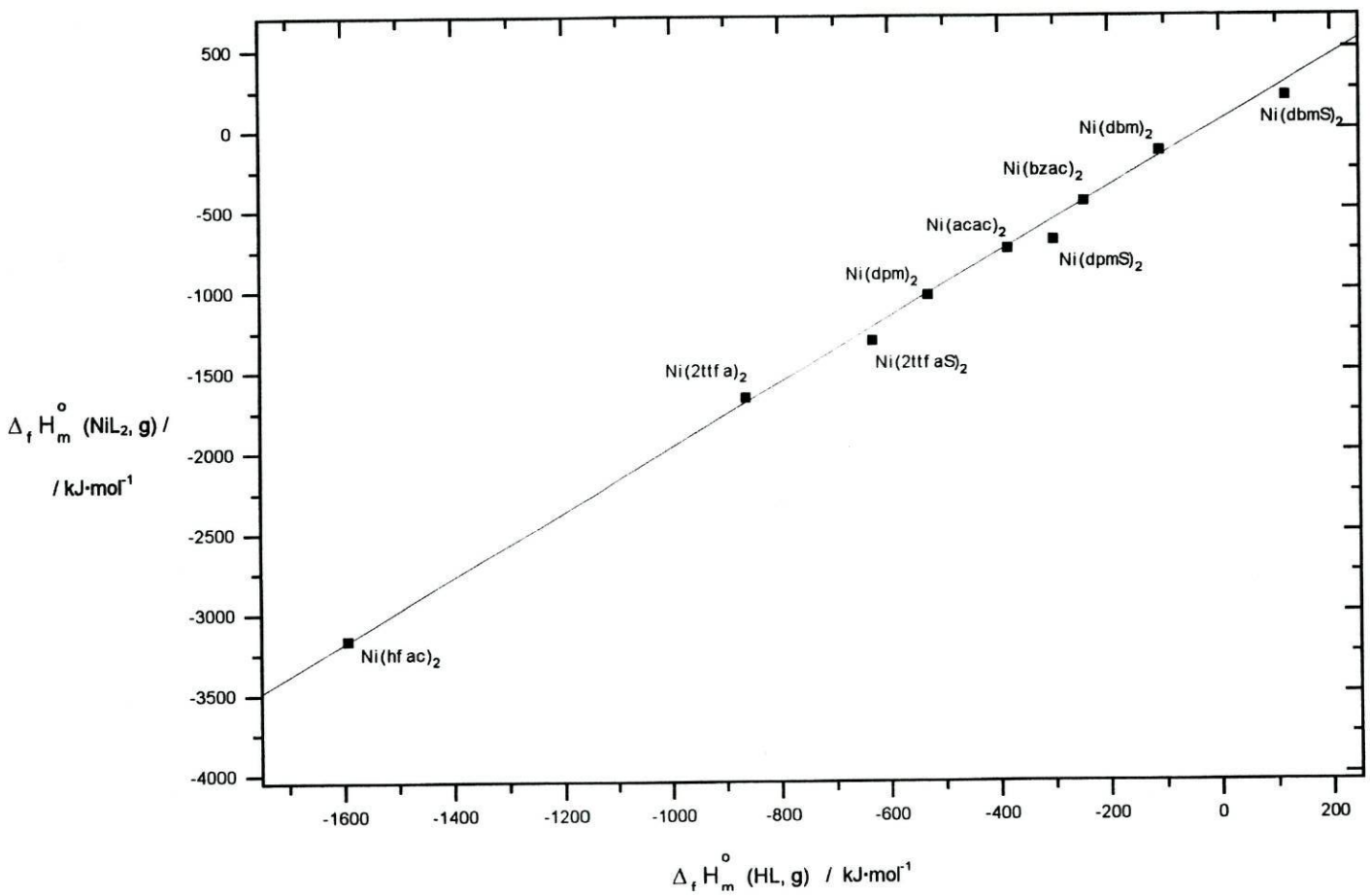


Figura 9.2 - Representação gráfica da variação da entalpia molar de formação padrão dos complexos de níquel(II), no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (NiL_2, g), em função da entalpia molar de formação padrão dos respectivos ligandos, no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, g).

9.3.2 - β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS DE COBRE(II).

Neste trabalho foram determinadas as entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, dos complexos de cobre(II) com a tenoiltrifluoroacetona, $Cu(ttfa)_2$, o dibenzoilmetano, $Cu(dbm)_2$, a monotiotenoiltrifluoroacetona, $Cu(ttfaS)_2$, e o monotiodibenzoilmetano, $Cu(dbmS)_2$. Foram ainda medidas as entalpias molares de sublimação dos complexos, $Cu(ttfa)_2$ e $Cu(dbm)_2$. Na tabela 9.5 é apresentado um resumo dos resultados obtidos assim como os resultados da literatura para outros β-dicetonatos metálicos.

As figuras 9.3 e 9.4 apresentam, respectivamente, para os estados condensado e gasoso, a variação entre as entalpias molares de formação padrão, dos complexos de cobre(II) estudados e as entalpias molares de formação padrão dos respectivos ligandos. As correlações obtidas são, em ambos os casos, lineares. Os parâmetros termoquímicos existentes para os β-dicetonatos de Cu(II) foram ajustadas, por mínimos quadrados, às seguintes funções:

F3 $$\Delta_f H_m^\circ (CuL_2, cr) = f\{\Delta_f H_m^\circ (HL, cr/l)\} \quad (9.10)$$

F4 $$\Delta_f H_m^\circ (CuL_2, g) = f\{\Delta_f H_m^\circ (HL, g)\} \quad (9.11)$$

Para a função F3 (estado condensado), obteve-se um coeficiente angular de 2,016 ± 0,009, com um coeficiente de correlação de 0,99990. Para a função F4 (estado gasoso), obteve-se um coeficiente angular de 1,987 ± 0,014, com um coeficiente de correlação de 0,99993. Em ambas as correlações, os coeficientes angulares obtidos são os previstos, respectivamente, pelas equações (1.27) e (1.25), o que atesta da validade das estimativas feitas no estabelecimento das mesmas.

Tabela 9.5 - Valores de $\Delta_f H_m^\circ$(cr), $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ e $\Delta_f H_m^\circ$(g), para os complexos de Cu(II) com β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos, a 298,15 K.

Complexo	$\Delta_f H_m^\circ$(cr)	$\Delta_{cr}^g H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$(g)
	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}
$Cu(acac)_2$	- 809,9 ± 1,5 (a)	127,0 ± 0,6 (b)	- 682,9 ± 1,6
$Cu(piprm)_2$	- 995,5 ± 4,7 (a)	127,8 ± 0,7(b)	- 867,7 ± 4,8
$Cu(dibm)_2$	- 998,0 ± 4,4 (a)	124,2 ± 0,7(b)	- 873,8 ± 4,5
$Cu(ibpm)_2$	- 1078,5 ± 4,4 (a)	130,8 ± 0,7(b)	- 947,7 ± 4,5
$Cu(dpm)_2$	- 1111,5 ± 7,8 (a)	129,1 ± 0,8 (b)	- 982,4 ± 7,8
$Cu(bzac)_2$	- 591,4 ± 5,8 (c)	159,2 ± 1,3 (b)	- 432,2 ± 5,9
$Cu(tfac)_2$	- 2030,6 ± 4,6 (g)	116,5 ± 1,5 (b)	- 1914,1 ± 4,8
$Cu(hfac)_2$	- 3210,4 ± 5,1 (g)	108 ± 6 (d)	3102,4 ± 7,9
$Cu(Meacac)_2$	- 813,5 ± 3,9 (f)	135,6 ± 1,0 (f)	- 677,9 ± 4,0
$Cu(dbm)_2$	- 364,0 ± 6,2	230,7 ± 8,2	- 133 ± 10
$Cu(ttfa)_2$	- 1824,3 ± 8,3$^{(\#)}$	167,9 ± 7,4	- 1656 ± 11
$Cu(dbmS)_2$	+ 34,8 ± 5,4	[241 ± 15] ##	+ 276 ± 16
$Cu(ttfaS)_2$	- 1405,6 ± 8,3	[177 ± 15] ##	- 1229 ± 17

(a) Ref. 36; (b) Ref. 37; (c) Ref. 38 (recalculado); (d) Ref. 39; (e) Ref. 40; (f) Ref. 41.

(g) recalculado, a partir dos valores experimentais da Ref. 39, usando os novos valores das entalpias molares de formação padrão dos β-dicetonatos fluorados publicados na Ref. 15.

(#) Média dos dois resultados obtidos.

Entre parêntesis rectos [...] valores estimados.

- Estimado (tabela 9.3 desta dissertação).

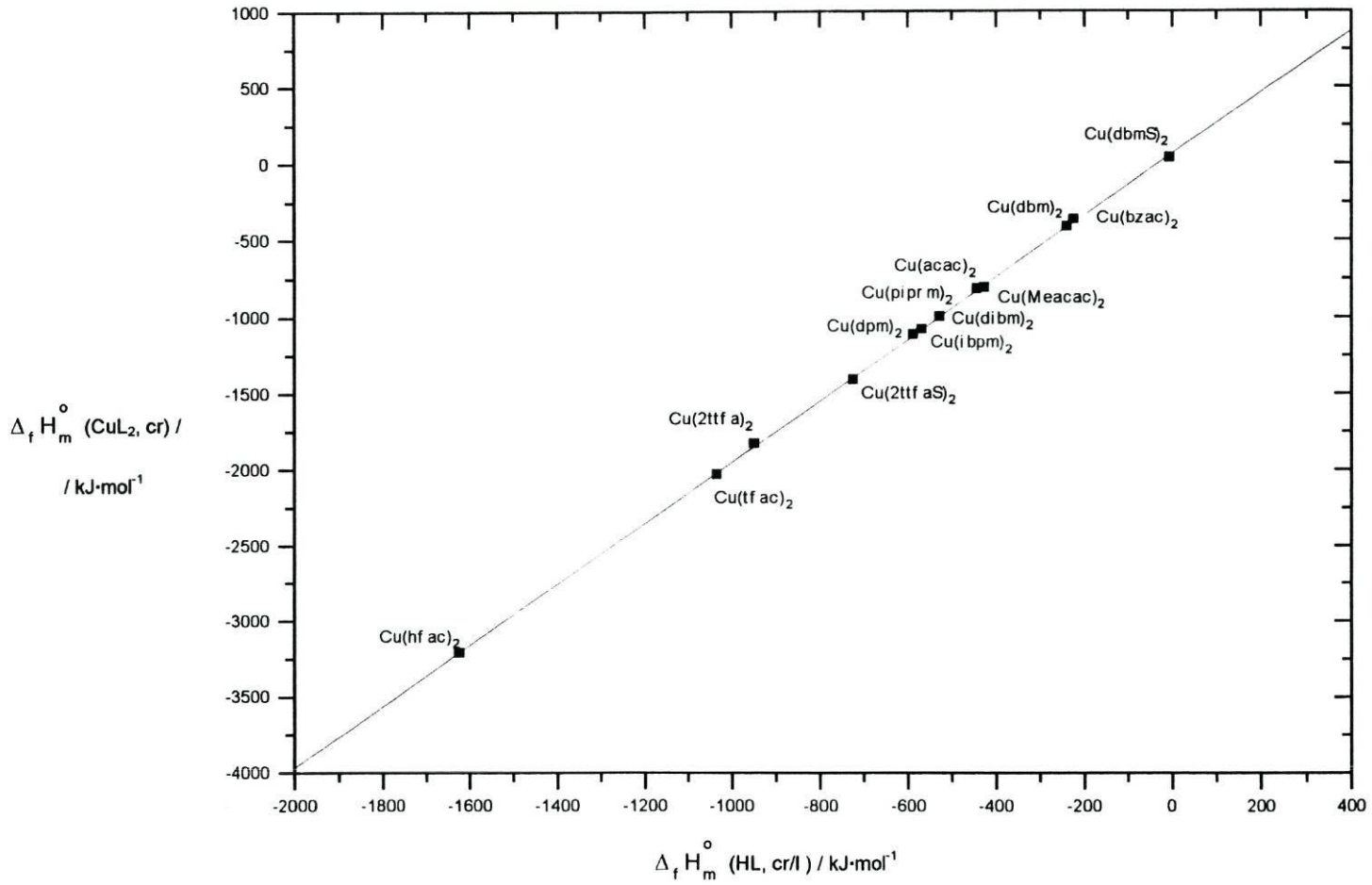


Figura 9.3 - Representação gráfica da variação da entalpia molar de formação padrão dos complexos de cobre(II), no estado cristalino, $\Delta_f H_m^o$ (CuL_2, cr), em função da entalpia molar de formação padrão dos respectivos ligandos, no estado condensado, $\Delta_f H_m^o$ (HL, cr/l).

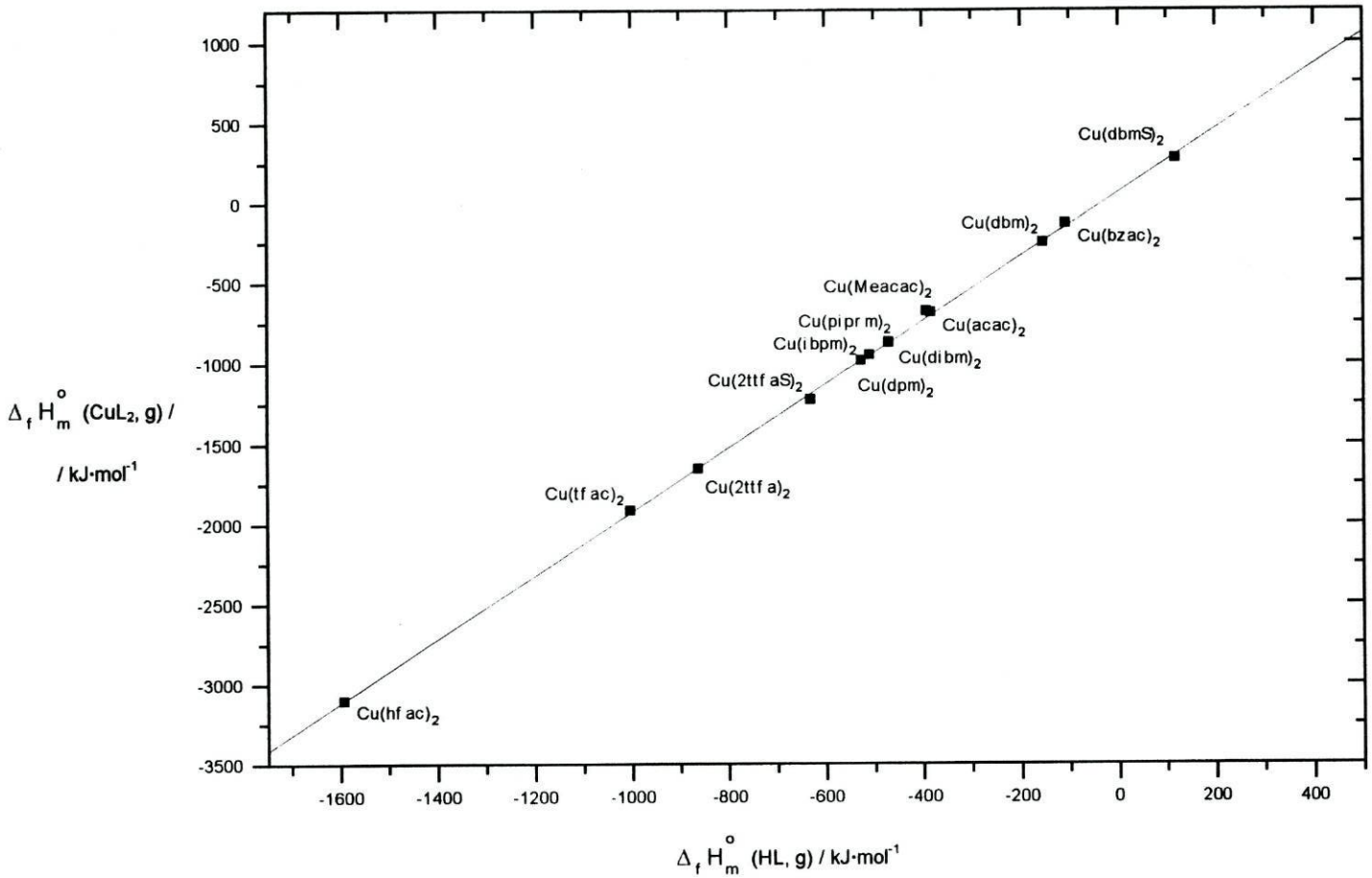


Figura 9.4 - Representação gráfica da variação da entalpia molar de formação padrão dos complexos de cobre(II), no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (CuL_2, g), em função da entalpia molar de formação padrão dos respectivos ligandos, no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, g).

9.3.3 - β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS DE ZINCO(II).

Neste trabalho foram determinadas as entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, para os complexos de zinco(II) com a tenoiltrifluoroacetona, $Zn(ttfa)_2(H_2O)_2$, o dibenzoilmetano, $Zn(dbm)_2$, a monotiotenoiltrifluoroacetona, $Zn(ttfaS)_2$, e o monotiodibenzoilmetano, $Zn(dbmS)_2$.

Por calorimetria de solução-reacção, determinou-se (ver 6.3.2 desta dissertação) a entalpia molar de formação padrão, no estado cristalino, para o diaquacomplexo de zinco(II) com a tenoiltrifluoroacetona, $\Delta_f H^\circ_m\{Zn(ttfa)_2(H_2O)_2, cr\} = -2556,1 \pm 8,4$ kJ·mol^{-1} ; a entalpia de dissociação, a 298,15 K, deste complexo, representada por:

$$Zn(ttfa)_2(H_2O)_2(cr) \xrightarrow{\Delta_{diss} H^\circ_m} Zn(ttfa)_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

foi medida experimentalmente, por microcalorimetria Calvet: $\Delta_{diss} H^\circ_m\{Zn(ttfa)_2(H_2O)_2\} = 272,2 \pm 8,1$ kJ·mol^{-1} (Tabela 8.25). A partir deste valor, calculou-se o valor da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m\{Zn(ttfa)_2, g\} = -1800 \pm 14$ kJ·mol^{-1} e a entalpia de desidratação do complexo,

$$Zn(ttfa)_2(H_2O)_2\,(cr) \xrightarrow{\Delta_{des} H^\circ_m} Zn(ttfa)_2\,(cr) + 2\,H_2O(g)$$

$$\Delta_{des} H^\circ_m\{Zn(ttfa)_2(H_2O)_2\} = 107 \pm 18 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

considerando o valor estimado de $\Delta^g_{cr} H^\circ_m[Zn(ttfa)_2] = 165 \pm 15$ kJ·mol^{-1}.

O valor calculado para a entalpia de desidratação deste β-dicetonato de zinco(II), é idêntico aos valores existentes na literatura para o hidroxiquinolinato de zinco(II) dihidratado, (113,4 ± 5,2 kJ·mol^{-1}) [26] e para o acetato de zinco(II) dihidratado, (110,1 ± 2 kJ·mol^{-1}) [30].

Na tabela 9.6 é apresentado um resumo dos resultados obtidos neste trabalho assim como o único resultado existente na literatura, para outro β-dicetonato de zinco(II).

As figuras 9.5 e 9.6 apresentam, respectivamente, para os estados condensado e gasoso, a variação entre as entalpias molares de formação padrão, dos complexos de zinco(II), e as entalpias molares de formação padrão dos respectivos ligandos. As correlações obtidas apresentam, tal como nos casos anteriores, coeficientes angulares que estão de acordo com os previstos nas equações (1.27) e (1.25). Para este metal foram considerados todos os resultados disponíveis para β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos, no ajuste por mínimos quadrados, às seguintes funções:

$$\text{F5} \qquad \Delta_f H_m^\circ (ZnL_2, cr) = f\{\Delta_f H_m^\circ (HL, cr/l)\} \qquad (9.12)$$

$$\text{F6} \qquad \Delta_f H_m^\circ (ZnL_2, g) = f\{\Delta_f H_m^\circ (HL, g)\} \qquad (9.13)$$

Para a função F5, (estado condensado), obteve-se um coeficiente angular de 1,979 ± 0,024, com um coeficiente de correlação de 0,99979. Para a função F6, (estado gasoso), obteve-se um coeficiente angular de 1,985 ± 0,038, com um coeficiente de correlação de 0,99946.

Tabela 9.6 - Valores de $\Delta_f H_m^\circ$(cr), $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ e $\Delta_f H_m^\circ$(g), para os complexos de Zn(II) com β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos, a 298,15 K.

Complexo	$\Delta_f H_m^\circ$ (cr)	$\Delta_{cr}^g H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$ (g),
	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}
$Zn(acac)_2$	- 961,8 ± 3,0 (a)	132,6 ± 8,4 (b)	- 829,2 ± 8,9
$Zn(dbm)_2$	- 546,9 ± 6,2	231 ± 15	- 316 ± 16
$Zn(ttfa)_2(H_2O)_2$	- 2556,1 ± 8,4	-	-
$Zn(ttfa)_2$	- 1965 ± 21	[165 ± 15] #	- 1800 ± 14
$Zn(dbmS)_2$	- 113,0 ± 5,8	[241 ± 15] #	+ 128 ± 16
$Zn(ttfaS)_2$	- 1563,6 ± 8,0	[177 ± 15] #	- 1387 ± 17

(a) = Ref. 42; (b) = Ref. 28 ; # - Estimado (tabela 9.3 desta dissertação).

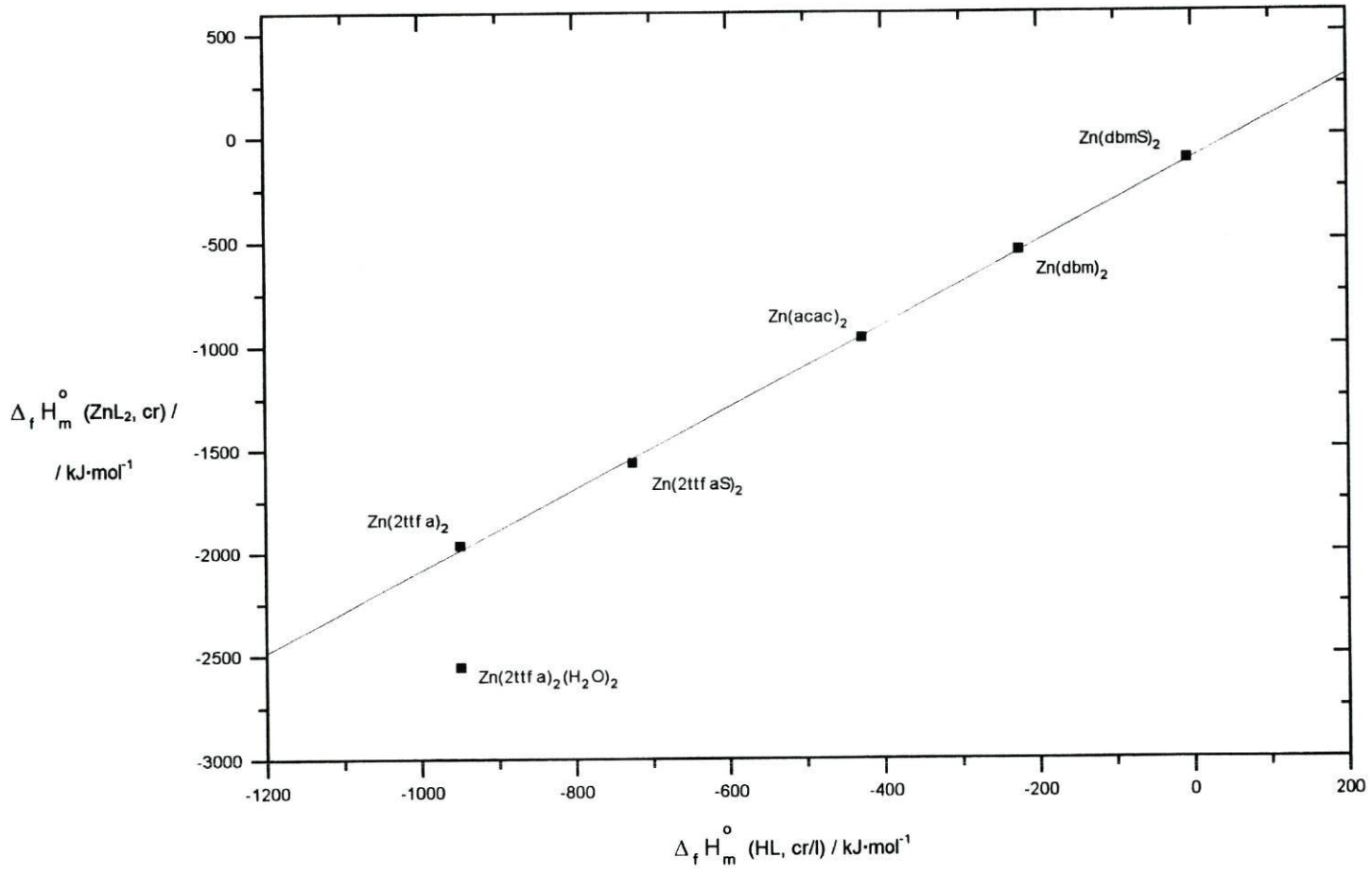


Figura 9.5 - Representação gráfica da variação da entalpia molar de formação padrão dos complexos de zinco(II), no estado cristalino, $\Delta_f H^o_m$ (ZnL_2, cr), em função da entalpia molar de formação padrão dos respectivos ligandos, no estado condensado, $\Delta_f H^o_m$ (HL, cr/l).

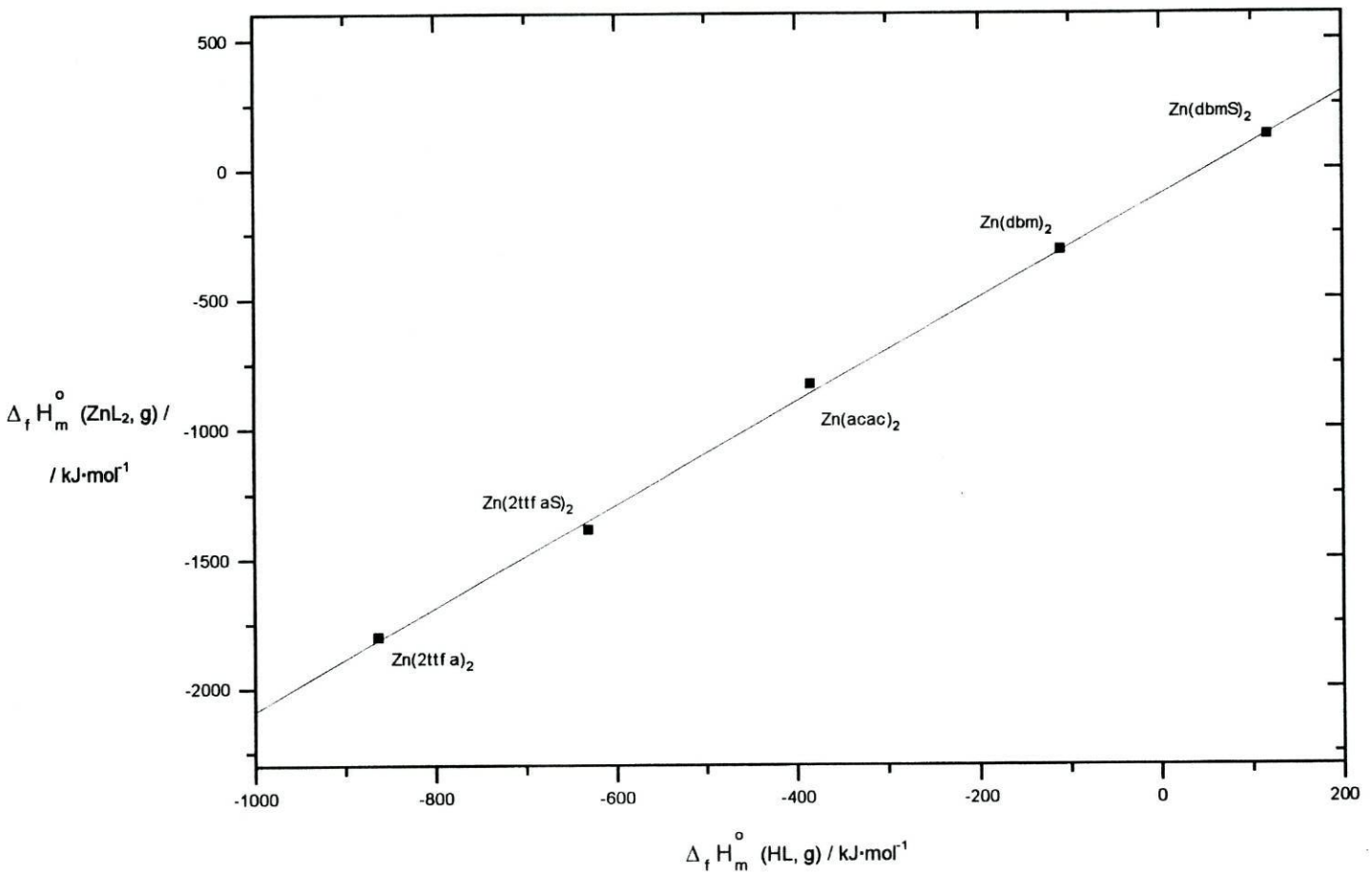


Figura 9.6 - Representação gráfica da variação da entalpia molar de formação padrão, dos complexos de zinco(II), no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (ZnL$_2$, g), em função da entalpia molar de formação padrão os respectivos ligandos, no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, g).

9.3.4 - β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS DE CÁDMIO(II).

Neste trabalho foram determinadas as entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, para os complexos de cádmio(II) com a tenoiltrifluoroacetona, $Cd(ttfa)_2(H_2O)_2$, o dibenzoilmetano, $Cd(dbm)_2$, a monotiotenoiltrifluoroacetona, $Cd(ttfaS)_2$, e o monotiodibenzoilmetano, $Cd(dbmS)_2$.

A entalpia molar de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, para o complexo de cádmio(II) com a tenoiltrifluoroacetona, $Cd(ttfa)_2$, foi calculada a partir da entalpia molar de formação padrão, no estado cristalino, do respectivo diaquacomplexo metálico, $Cd(ttfa)_2(H_2O)_2$, e com base na estimativa do valor de entalpia de desidratação, de 115 ± 10 $kJ \cdot mol^{-1}$. Este valor foi estimado considerando os valores de idênticos parâmetros calculados para o nitrato de cádmio(II) dihidratado (115,7 ± 5,0 $kJ \cdot mol^{-1}$), a partir de valores na literatura[30] e para o acetato de cádmio(II) dihidratado (112,1 ± 1,7 $kJ \cdot mol^{-1}$), a partir de valores determinados neste trabalho (ver Apêndice 3).

Na tabela 9.7 é apresentado um resumo dos resultados obtidos assim como o único resultado existente na literatura, para outro β-dicetonato de cádmio(II), determinado por Ribeiro da Silva, Pilcher e Irving[42].

Nas figuras 9.7 e 9.8 estão representadas, respectivamente, para os estados condensado e gasoso, as variações entre as entalpias molares de formação padrão, dos complexos de cádmio(II) estudados e as variações entre as entalpias molares de formação padrão, dos respectivos ligandos. As correlações obtidas apresentam, coeficientes angulares que estão de acordo com os previstos nas equações (1.27) e (1.25). Para este metal, tal como no casos dos complexos de zinco(II), foram considerados todos os resultados disponíveis, relativos aos β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos, no ajuste por mínimos quadrados das seguintes funções:

F7 $$\Delta_f H_m^\circ (CdL_2, cr) = f\{\Delta_f H_m^\circ (HL, cr/l)\} \quad (9.14)$$

F8 $$\Delta_f H_m^\circ (CdL_2, g) = f\{\Delta_f H_m^\circ (HL, g)\} \quad (9.15)$$

Para a função F7, (estado condensado), obteve-se um coeficiente angular de 2,021 ± 0,043, com um coeficiente de correlação de 0,99933. Para a função F8, (estado gasoso), obteve-se um coeficiente angular de 2,017 ± 0,050, com um coeficiente de correlação de 0,99917.

Tabela 9.7 - Valores de $\Delta_f H_m^\circ$(cr), $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ e $\Delta_f H_m^\circ$(g), para os complexos de Cd(II) com β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos, a 298,15 K.

Complexo	$\Delta_f H_m^\circ$ (cr)	$\Delta_{cr}^g H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$ (g),
	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}
$Cd(acac)_2$	- 903,1 ± 2,4 (a)	[133 ± 10] (b)	- 770 ± 11
$Cd(dbm)_2$	- 433,4 ± 6,3	[231 ± 15] #	- 202 ± 16
$Cd(ttfa)_2(H_2O)_2$	- 2511,3 ± 8,4	-	-
$Cd(ttfa)_2$	- 1913 ± 13 (c)	[177 ± 15] #	- 1736 ± 20
$Cd(dbmS)_2$	- 40,8 ± 5,8	[241 ± 15] #	+ 200 ± 16
$Cd(ttfaS)_2$	- 1510,7 ± 8,2	[177 ± 15] #	- 1334 ± 17

(a) Ref. 42; (b) Estimado na Ref. 42; (c) Calculado com base na estimativa de 115 ± 10 kJ·mol^{-1} para a entalpia molar de desidratação para o complexo, $Cd(ttfa)_2(H_2O)_2$.

Entre parêntesis rectos [...], valores estimados.

- Valores estimados neste trabalho (Tabela 9.3).

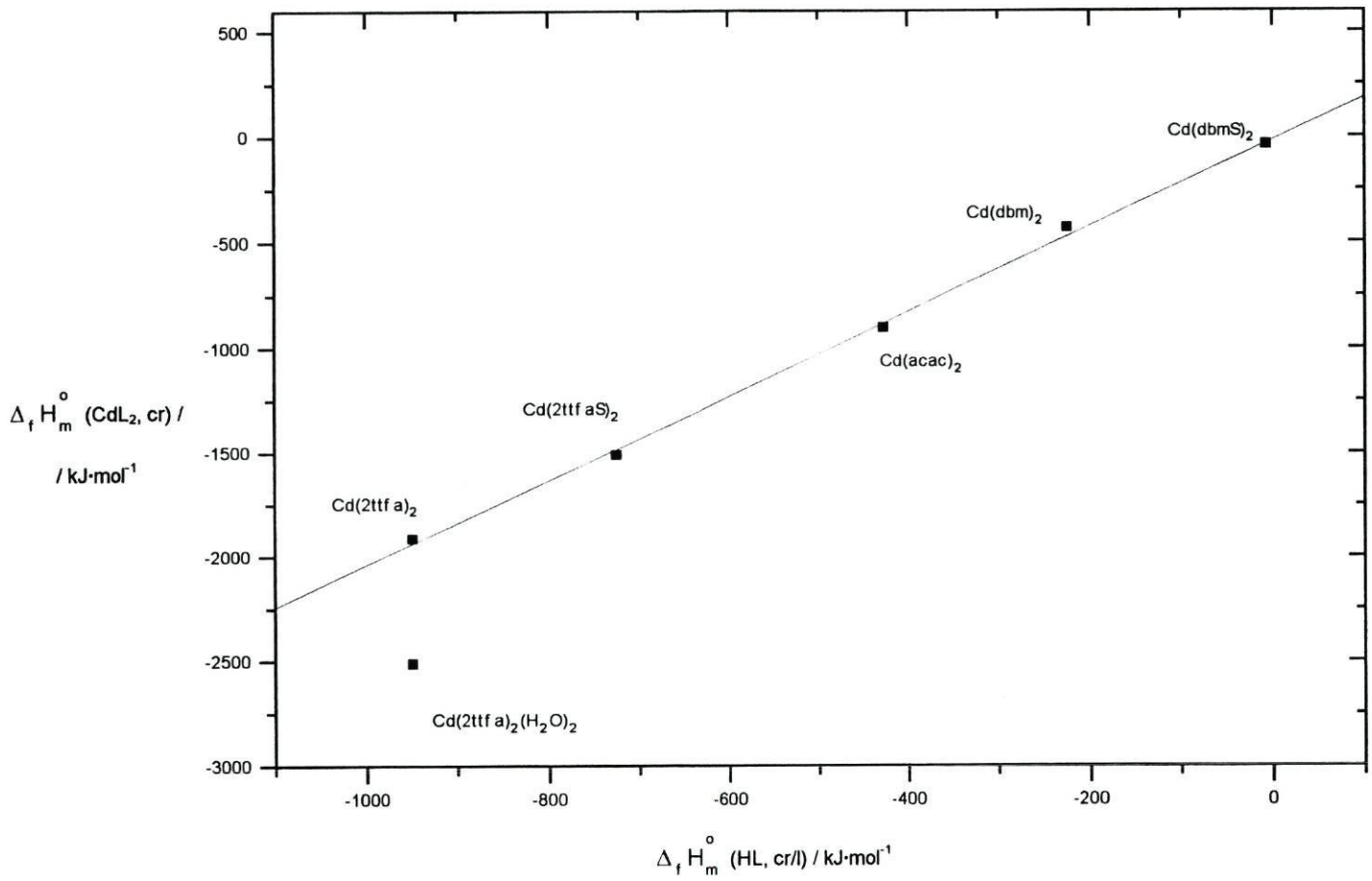


Figura 9.7 - Representação gráfica da variação da entalpia molar de formação padrão dos complexos de cádmio(II), no estado cristalino, $\Delta_f H^o_m$ (CdL_2, cr), em função da entalpia molar de formação padrão dos respectivos ligandos, no estado condensado, $\Delta_f H^o_m$ (HL, cr/l).

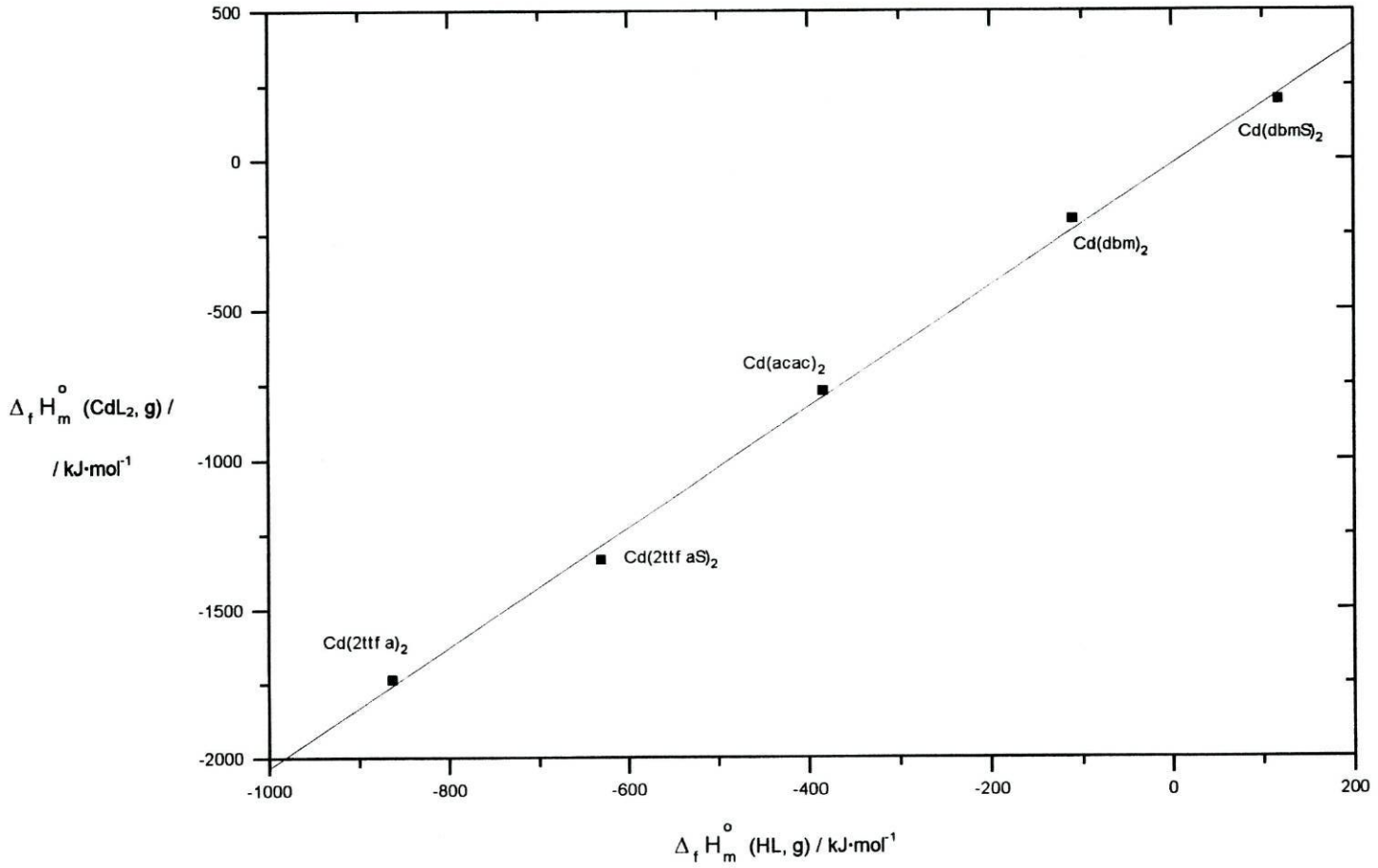


Figura 9.8 - Representação gráfica da variação da entalpia molar de formação padrão dos complexos de cádmio(II), no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (CdL_2, g), em função da entalpia molar de formação padrão dos respectivos ligandos no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, g).

9.3.5 - β-DICETONATOS E MONOTIO-β-DICETONATOS DE CHUMBO(II).

Neste trabalho foram determinadas as entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, para os complexos de chumbo(II) com a tenoiltrifluoroacetona, $Pb(ttfa)_2$, o dibenzoilmetano, $Pb(dbm)_2$, a monotiotenoiltrifluoroacetona, $Pb(ttfaS)_2$, e o monotiodibenzoilmetano, $Pb(dbmS)_2$.

Na tabela 9.8 é apresentado um resumo dos resultados obtidos, sendo de salientar que não foi encontrado qualquer valor na literatura referente o estudo termoquímico de complexos de chumbo com β-dicetonatos ou monotio-β-dicetonatos.

Tabela 9.8 - Valores de $\Delta_f H_m^\circ(cr)$, $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ e de $\Delta_f H_m^\circ(g)$, para os complexos de Pb(II) com β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos, a 298,15 K.

Complexo	$\Delta_f H_m^\circ$ (cr)	$\Delta_{cr}^g H_m^\circ$	$\Delta_f H_m^\circ$ (g),
	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}	kJ·mol^{-1}
$Pb(dbm)_2$	- 439,7 ± 6,3	[231 ± 15] #	- 209 ± 16
$Pb(ttfa)_2$	- 1878,5 ± 8,3	161,5 ± 7,9	- 1717 ± 11
$Pb(dbmS)_2$	+ 4,3 ± 5,8	[241 ± 15] #	+ 245 ± 16
$Pb(ttfaS)_2$	- 1446,1 ± 8,1	[175 ± 15] #	- 1271 ± 17

Entre parêntesis rectos [...], valores estimados.

- Valores estimados neste trabalho (Tabela 9.3).

As figuras 9.9 e 9.10 apresentam, respectivamente, para os estados cristalinos e gasoso, as variações entre as entalpias molares de formação padrão, dos complexos de chumbo(II) estudados e as variações entre as entalpias molares de formação padrão, dos respectivos ligandos. Para este metal foram considerados os quatro complexos

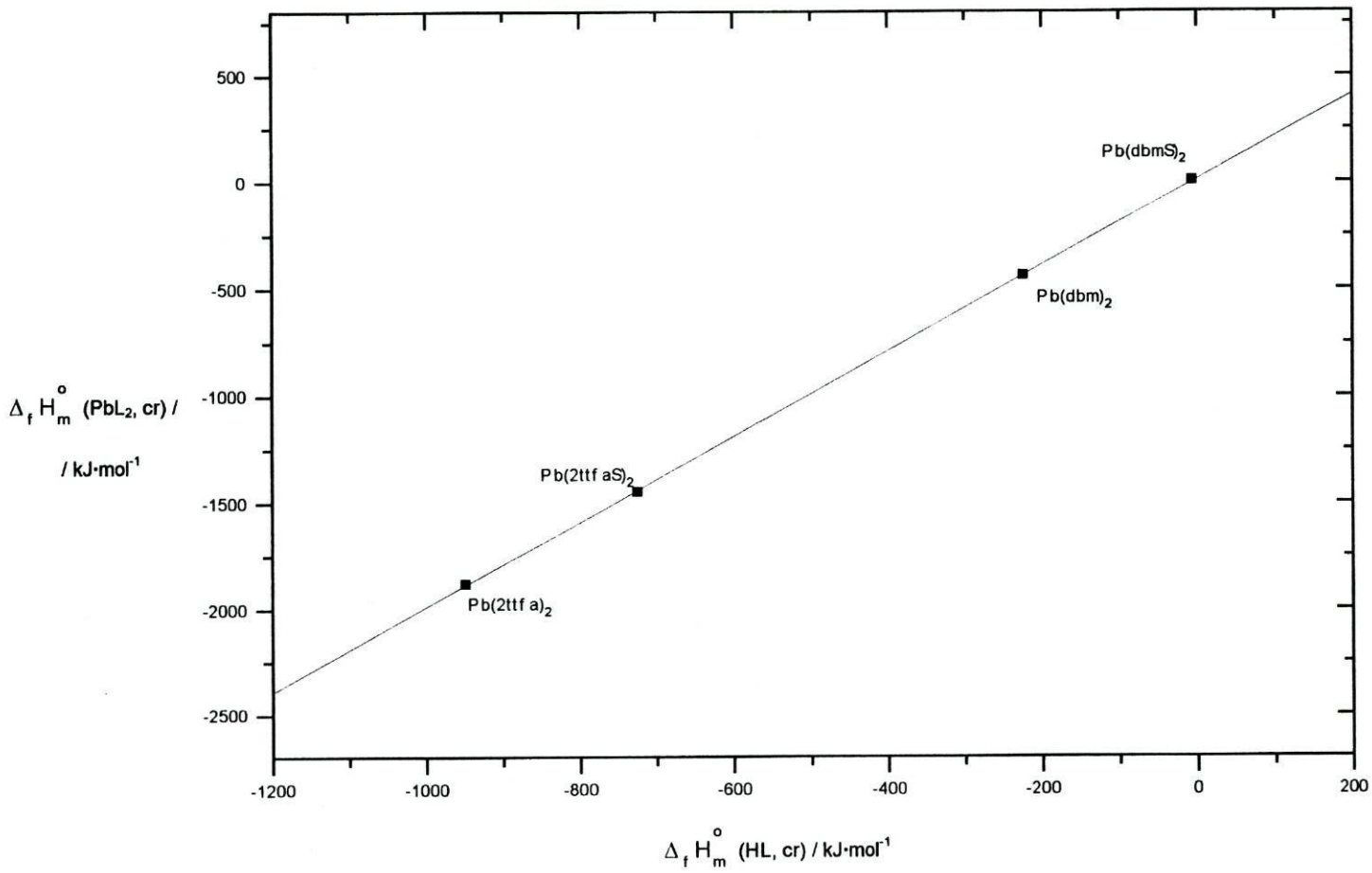


Figura 9.9 - Representação gráfica da variação da entalpia molar de formação padrão dos complexos de chumbo, no estado cristalino, $\Delta_f H^\circ_m$ (PbL_2, cr), em função da entalpia molar de formação padrão dos respectivos ligandos, no estado cristalino, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, cr).

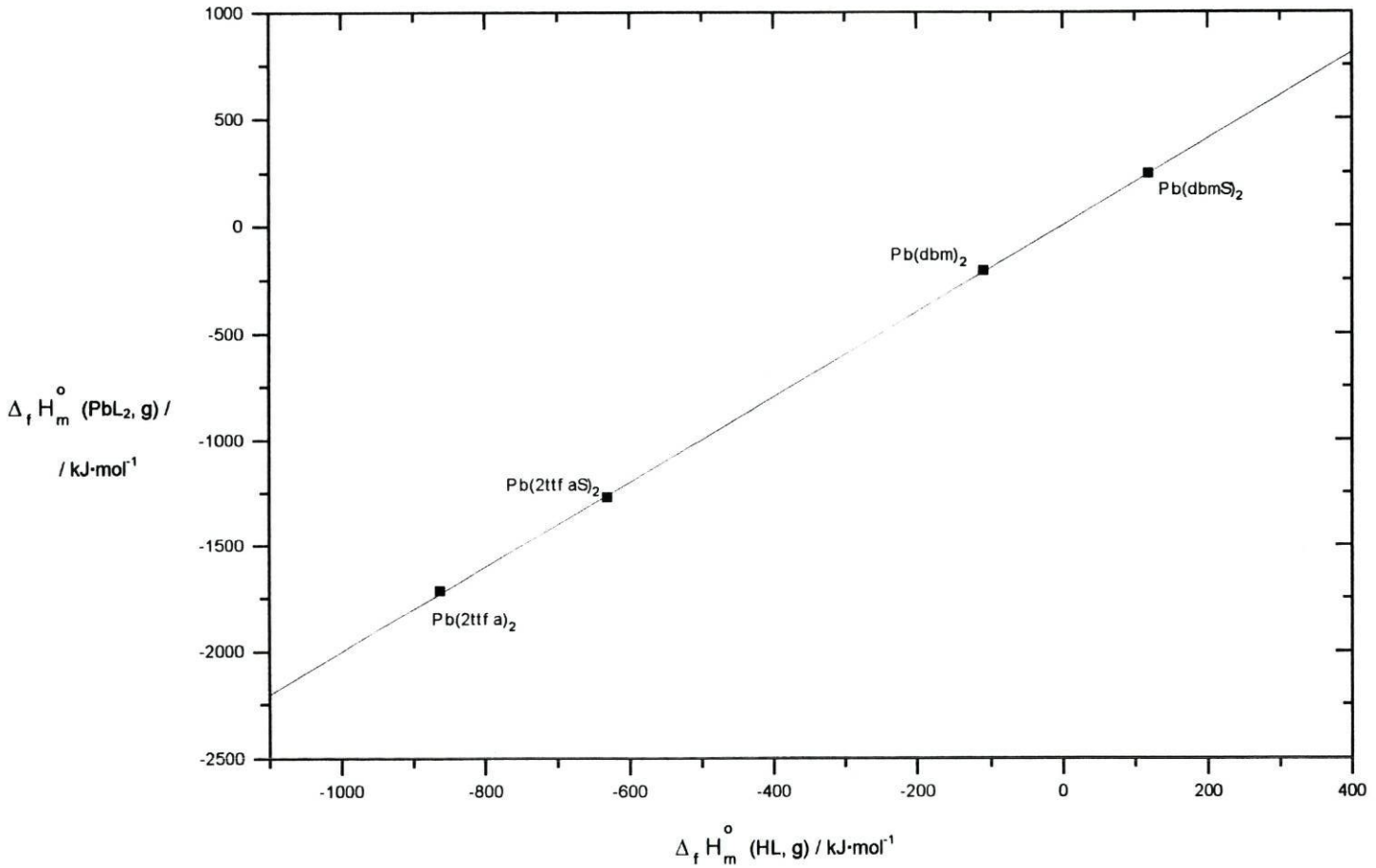


Figura 9.10 - Representação gráfica da variação da entalpia molar de formação padrão dos complexos de chumbo(II), no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (PbL_2, g), em função da entalpia molar de formação padrão dos respectivos ligandos, no estado gasoso, $\Delta_f H^\circ_m$ (HL, g).

cujas entalpias molares de formação padrão, foram determinadas neste trabalho, β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos, no ajuste por mínimos quadrados, as seguintes funções:

F9 $$\Delta_f H_m^\circ (PbL_2, cr) = f\{\Delta_f H_m^\circ (HL, cr/l)\} \quad (9.16)$$

F10 $$\Delta_f H_m^\circ (PbL_2, g) = f\{\Delta_f H_m^\circ (HL, g)\} \quad (9.17)$$

Para a função F9, (estado condensado), obteve-se um coeficiente angular de 2,000 ± 0,011, com um coeficiente de correlação de 0,99997. Para a função F10, (estado gasoso), obteve-se um coeficiente angular de 2,009 ± 0,013, com um coeficiente de correlação de 0,99996. As correlações obtidas, tal como nos casos anteriores, apresentam coeficientes angulares que estão de acordo com os presvisto nas equações (1.27) e (1.25).

9.3.6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvidomento deste trabalho teve como principal objectivo o estudo energético da ligação metal-ligando em β-dicetonatos e monotio-β-dicetonatos de Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II).

Tal como já foi dito no primeiro capítulo (ver 1.4), a entalpia média de dissociação homolítica da ligação metal-ligando, <D>(M-L) é uma quantidade calculável desde que a entalpia molar de formação padrão do ligando, na forma de radical, seja conhecida. Para os ligandos que foram objecto de estudo no presente trabalho, não se conhecem, na literatura, quaisquer valores de entalpias molares de formação padrão referentes aos respectivos radicais, pelo que foi efectuada uma estimativa dos mesmos, com base numa estimativa das entalpias de dissociação homolíticas das ligações hidrogénio-oxigénio D(H-O), para o caso das β-dicetonas, e hidrogénio-enxofre D(H-S), para o caso das monotio-β-dicetonas. De forma a evitar a estimativa da ligação homolítica hidrogénio-ligando, é comum calcular o valor da diferença entre as entalpias das ligações metal-ligando e hidrogénio-ligando <D>(M-L) - D(H-L), que constitui uma medida indirecta da entalpia de dissociação da ligação do metal-ligando, permitindo, para um mesmo ligando, uma comparação entre as entalpias de dissociação com diferentes metais.

Para os complexos estudados neste trabalho, do tipo $M(\beta dic)_2$ e $M(\beta dicS)_2$, os valores de <D>(M-L) - D(H-L), foram calculados pela equação genérica (1.23) que, para o presente caso toma a seguinte forma:

$$<D>(M\text{-}L) - D(H\text{-}L) = (1/2)\{\Delta_f H^\circ_m (M, g) - \Delta_f H^\circ_m (ML_2, g)\} + \Delta_f H^\circ_m (HL, g) - \\ - \Delta_f H^\circ_m (H, g) \qquad (9.18)$$

Na tabela 9.9 são apresentados os valores obtidos neste trabalho, para as diferenças entre as entalpias de dissociação do metal-ligando e hidrogénio-ligando, {<D>(M-L)-D(H-L)}, e os existentes na literatura, para outros β-dicetonatos de metais considerados nesta dissertação. Os mesmos resultados podem também, ser visualizados nas figuras 9.11 (ordenados por ligandos para cada metal) e 9.12 (ordenados por metal, para cada um dos ligandos). Atendendo aos intervalos de confiança associados, não parecem existir diferenças significativas, para um mesmo metal com diferentes β-dicetonas, nos valores das diferenças entre as entalpias de ligação ao metal e ao hidrogénio, {<D>(M-βdic) - D(H-βdic)}.

Para os β-dicetonatos metálicos foram calculadas as entalpias molares médias de dissociação homolítica metal oxigénio <D>(M-O, βdic, g), considerando D(O-H, enol, g) = 368 ± 25 $kJ \cdot mol^{-1}$ (valor sugerido Sharpe e Richardson[43] para a acetilacetona). Os resultados são apresentados na tabela 9.10.

$$M(\beta dic)_2\,(g) \xrightarrow{4\,<D>(M\text{-}O, g)} M(g) + 2.\beta dic^{\bullet}$$

$$H\beta dic\,(g) \xrightarrow{D(O\text{-}H, enol, g)} H\,(g) + \beta dic^{\bullet}\,(g)$$

$$<D>(M\text{-}O, \beta dic, g) = 1/4\{\Delta_f H^\circ_m (M, g) + 2 . \Delta_f H^\circ_m (H\beta dic, g) - 2 . \Delta_f H^\circ_m (H, g) - \\ - \Delta_f H^\circ_m (M(\beta dic)_2, g) + 2 . D(O\text{-}H, enol, g)\} \qquad (9.19)$$

Para os monotio-β-dicetonatos metálicos, foram calculados os valores das entalpias molares médias de dissociação homolítica metal-enxofre, <D>(M-S, βdicS, g), considerando que, em cada um dos casos, o valor de <D>(M-O, βdicS, g), é igual ao valor obtido para o

β-dicetonato análogo e D(S-H, tioenol, g) = 385 ± 15 kJ·mol^{-1}, sugerido por Benson[45]. Os resultados são apresentados na tabela 9.11.

$$M(\beta dicS)_2\,(g) \xrightarrow{2\,\langle D\rangle(M\text{-}O,\,g) + 2\,\langle D\rangle(M\text{-}S,\,g)} M(g) + 2.\beta dicS^{\bullet}(g)$$

$$H\beta dicS\,(g) \xrightarrow{D(S\text{-}H,\,tioenol,\,g)} H\,(g) + \beta dicS^{\bullet}\,(g)$$

$$\langle D\rangle(M\text{-}S,\,\beta dic,\,g) = 1/2\,\{\,\Delta_f H^{\circ}_m\,(M,\,g) + 2\,.\,\Delta_f H^{\circ}_m\,(H\beta dicS,\,g) - 2\,.\,\Delta_f H^{\circ}_m\,(H,\,g) - \\ - \Delta_f H^{\circ}_m\,(M(\beta dicS)_2,\,g) + 2\,.\,D(S\text{-}H,\,tioenol,\,g)\,\} - \langle D\rangle(M\text{-}O) \qquad (9.20)$$

Tabela 9.9 - Valores de {<D>(M-L) - D(H-L)}, a 298,15 K.

Ligando	{<D>(M-L) - D(H-L)} / kJ·mol^{-1}				
	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)
			MONOTIO-β-DICETONATOS		
HdbmS	+ 15,6 ± 9,8	- 68,4 ± 9,8	- 98,4 ± 9,8	- 143,8 ± 9,8	- 124,8 ± 9,8
HttfaS	+ 22,8 ± 7,2	- 64,1 ± 10,1	- 89,4 ± 10,1	- 125,3 ± 10,1	- 115,3 ± 10,1
HdpmS	+ 42,9 ± 13,0 (a)	-	-	-	-
			β-DICETONATOS		
Hdbm	- 43,3 ± 9,7	- 91,3 ± 5,4	- 103,8 ± 8,2	- 170,2 ± 8,2	-125,2 ± 8,2
Httfa	- 34,5 ±10,8	- 83,0 ± 6,9	- 119,0 ± 10,8	- 156,4 ± 10,8	- 124,4 ± 6,4
Hacac	- 15,5 ± 5,7 (b)	- 91,5 ± 1,5 (e)	- 122,4 ± 4,6 (i)	- 161,4 ± 5,7 (i)	-
Hdpm	- 15,5 ± 7,6 (c)	- 85,8 ± 5,5 (e)	-	-	-
Hbzac	- 11,7 ± 8,0 (c)	- 76,6 ± 4,1 (f)	-	-	-
Hhfac	-12,3 ± 6,3 (d)	- 89,8 ± 5,8 (g)	-	-	-
Hpiprm	-	- 85,6 ± 3,3 (e)	-	-	-
Hdibm	-	- 82,1 ± 3,1 (e)	-	-	-
Hibpm	-	- 85,4 ± 3,1 (e)	-	-	-
HMeacac	-	- 103,1 ± 5,7 (h)	-	-	-
Htfac	-	- 94,8 ± 4,2 (g)	-	-	-

(a)=Ref. 31; (b)=Ref. 35; (c)=Ref. 32; (d)=Ref. 29; (e)=Ref. 36; (f)=Ref. 38; (g)=Ref. 39; (h)=Ref. 41; (i)=Ref. 42.

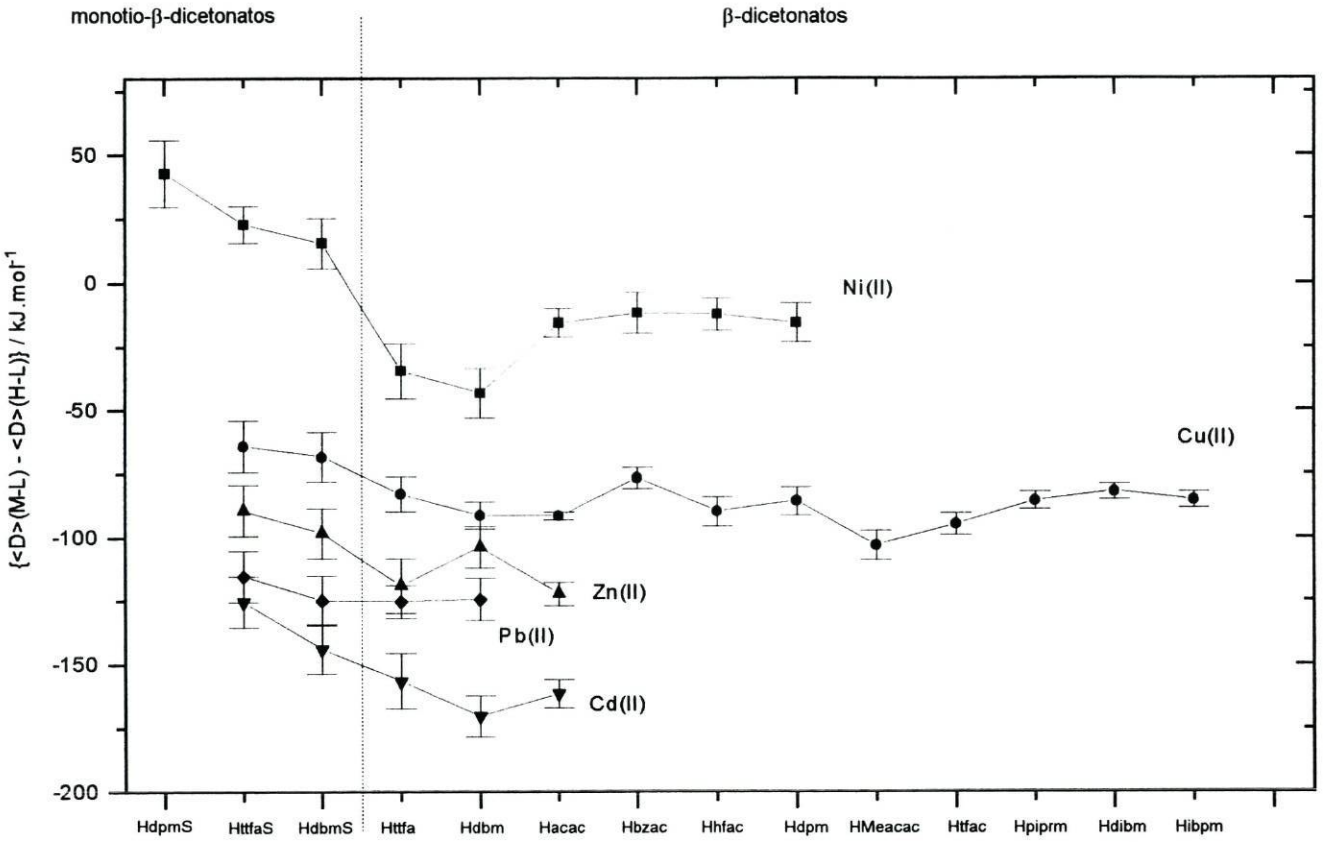


Figura 9.11 - Representação gráfica de {<D>(M-L) - D(H-L)} , para os diferentes metais em função dos ligandos.

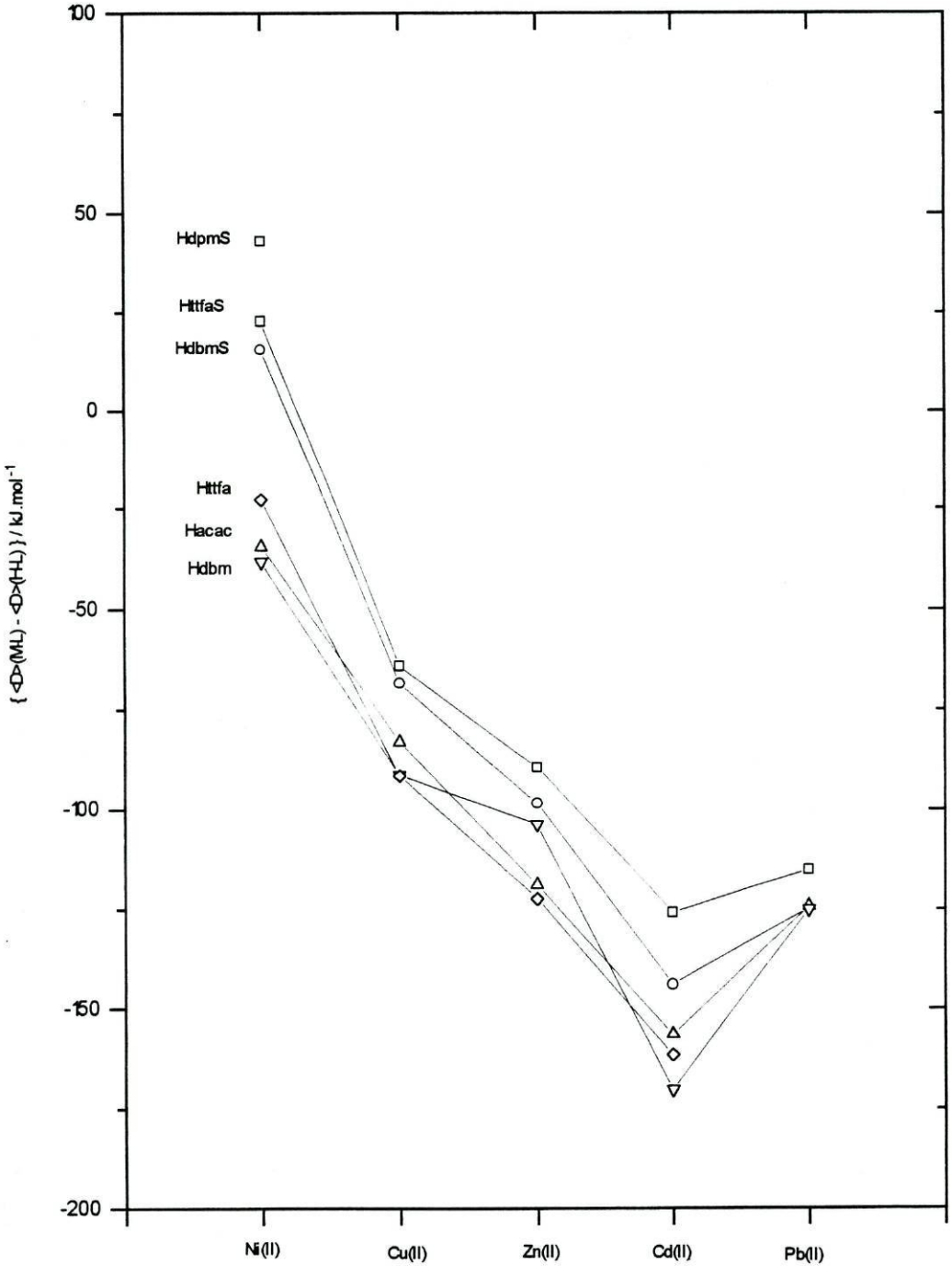


Figura 9.12 - Representação gráfica de {<D>(M - L) - D(H - L)} em função dos metais para os diferentes ligandos nos monotio-β-dicetonatos e nos β-dicetonatos.

Tabela 9.10 - Valores de <D>(M-O, βdic, g), para os β-dicetonatos metálicos, a 298,15 K.

Ligando	<D>(M-O, βdic, g) / kJ·mol^{-1}				
	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)
	β-DICETONATOS				
Hdbm	162 ± 13	138 ± 13	132 ± 13	99 ± 13	121 ± 13
Httfa	167 ± 14	143 ± 13	124 ± 14	106 ± 14	122 ± 13
Hacac	176 ± 13	138 ± 13	123 ± 13	103 ± 13	-
Hdpm	176 ± 13	141 ± 13	-	-	-
Hbzac	178 ± 13	146 ± 13	-	-	-
Hhfac	178 ± 13	136 ± 13	-	-	-
Hpiprm	-	141 ± 13	-	-	-
Hdibm	-	143 ± 13	-	-	-
Hibpm	-	141 ± 13	-	-	-
HMeacac	-	132 ± 13	-	-	-
Htfac	-	137 ± 13	-	-	-

Tabela 9.11 - Valores de <D>(M-S, βdicS, g), nos monotio-β-dicetonatos metálicos, a 298,15 K.

Ligando	<D>(M-S) / kJ·mol^{-1}				
	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)
	MONOTIO-β-DICETONATOS				
HdbmS	238 ± 22	178 ± 22	154 ± 22	142 ± 22	139 ± 22
HttfaS	241 ± 20	178 ± 22	171 ± 20	154 ± 20	148 ± 22
HdpmS	245 ± 24	-	-	-	-

Os resultados obtidos neste trabalho para as entalpias médias de dissociação metal-oxigénio <D>(M-O), em β-dicetonatos metálicos, correlacionam-se linearmente com as entalpias de atomização dos respectivos óxidos metálicos, na forma MO(cr), estando de acordo com a correlação já sugerida por Ribeiro da Silva e colaboradores[35, 45] (ver ponto 1.3.2 desta dissertação), fundamentada pelos autores na semelhança estrutural existente entre as ligações metal-oxigénio nos β-dicetonatos no estado gasoso e as correspondentes ligações dos óxidos metálicos cristalinos. Em metais com número de oxidação + 2 considerando os óxidos metálicos do tipo MO(cr) o processo seguidamente descrito para,

$$MO(cr) \xrightarrow{\Delta_a H_m^\circ} M(g) + O(g)$$

vem

$$\Delta_a H_m^\circ = \Delta_f H_m^\circ (M, g) + \Delta_f H_m^\circ (O, g) - \Delta_f H_m^\circ (MO, cr) \qquad (9.21)$$

Uma vez que os óxidos metálicos cristalinos considerados apresentam numa estrutura polimérica, na qual o metal está rodeado por quatro átomos de oxigénio (estruturas do tipo Blenda, Wurtzite, etc.), o valor <D>(M-O, óxido, cr) pode ser definido por:

$$<D>(M\text{-}O, \text{óxido, cr}) = (1/4)\,\Delta_a H_m^\circ \qquad (9.22)$$

Os valores das entalpias de atomização dos óxidos metálicos, calculados com base nos parâmetros relevantes existentes na literatura[30], permitiram o cálculo dos valores de <D>(M-O, óxido, cr) registados na tabela 9.12.

Os valores de <D>(M-O, βdic, g) apresentados por Ribeiro da Silva[35] foram recalculados usando o valor de {<D>(H-O, βdic)=368 ± 25 kJ·mol^{-1}}[43] (ver tabela 1.4). Para os diferentes β-dicetonatos metálicos de um mesmo metal, calculou-se o valor médio de <D>(M-O, βdic, g), considerando-se os valores existentes na literatura depois de recalculados, e os valores determinados nesta dissertação, conforme se encontra resumido

na tabela 9.12. Os valores registados na tabela 9.12 permitem estabelecer a correlação apresentada na figura 9.13, na qual se atribuiu a todos os valores de <D>(M-O, βdic, g) uma incerteza de ± 8 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Verifica-se, assim, a existência de uma relação linear entre os valores de <D>(M-O, óxidos, cr) e <D>(M-O, βdic, g), com um coeficiente de correlação de 0,9911, o que parece suportar que as aproximações e hipóteses efectuadas são aceitáveis.

Tabela 9.12 - Valores de <D>(M-O), para os β-dicetonatos metálicos, e para os óxidos metálicos, a 298,15 K.

Metal	<D>(M-O) / $kJ \cdot mol^{-1}$	
	ÓXIDOS METÁLICOS, MO(cr)	VALOR MÉDIO PARA OS β-DICETONATOS
Be(II)	296	251
Mg(II)	250	205
Ca(II)	266	230
Sr(II)	251	220
Ba(II)	244	216
Mn(II)	228	187
Co(II)	228	180
Ni(II)	230	173
Pd(II)	178	134
Cu(II)	186	140
Zn(II)	183	126
Cd(II)	155	103
Hg(II)	100	46
Pb(II)	165	122

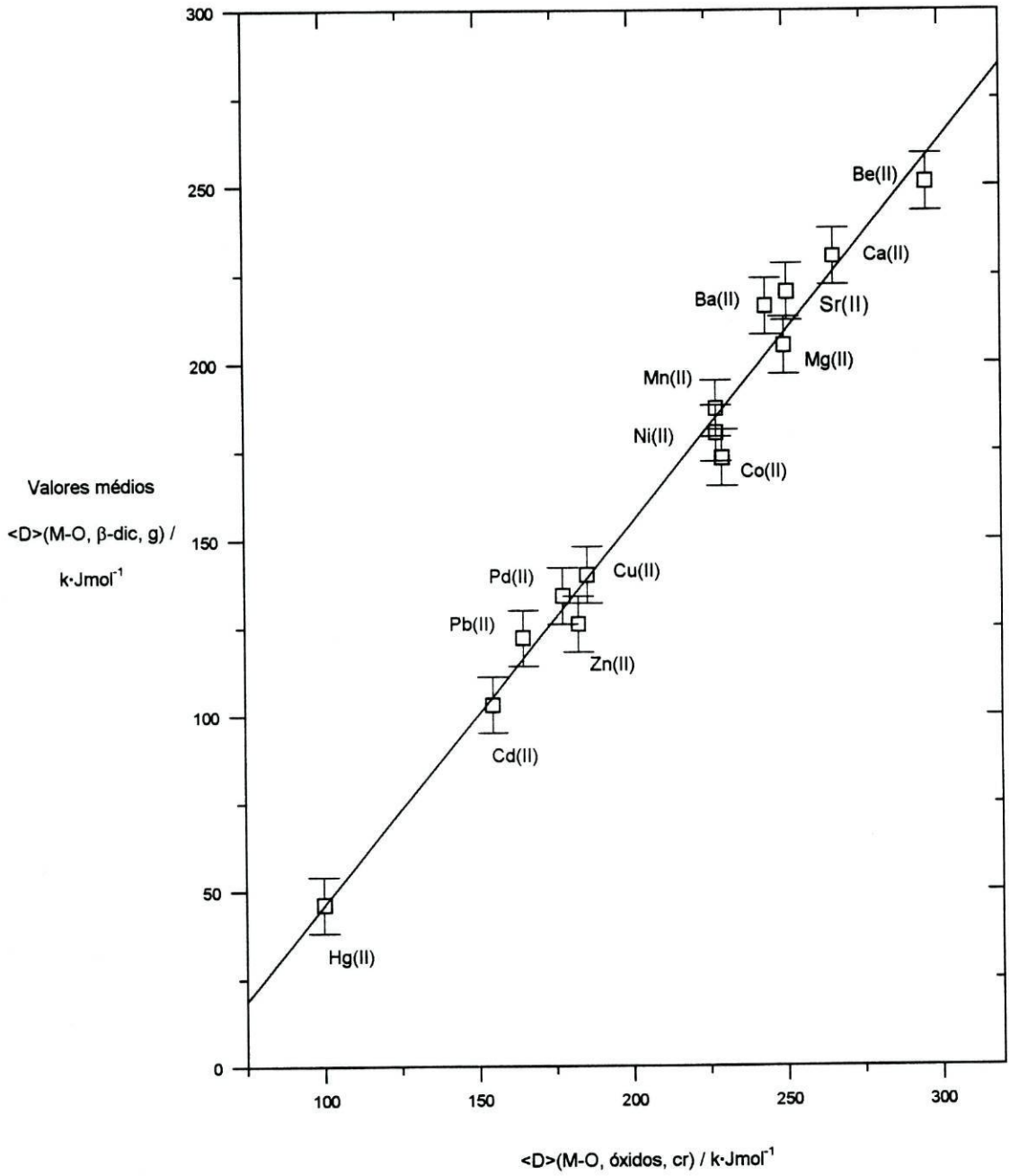


Figura 9.13 - Representação gráfica dos valores médios de <D>(M-O), obtidos nos β-dicetonatos metálicos em função dos valores <D>(M-O), calculados para os respecivos óxidos metálicos na forma MO(cr).

BIBLIOGRAFIA (CAPÍTULO 9)

1 - S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 59 (1971).

2 - E. W. Berg e K. P. Reed, *Anal. Chim. Acta*, **36**, 372 (1966).

3 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 1219 (1992).

4 - M. P. Kozina, D. N. Shigorin, A. P. Skoldinov e S. M. Skuratov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **160**, 135 (1965).

5 - R. J. Irving e M. A. V. Ribeiro da Silva, (Resultados não publicados).

6 - H. Koshimura, J. Saito e T. Okubo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 632 (1973).

7 - J. L. Burdett e M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2105 (1964).

8 - G. K. Schweitzer e E. W. Benson, *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 452 (1968).

9 - H. J. Bernstein e J. Powling, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 7353 (1951).

10 - L. W. Reeves, *Can. J. Chem.*, **35**, 1351 (1957).

11 - J. M. Hacking e G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **11**, 1015 (1979).

12 - R. J. Irving e I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 589 (1970).

13 - M. L. C. C. H. Ferrão, M. A. V. Ribeiro da Silva, S. Suradi, G. Pilcher e H. A. Skinner, *J. Chem. Thermodynamics*, **13**, 567 (1981).

14 - R. J. Irving e M. A. V. Ribeiro da Silva, *J.C.S. Dalton*, 798 (1975).

15 - P. A. Erastov, V. P. Kolesov e I. K. Igumenov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **58**, 1311 (1984).

16 - G. Briegleb e W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, **64**, 409 (1952).

17 - M. A. V. Ribeiro da Silva, G. Pilcher e J. M. Gonçalves, (Resultados não publicados).

18 - G. K. Schweitzer e E. W. Benson, *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 452 (1968).

19 - L. J. Burdett, M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2105 (1964).

20 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, J. M. Bruce, P. M. Guyan e G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 265 (1989).

21 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão e A. M. R. O. Alves da Silva, *J. Chem. Thermodynamics*, **25**, 579 (1993).

22 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos e L. M. P. F. Amaral, *J. Chem. Thermodynamics*, **27**, 565 (1995).

23 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, M. J. S. Monte, M. C. B. Alves e J. M. A. P. Vieira, *J. Chem. Thermodynamics*, **25**, 579 (1993).

25 - J. B. Pedley, R. D. Naylor e S. P. Kirby, "*Thermochemical Data of Organic Compounds*", Chapman and Hall, London (1986).

26 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, J. M. Gonçalves, P. M. Johnson, G. Pilcher, P. M.Burkinshaw e C. T. Mortimer, *Thermochimica Acta*, **247**, 245 (1994).

27 - P. M. Burkinshaw e C. T. Mortimer, *J. C. S. Dalton*, 75 (1984).

28 - S. Murata, M. Sakiyama e S. Seki, *Thermochimica Acta*, **88**, 121 (1985).

29 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. L. C. C. H. Ferrão, *Thermochimica. Acta*, **139**, 33 (1989).

30 - The NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Supplement nº 2, **11** (1982).

31 - R. Irving e T. N. Lockyer, *J. C. S. Dalton*, 2140 (1976).

32 - R. J. Irving e M. A. V. Ribeiro da Silva, *J.C.S. Dalton*, 399 (1978).

33 - P. M. Burkinshaw e C. T. Mortimer, *Thermochimica Acta*, **102**, 109 (1986).

34 - M. A. V. Ribeiro da Silva e A. M. M. V. Reis, *Thermochimica Acta*, **55**, 89 (1982).

35 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. L. C. C. H. Ferrão, *Pure & Appl. Chem.*, **60**, No. 8, 1225 (1988).

36 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, A. P. S. M. C. Carvalho, M. J. Akello e G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **16**, 137 (1984).

37 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte e J. Huinink, *J. Chem. Thermodynamics*, **27**, 175 (1995).

38 - M. A. V. Ribeiro da Silva e A. M. M. V. Reis, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 3080 (1979).

39 - M. A. V. Ribeiro da Silva e M. L. C. C. H. Ferrão, *J. Chem. Thermodynamics*, **20**, 359 (1988).

40 - M. A. V. Ribeiro da Silva e R. J. Irving, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 734 (1977).

41 - M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão, M. J. S. Monte, R. M. G. Esteves da Silva e J. C. Ribeiro, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 585 (1992).

42 - M. A. V. Ribeiro da Silva e G. Pilcher, R. J. Irving, *J. Chem. Thermodynamics*, **20**, 95 (1988).

43 - P. Sharpe e D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8339 (1991).

44 - W. Benson, *Chem. Reviews*, **78**, 23 (1978).

45 - M. A. V. Ribeiro da Silva *"Thermochemistry of β-diketones and metal-β-diketones. Metal-oxigen bond enthalpies"*, em " *Thermochemistry and its Applications to Chemical and Biological Systems*", M. A. V. Ribeiro da Silva, Editor. NATO ASI Series. Series C, Vol 119, Reidel, Dordrecht (1984).

APÊNDICES

APÊNDICE 1 - CÁLCULO DA VARIAÇÃO ADIABÁTICA DE TEMPERATURA, ΔT_{ad}

Num calorímetro do tipo isoperibol, a variação de temperatura não é exclusivamente devida à quantidade de calor libertada ou absorvida pelo processo em estudo. É também determinada pela transferência de calor entre o vaso calorimétrico e a sua vizinhança e pelos efeitos térmicos secundários, como por exemplo: calor de agitação, dissipação de calor no sensor de temperatura, calor gerado na rotação de mecanismos dentro do vaso calorimétrico, etc.

Designa-se usualmente por "variação de temperatura adiabática" a variação de temperatura que ocorreria no vaso calorimétrico se o processo em estudo ocorresse em condições perfeitamente adiabáticas e na ausência dos efeitos secundários anteriormente mencionados. O produto da variação de temperatura adiabática, ΔT_{ad}, pelo equivalente energético do calorímetro, ε_{cal}, corresponde à quantidade de calor, Q_{exp}, atribuído ao processo que ocorre no calorímetro:

$$Q_{exp} = \Delta T_{ad} \cdot \varepsilon_{cal} \qquad \text{(A1.1)}$$

Para uma curva típica de variação de temperatura em função do tempo, representada na figura A1.1, podem definir-se três períodos:

- **período inicial**, onde a variação de temperatura é exclusivamente devida à transferência de calor entre o calorímetro e a vizinhança e aos efeitos térmicos secundários existentes no período inicial;
- **período principal**, onde a variação de temperatura é devida ao processo em estudo, às transferência de calor entre o calorímetro e a vizinhança e aos efeitos térmicos secundários existentes neste período;
- **período final**, onde a variação de temperatura é exclusivamente devida à transferência de calor entre o calorímetro e a vizinhança e aos efeitos térmicos secundários existentes no período final.

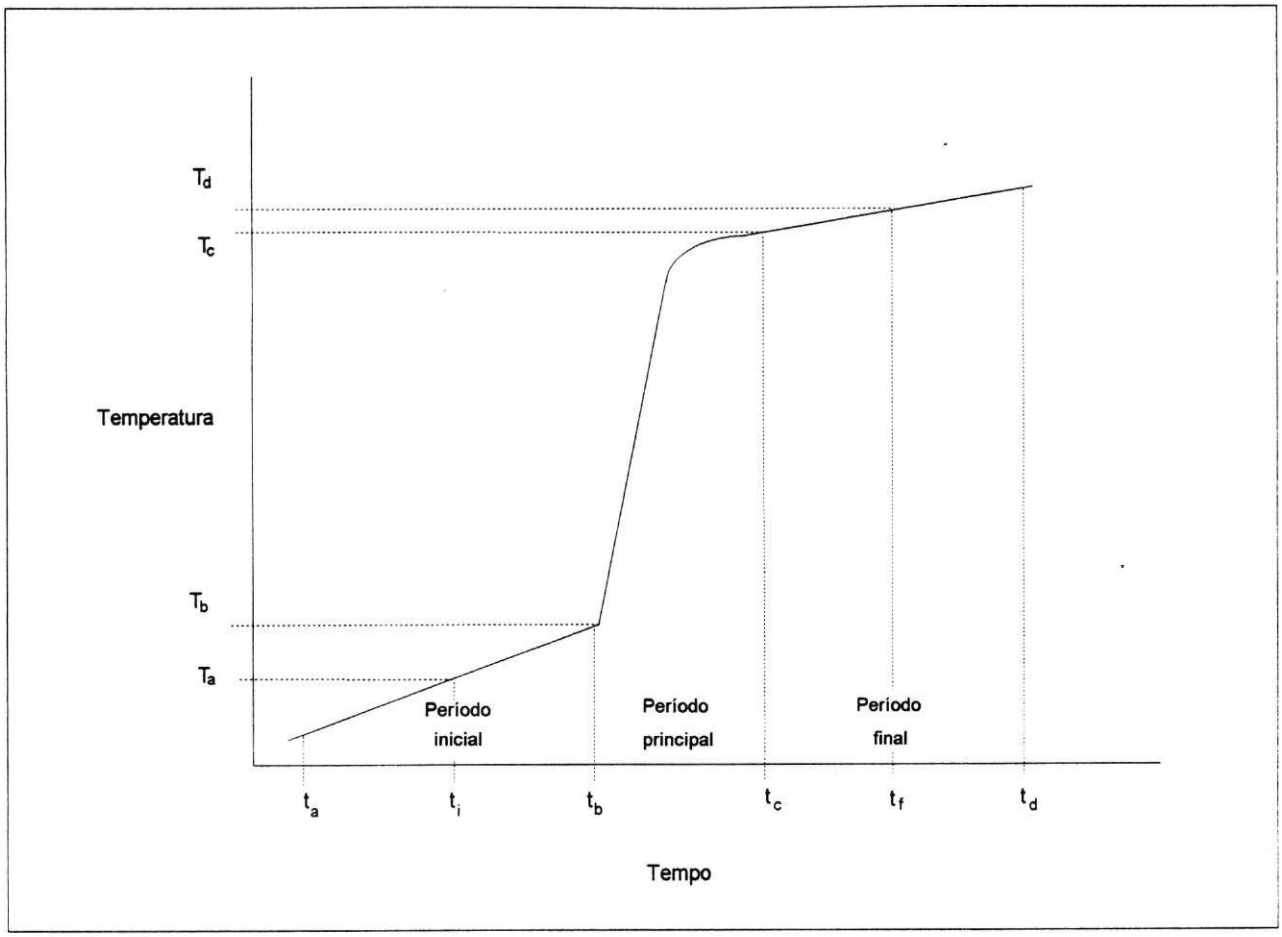


Figura A1.1 - Esquema de uma curva típica em calorimetria isoperibol

Em calorimetria isoperibol supõe-se que a transferência de calor entre o vaso calorimétrico e a vizinhança obedece à lei de arrefecimento de Newton:

$$q = \phi (T_v - T) \qquad \text{(A1.2)}$$

em que:

q - fluxo de calor entre o vaso calorimétrico e a vizinhança

T - temperatura no vaso calorimétrico

T_v - temperatura da vizinhança

ϕ - constante específica do sistema

Assim, a variação de temperatura, T, ao longo do tempo, durante os períodos inicial e final, dT/dt, é descrita da seguinte forma:

$$\frac{dT}{dt} = \mu + K\,(T_v - T) \qquad \text{(A1.3)}$$

onde:

μ - é contribuição resultante do calor gerado, de uma forma constante, na agitação, no sensor de temperatura, etc.

$K\,(T_v - T)$ - representa a variação de temperatura resultante da transferência de calor entre o vaso calorimétrico e a vizinhança {($K = \phi / \varepsilon$) em que ε é o equivalente energético do calorímetro}.

Tendo em conta que dT/dt = 0, quando a temperatura de convergência é atingida, $T=T_\infty$, tem-se:

$$\frac{dT}{dt} = 0 = \mu + K\,(T_v - T_\infty) \qquad \text{(A1.4)}$$

$$\mu = -K\,(T_v - T_\infty) \qquad \text{(A1.5)}$$

substituindo μ, na equação (A1.3), obtem-se:

$$\frac{dT}{dt} = -K\,(T_v - T_\infty) + K\,(T_v - T)$$

$$\frac{dT}{dt} = K\,(T_\infty - T) \qquad \text{(A1.6)}$$

onde T_∞, é dado por:

$$T_\infty = T_v + \mu / K \qquad \text{(A1.7)}$$

Por integração da equação (A1.6), nos períodos inicial e final, obtem-se:

- para o período inicial:

$$T_i = T_\infty - (T_\infty - T_b) \exp\{ - K(t - t_b)\} \qquad \text{(A1.8)}$$

- para o período final:

$$T_f = T_\infty - (T_\infty - T_c) \exp\{ - K(t - t_c)\} \qquad \text{(A1.9)}$$

onde T_b e T_c são, respectivamente, as temperaturas nos instantes de tempo t_b e t_c, para o início e para o fim do período principal.

Assume-se, de uma forma geral, que os valores de, μ, K e T_v são constantes para uma determinada experiência. A constante, K, usualmente designada por constante de fuga térmica, pode ser calculada com base dos resultados experimentais. Considerando a equação (A1.6), para as temperaturas T_1 e T_2, nos períodos inicial ou final temos:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_1} = K (T_\infty - T_1) \qquad \text{(A1.10)}$$

e

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_2} = K (T_\infty - T_2) \qquad \text{(A1.11)}$$

efectuando a diferença entre a equação (A1.10) e (A1.11), obtem-se a seguinte expressão:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_1} - \left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_2} = K\,(T_\infty - T_1) - K\,(T_\infty - T_2) \qquad \text{(A1.12)}$$

$$K = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_1} - \left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_2}}{T_2 - T_1} \qquad \text{(A1.13)}$$

De forma a minimizar o erro numérico no cálculo de K, são geralmente considerados para, T_1 e T_2, os valores médios de temperatura, respectivamente, nos períodos inicial e final.

A temperatura de convergência pode também ser calculada, por rearranjo da equação (A1.6) com base no valor de K, a partir da seguinte equação:

$$T_\infty = T + \frac{1}{K}\left(\frac{dT}{dt}\right)_T \qquad \text{(A1.14)}$$

onde $\left(\frac{dT}{dt}\right)_T$ é a derivada da temperatura em função do tempo, a uma temperatura T, no período inicial ou final.

No período principal, a variação de temperatura com o tempo, depende das trocas de calor com a vizinhança e do calor gerado ou absorvido no vaso calorimétrico durante nesse período, sendo também descrita pela equação diferencial (A1.6). Desta forma a variação de temperatura adiabática, ΔT_{ad} , para um determinado processo que ocorra no período principal é dada por:

$$\Delta T_{ad} = T_c - T_b - \Delta T_{corr} \qquad \text{(A1.15)}$$

onde

$$\Delta T_{corr} = K \int_{t_b}^{t_c} (T_\infty - T) \qquad \text{(A1.16)}$$

em que, T_b e T_c, são as temperaturas, respectivamente, nos instantes t_b e t_c,

As equações, (A1.8), (A1.9) e (A1.15), são soluções exactas, neste tipo de sistemas, se a variação de temperatura com o tempo obedecer à lei de arrefecimento de Newton e se, tal como foi dito anteriormente, os valores de μ, K e T_v se mantiverem inalterados. No entanto, para pequenos intervalos de tempo, as funções exponenciais apresentadas nas equações, (A1.8), (A1.9) são muito bem descritas por uma função quadrática ou mesmo linear[1, 2], já que, de uma forma geral, (para os calorímetros do tipo isoperibol com resistência térmica entre o vaso calorimétrico e a vizinhança muito elevada), o valor da constante de arrefecimento, K, é muito baixo e portanto os expoentes, $K(t - t_b)$ e $K(t - t_e)$, são usualmente muito baixos. Deste modo e considerando a substituição de funções nas equações (A1.8) e (A1.9), estas tomam a seguinte forma:

- período inicial

$$T_i = A_{20} + A_{21}\, t + A_{22}\, t^2 \qquad \text{(A1.17)}$$

$$T_i = A_{10} + A_{11}\, t \qquad \text{(A1.18)}$$

- período final

$$T_f = B_{20} + B_{21}\, t + B_{22}\, t^2 \qquad \text{(A1.19)}$$

$$T_f = B_{10} + B_{11}\, t \qquad \text{(A1.20)}$$

onde os respectivos coeficientes, A_i e B_i, são obtidos por ajuste por mínimos quadrados dos resultados experimentais (T, t). O cálculo da variação de temperatura com o tempo é assim efectuado por diferenciação das expressões apresentadas anteriormente e, deve ser referido à temperatura média dos períodos inicial e final, de forma a minimizar o erro resultante da substituição de equações.

Para o caso de ajuste quadrático dos períodos inicial e final:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{<T_i>} = A_{21} + 2.A_{22}<t_i> \qquad \text{(A1.21)}$$

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{<T_f>} = B_{21} + 2.B_{22}<t_f> \qquad \text{(A1.22)}$$

e, para um ajuste linear:

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{<T_i>} = A_{11} \qquad \text{(A1.23)}$$

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{<T_f>} = B_{11} \qquad \text{(A1.24)}$$

$<T_i>$ e $<T_i>$ são as temperaturas, respectivamente, para um tempo médio do período inicial, e para o tempo médio final, $<t_i>$ e $<t_f>$. A constante de arrefecimento, K, pode então ser calculada pela expressão:

$$K' = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{<T_i>} - \left(\frac{dT}{dt}\right)_{<T_f>}}{<T_f> - <T_i>} \qquad \text{(A1.25)}$$

A temperatura de convergência, T_∞, é calculada pela equação (A1.26) ou pela (A1.27) derivadas da equação (A1.14):

$$T_\infty = \langle T_i \rangle + \frac{1}{K'} \left(\frac{dT}{dt}\right)_{\langle T_i \rangle} \qquad \text{(A1.26)}$$

ou

$$T_\infty = \langle T_f \rangle + \frac{1}{K'} \left(\frac{dT}{dt}\right)_{\langle T_f \rangle} \qquad \text{(A1.27)}$$

sendo, em qualquer dos casos, as equações, (A1.26) e (A1.27), matematicamente equivalentes.

Na literatura são descritos vários métodos para calculo da variação de temperatura adiabática, tendo sido todos eles, de uma forma ou de outra, baseados no modelo anteriormente descrito.

Método de Regnault - Pfaundler

É um método numérico, descrito por vários autores (*vide* por exemplo Wadsö[2]) desenvolvido por aplicação directa da equação (A1.15), em que o valor de, ΔT_{corr}, é calculado pela equação (A1.28)

$$\Delta T_{corr} = K \int_{t_b}^{t_c} (T_\infty - T_m)\, dt \qquad \text{(A1.28)}$$

onde T_m, é a média das temperaturas no período principal, calculada, por:

$$T_m = \frac{1}{t_c - t_b} \int_{t_b}^{t_c} T\,dt \qquad \text{(A1.29)}$$

Os valores de K, T_∞, T_b e T_C , são obtidos a partir das funções obtidas no ajuste por mínimos quadrados dos períodos inicial e final. O integral da temperatura no intervalo de tempo, t_b a t_c, é calculado numericamente, pelo método dos trapézios, pelo método de Newton, ou outro método numérico de integração aplicável aos resultados experimentais.

O erro associado ao cálculo da variação de temperatura adiabática, ΔT_{ad}, neste método de cálculo, é fortemente dependente dos erros associados à determinação da constante de arrefecimento K. Deste modo, é desaconselhável a aplicação directa do método de Regnault-Pfaundler em situações que, experimentalmente, se observe uma variação muito pequena de temperatura, pois isso implicará a existência de uma pequena diferença entre as derivadas da temperatura em relação ao tempo,

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{<T_i>} - \left(\frac{dT}{dt}\right)_{<T_f>}$$

e uma pequena diferença entre $<T_f>$ e $<T_i>$, conduzindo a um erro associado ao cálculo da constante de arrefecimento, K muito elevado.

O método de Regnault-Pfaundler pode, no entanto, ser aplicado com base no conhecimento prévio do valor da constante de arrefecimento, K, para o sistema, nas mesmas condições experimentais.

Método das áreas de Dickinson[4]

O método de Dickinson, muitas vezes também denominado método de compensação das áreas, é um método gráfico em que, por aproximação, se admite um comportamento linear nos períodos inicial e final. Dickinson mostrou que, se se escolher um instante de tempo, t_x, no período principal no qual se verifique que:

$$\int_{t_b}^{t_x} (T - T_b)\,dt = \int_{t_x}^{t_c} (T_c - T)\,dt \qquad \text{(A1.30)}$$

e se se considerar um comportamento linear para os períodos final e inicial, ter-se-á, por extrapolação para o instante de tempo, t_x, no período inicial, T_{xi}:

$$T_{xi} = T_b + G_b (t_x - t_b) \qquad \text{(A1.31)}$$

e no período final, T_{xf}:

$$T_{xf} = T_c + G_c (t_x - t_c) \qquad \text{(A1.32)}$$

onde G_b, e G_c , são as derivadas da temperatura em ordem ao tempo para os períodos inicial e final, nos instantes de tempo, t_b e t_c. O valor de ΔT_{ad} é directamente calculado pela diferença entre T_{xf} e T_{xi} ,

$$\Delta T_{ad} = T_{xf} - T_{xi}. \qquad \text{(A1.33)}$$

Método das áreas de Challoner, Gundry e Meetham[5]

Challoner, Gundry e Meetham, mostraram que:

$$\Delta T_{ad} = T_{xf} - T_{xi} \quad \text{(A1.34)}$$

em que T_{xi} e T_{xf} , são os valores de temperaturas que se obtêm por extrapolação dos períodos inicial e final, com base nas equações (A1.8) e (A1.9), deduzidas por integração da equação (A1.6), para um instante de tempo t_x,

$$T_{xi} = T_\infty - (T_\infty - T_b) \exp\{-K(t_x - t_b)\} \quad \text{(A1.35)}$$

$$T_{xf} = T_\infty - (T_\infty - T_c) \exp\{-K(t_x - t_c)\} \quad \text{(A1.36)}$$

em que o tempo t_x, é escolhido iterativamente de forma a que:

$$\int_{t_b}^{t_x} (T - T_i)\, dt = \int_{t_x}^{t_c} (T_f - T)\, dt \quad \text{(A1.37)}$$

onde T_i e T_f são as funções da temperatura com o tempo, ajustadas numericamente, para o período inicial e final.

Assim, a partir da equação (A1.15) e (A1.16) e na transformação do integral da equação (A1.16) na soma de quatro integrais equivalentes ao anterior,

$$\Delta T_{corr} = K \int_{t_b}^{t_c} (T_\infty - T) = K\{\int_{t_b}^{t_x} (T_\infty - T_i) - \int_{t_b}^{t_x} (T - T_i) + \int_{t_x}^{t_c} (T_\infty - T_f) + \int_{t_x}^{t_c} (T_f - T)\} \quad \text{(A1.38)}$$

por substituição da equação (A1.37) na equação (A1.38) temos:

$$\Delta T_{corr} = K \int_{t_b}^{t_c} (T_\infty - T) = K \{ \int_{t_b}^{t_x} (T_\infty - T_i) + \int_{t_x}^{t_c} (T_\infty - T_f) \} \quad (A1.39)$$

Por rearranjo das equações (A1.8) e (A1.9) obtem-se,

$$T_\infty - T_i = (T_\infty - T_b) \exp \{ - K(t - t_b) \} \quad (A1.40)$$

$$T_\infty - T_f = (T_\infty - T_c) \exp \{ - K(t - t_c) \} \quad (A1.41)$$

Integrando as equações anteriores,

$$\int_{t_b}^{t_x} (T_\infty - T_i) = - (T_\infty - T_b) [\exp \{ - K(t_x - t_b) \} - 1] / K \quad (A1.42)$$

$$\int_{t_x}^{t_c} (T_\infty - T_f) = - (T_\infty - T_c) [1 - \exp \{ - K(t_x - t_c) \}] / K \quad (A1.43)$$

por substituição as equações (A1.42) e (A1.43) na equação (A1.39) e esta na equação (A1.15) obtem-se:

$$\Delta T_{ad} = (T_\infty - T_b) \exp \{ - K(t_x - t_b) \} - (T_\infty - T_c) \exp \{ - K(t_x - t_c) \}. \quad (A1.44)$$

A aplicação directa deste método implica o ajuste, por mínimos quadrados, dos valores experimentais no período inicial e final às equações (A1.8) e (A1.9) e cálculo subsequente da constante, K, e da temperatura de convergência, T_∞. Tal como já foi

sugerido anteriormente, as equações (A1.8) e (A1.9) podem ser substituídas por um polinómio de primeiro ou segundo grau. No caso em que se efectuem as substituições anteriormente mencionadas, o cálculo iterativo de instante de tempo t_x, com base na equação (A1.37) é efectuado usando as equações ajustadas para T_i e T_f (polinómio de primeiro ou segundo grau), obtendo-se para a equação final de cálculo de ΔT_{ad}:

no caso de ajuste linear

$$\Delta T_{ad} = B_{10} + B_{11}\, t_x - A_{10} - A_{11}\, t_x \qquad \text{(A1.45)}$$

e para o caso de um ajuste quadrático,

$$\Delta T_{ad} = B_{20} + B_{21}\, t_x + B_{22}\, t_x^{\,2} - A_{20} - A_{21}\, t_x - A_{22}\, t_x^{\,2} \qquad \text{(A1.46)}$$

BIBLIOGRAFIA (APÊNDICE 1)

1 - J. Coops, R. S. Jessup e K. van Nes, "*Calibrations of calorimeters for reactions in bomb at constante volume*", Cap 3 em "*Experimental Thermochemistry*", F. D. Rossini, Editor, Interscience, New York (1956).

2 - S. R. Gunn, *J. Chem. Thermodynamics*, **3**, 19 (1971).

3 - I. Wadsö, *Science Tools*, **13**, 33 (1966).

4 - H. C. Dickinson, *Bull. Nat. Bur. Std. (U.S.)*, **11**, 189 (1914).

5 - A. R. Challoner, H. A. Gundry e A. R. Meetham, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, **A247**, 553 (1955).

APÊNDICE 2 - CÁLCULO DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA ADIABÁTICA NO PROGRAMA "LABTERMO"

O programa "LABTERMO" foi elaborado em linguagem BASIC, para um microcomputador do tipo IBM PC. Foram desenvolvidas várias versões deste programa, adaptadas a diferentes tipos de calorímetros do tipo isoperibol. LABTERMO, calcula a variação de temperatura adiabática, ΔT_{ad}, pelo método de Regnault-Pfaundler e pelo método das áreas proposto por Challoner, Gundry e Meetham. Na figura A2.1 é apresentado um diagrama geral do programa que é essencialmente constituido por três partes.

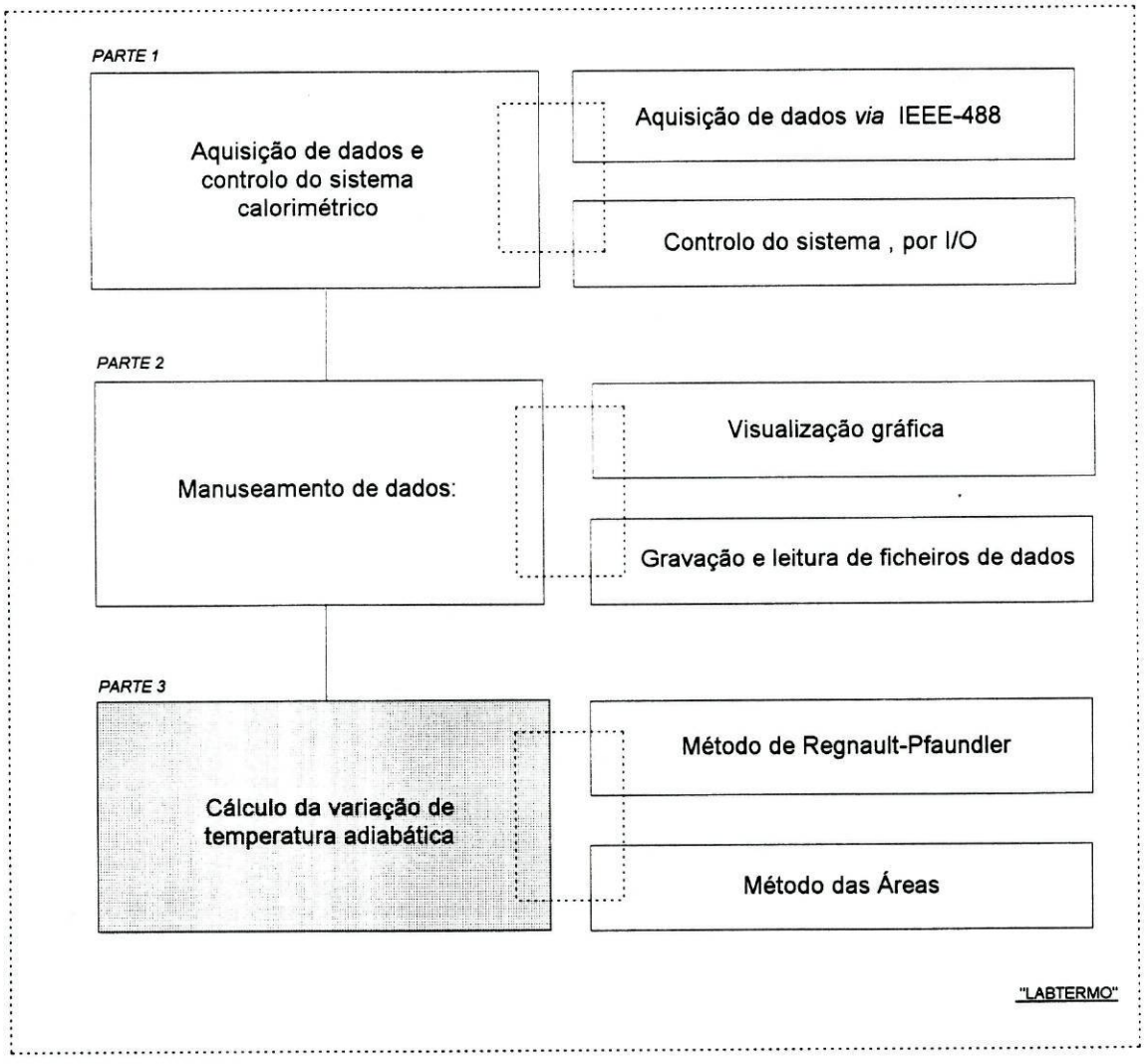


Figura A2.1 - Diagrama geral do programa "LABTERMO"

A "Parte 1", relativa à aquisição de dados e controlo do sistema calorimétrico, e a "Parte 2", relativa ao manuseamento de dados, foram apresentadas, para cada um dos casos, ao longo deste trabalho na descrição dos diferentes sistemas calorimétricos. A "Parte 3", relativa ao cálculo da variação de temperatura adiabática, ΔT_{ad}, é apresentada esquematicamente nas figuras A2.2 e A2.3, respectivamente, para os casos do cálculo pelo método de Regnault-Pfaundler[1] e cálculo pelo método de Áreas, proposto por Challoner, Gundry e Meetham [2] (ver Apêndice 1).

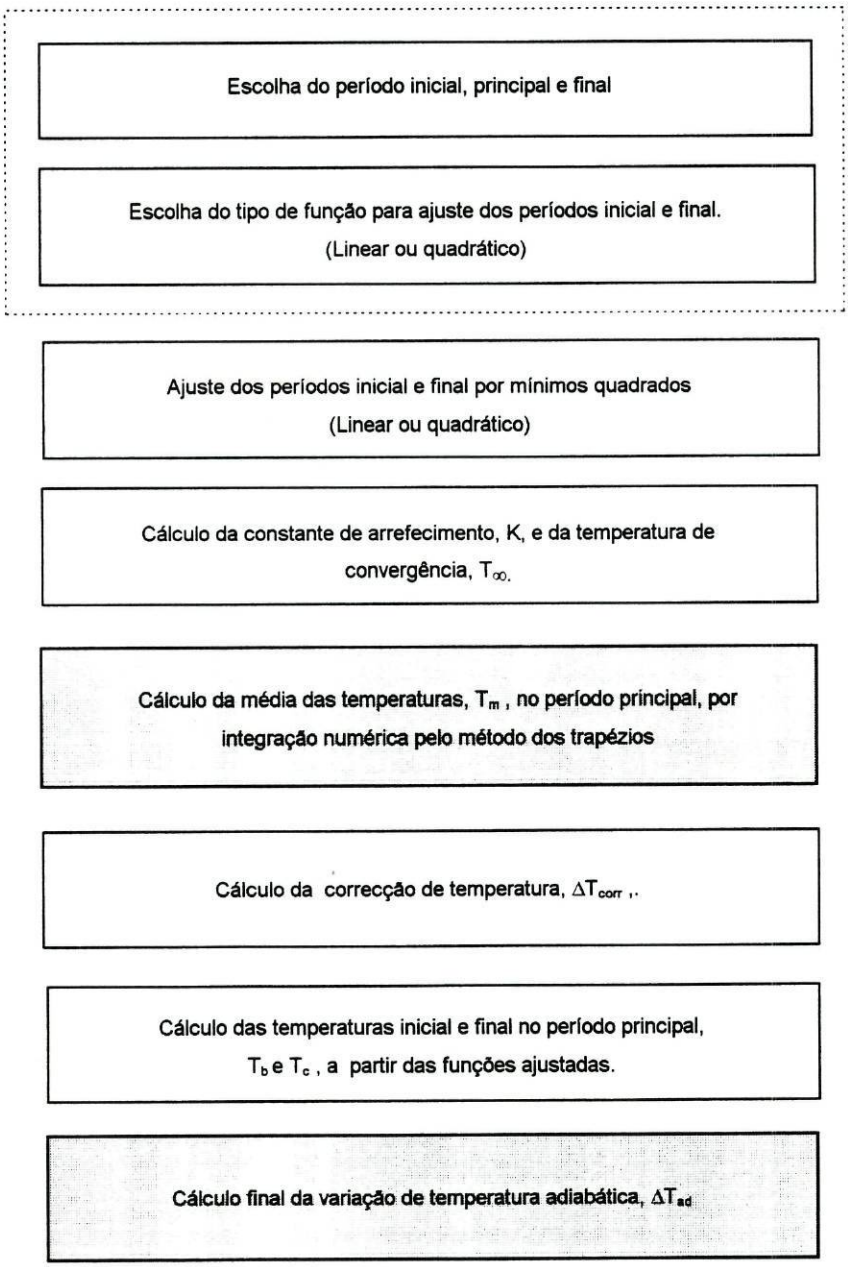


Figura A2.2 - Diagrama da sequência da rotina de cálculo, pelo método de Regnault-Pfaundler.

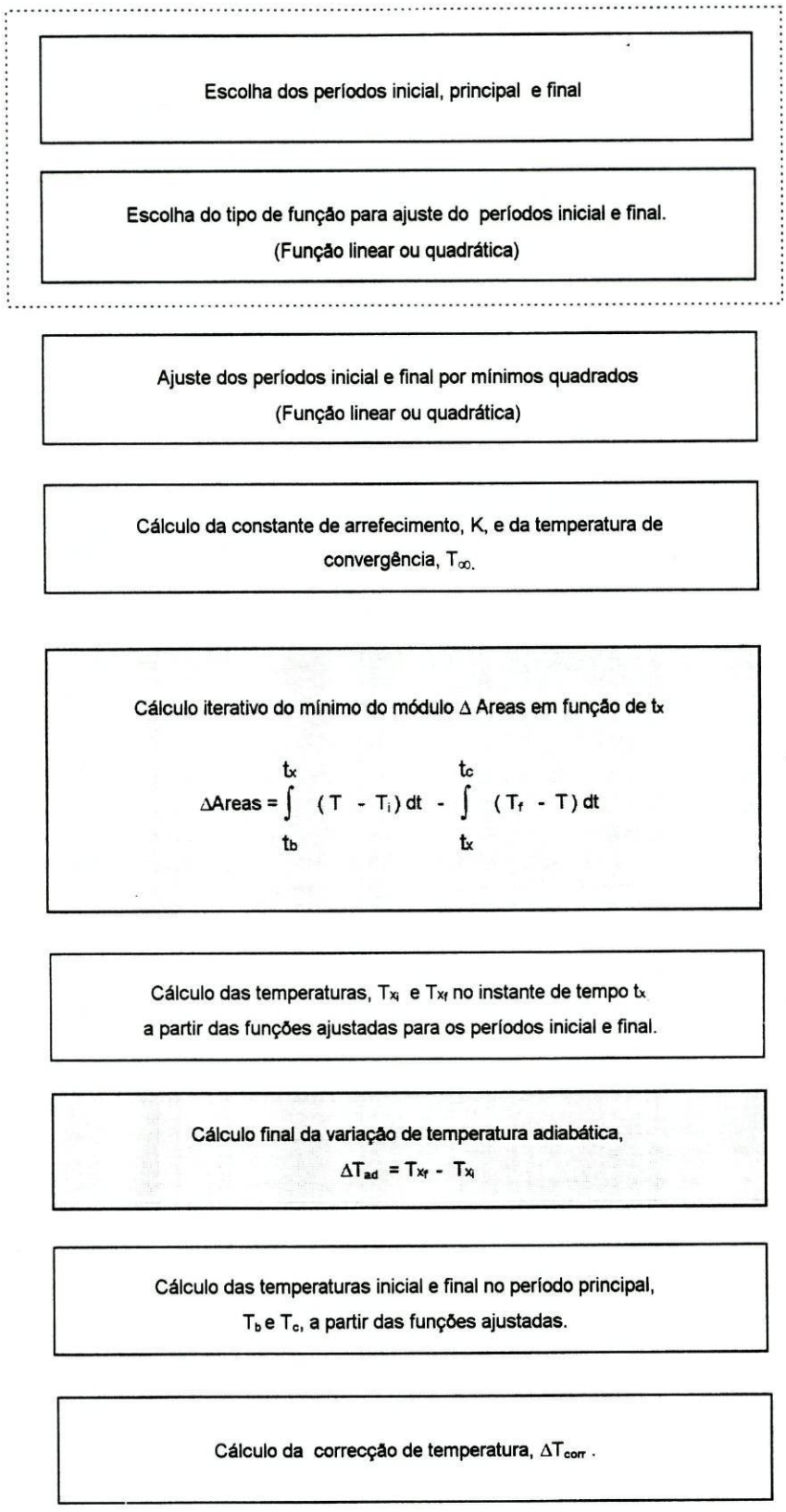


Figura A2.3 - Diagrama da sequência da rotina de cálculo, pelo método das Áreas.

TESTE DO PROGRAMA

O cálculo da variação de temperatura adibática, ΔT_{ad}, foi testado por comparação dos resultados obtidos neste programa, com os resultados obtidos num outro programa desenvolvido por Pilcher[3] que calcula ΔT_{ad} pelo método de Regnault-Pfaundler (ajuste linear do período inicial e final). As diferenças encontradas entre os valores obtidos no programa LABTERMO e no programa já existente, são pouco significativas e resultam do facto de o programa LABTERMO efectuar cálculos com variáveis de dupla precisão, o que não acontece no outro programa.

Os resultados obtidos pelo método de Regnault-Pfaundler numa série de experiências são idênticos, quer se considere um ajuste linear ou quadrático, já que o valor numérico da derivada da temperatura em função do tempo, nos períodos inicial e final, é, em ambos os casos, calculado no valor médio de tempo, o que conduz a numa minimização do erro de cálculo da derivada pelo ajuste linear.

BIBLIOGRAFIA (APÊNDICE 2)

1 - I. Wadsö, *Science Tools*, **13**, 33 (1966).

2 - A. R. Challoner, H. A. Gundry e A. R. Meetham, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, **A247**, 553 (1955).

3 - G. Pilcher, "*Programa Deltad 30*", Department of Chemistry, University of Manchester, England (1979).

APÊNDICE 3 - DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO, NO ESTADO CRISTALINO, A 298,15 K, DO ACETATO DE NÍQUEL(II) ANIDRO, ACETATO DE NÍQUEL(II) TETRAHIDRATADO, ACETATO DE CÁDMIO(II) ANIDRO, E ACETATO DE CÁDMIO(II) DIHIDRATADO.

Os valores existentes na literatura[1] para as entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, para os acetatos de níquel(II) e cádmio(II) anidros,

$$\Delta_f H_m^\circ \{Ni(CH_3COO)_2, cr\} = (- 966 \pm 17)^{(1)} \ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\circ \{Cd(CH_3COO)_2, cr\} = (- 966)^{(1)} \ kJ \cdot mol^{-1}$$

apresentam, respectivamente, ou uma elevada incerteza associada ou a não indicação dela, não se fazendo, na literatura, qualquer referência ao trabalho experimental que originou os referidos valores, o que limita a sua aplicabilidade em posteriores cálculos de outras grandezas termoquímicas de precisão.

Verificou-se que, em alguns casos, o sal metálico mais adequado para utilização no estudo calorimétrico de complexos metálicos era o respectivo acetato metálico hidratado, devido à sua solubilidade em solventes orgânicos e reactividade com os ligandos. Na ausência de resultados na literatura para a entalpia molar de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, do acetato de níquel(II) tetrahidratado e do acetato de cádmio(II) dihidratado, estes foram determinados, neste trabalho, por calorimetria de solução reacção, com base nos esquemas reaccionais esquematizados nas figuras A3.1 e A3.3. Foram também determinadas as entalpias molares de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, do acetato de níquel(II) e acetato de cádmio(II) anidros, com base nos esquemas reaccionais esquematizados nas figuras A3.2 e A3.4.

As experiências de calorimetria de solução-reacção para o estudo termoquímico destes compostos, foram realizadas no calorímetro "B".

A3.1 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO, NO ESTADO CRISTALINO, A 298,15 K, DO ACETATO DE NÍQUEL(II) TETRAHIDRATADO, E ACETATO DE NÍQUEL(II) ANIDRO.

$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00\ H_2O(cr)$

O diagrama termoquímico usado na determinação experimental da entalpia molar de formação padrão do acetato de níquel(II) tetrahidratado, está representado no esquema A3.1. Utilizou-se como solvente uma solução de ácido clorídrico 1,000 mol·dm^{-3}, Merck Titrisol. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_2, ΔH_3 e ΔH_5, são apresentados nas tabelas A3.2 A3.3 e A3.4. O valor de ΔH_1, entalpia molar de dissolução padrão, a 298,15 K, de $H_2O(l)$, em HCl 1,000 mol·dm^{-3}, foi calculada com base nos valores existentes na literatura[2] para a entalpia molar de formação, a 298,15 K, de soluções aquosas de ácido clorídrico: $\Delta H_1 = -0{,}0188 \pm 0{,}0010$ kJ·mol^{-1}.

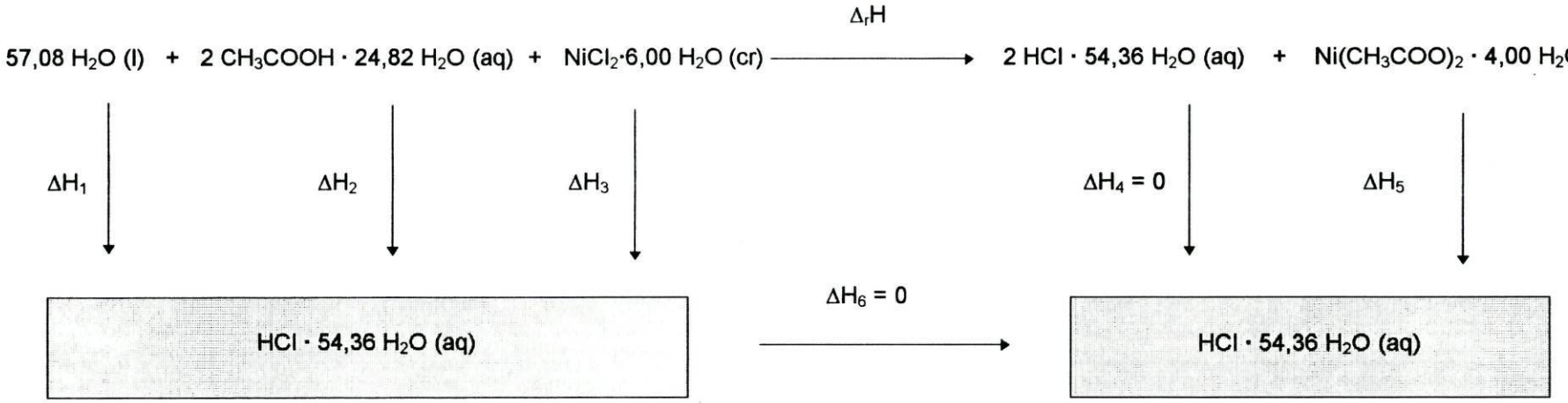
Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas, utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, conduziram ao cálculo de $\Delta_r H_m^\circ = +2{,}79 \pm 0{,}91$ kJ·mol^{-1} para a reacção descrita no esquema A3.1 e ao valor da entalpia molar de formação padrão, a 298,15 K, do acetato de níquel(II) tetrahidratado no estado cristalino:

$$\Delta_f H_m^\circ \{Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00\ H_2O,\ cr\} = -2168{,}2 \pm 1{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Tabela A3.1 - Parâmetros termodinâmicos auxiliares usados no cálculo de $\Delta_f H_m^\circ \{Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00\ H_2O,\ cr\}$.

Composto	$\Delta_f H_m^\circ$ (298,15 K) / kJ·mol^{-1}	Referência
$H_2O(l)$	- 285,830 ± 0,042	2
CH_3COOH *em* 24,82 H_2O (aq)	- 485,16 ± 0,01	2
$NiCl_2 \cdot 6{,}00\ H_2O(cr)$	- 2103,17 ± 0,21	2
HCl *em* 54,36 H_2O (aq)	- 165,42 ± 0,01	2

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00\ H_2O$ (cr)



$$\Delta_r H = 57{,}08\ \Delta H_1 + 2\ \Delta H_2 + \Delta H_3 - 2\ \Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = +2{,}79 \pm 0{,}91\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00\ H_2O, cr\} = -2168{,}2 \pm 1{,}0\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Esquema A3.1

Tabela A3.2 - Resultados para a dissolução-reacção de ácido acético 2,000 mol·dm^{-3} em ácido clorídrico 1,000 mol·dm^{-3} contendo H_2O.

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH exp. / kJ·mol^{-1}
1	0,34822	76,802	50,03	0,02082	0,00107	578,44	- 0,902
2	0,25042	79,774	40,00	0,01858	0,00099	559,12	- 1,121
3	0,27981	79,542	40,00	0,01802	0,00080	573,14	- 0,831
4	0,23587	79,654	40,00	0,01847	0,00085	560,76	- 1,025
5	0,30547	79,657	49,95	0,02245	0,00101	576,15	- 0,966

Valor médio: ΔH_2 = - 0,97 ± 0,10

Tabela A3.3 - Resultados para a dissolução-reacção de $NiCl_2$·6,00H_2O(cr) em ácido clorídrico 1,000 mol·dm^{-3} contendo H_2O e CH_3COOH 2,000 mol·dm^{-3}.

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH exp. / kJ·mol^{-1}
1	0,05148	79,574	53,66	0,02489	- 0,00369	557,10	+ 9,493
2	0,05094	79,648	40,00	0,01844	- 0,00424	561,59	+ 11,111
3	0,04784	79,647	40,00	0,01834	- 0,00412	564,63	+ 11,569
4	0,11475	79,645	40,00	0,01844	- 0,00816	561,16	+ 9,486
5	0,10252	79,638	49,95	0,02292	- 0,00765	564,06	+ 10,005

Valor médio: ΔH_3 = + 10,33 ± 0,86

Tabela A3.4 - Resultados para a dissolução-reacção de $Ni(CH_3COO)_2$·4,00H_2O(cr) em ácido clorídrico 1,000 mol·dm^{-3}.

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH exp. / kJ·mol^{-1}
1	0,11179	79,425	50,22	0,02331	- 0,00337	554,65	+ 4,161
2	0,07515	98,828	45,11	0,03231	- 0,00221	556,50	+ 4,073
3	0,09727	98,832	39,99	0,02827	- 0,00331	563,88	+ 4,775
4	0,07012	98,894	50,21	0,03619	- 0,00217	553,74	+ 4,265
5	0,06729	98,870	40,00	0,02871	- 0,00255	555,80	+ 5,242
6	0,07292	79,507	40,02	0,01842	- 0,00243	560,49	+ 4,648

Valor médio: ΔH_5 = + 4,53 ± 0,36

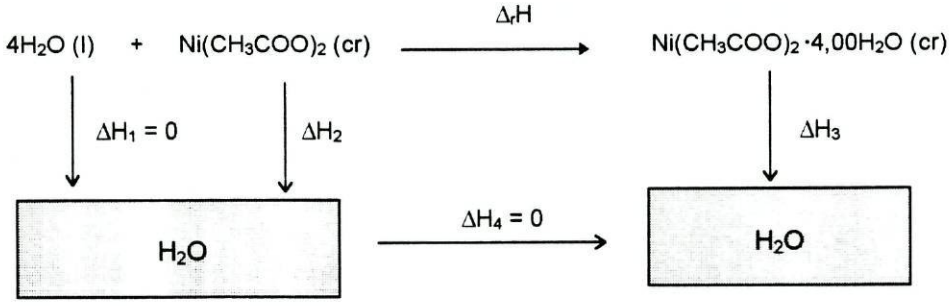
$Ni(CH_3COO)_2.(cr)$

O diagrama termoquímico usado na determinação experimental da entalpia molar de formação padrão do acetato de níquel(II) anidro está representado no esquema A3.2. Utilizou-se como solvente água desionizada. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_2, e ΔH_3, são apresentados, respectivamente, nas tabelas A3.5 e A3.6.

Os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, conduziram ao cálculo de $\Delta_r H_m^\circ = -63,38 \pm 0,82\ kJ \cdot mol^{-1}$ para a reacção descrita no esquema A3.2 e ao valor da entalpia molar de formação padrão, a 298,15 K, do acetato de níquel(II), no estado cristalino:

$$\Delta_f H_m^\circ \{Ni(CH_3COO)_2, cr\} = -961,5 \pm 1,7\ kJ \cdot mol^{-1}$$

CICLO TERMOQUÍMICO PARA ESTUDO DE $Ni(CH_3COO)_2(cr)$



$$\Delta_r H = 4\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4 = -63,38 \pm 0,82\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Esquema A3.2

O cálculo da entalpia molar de formação padrão, no estado cristalino, a 298,15 K, foi efectuada com base no valor de $\Delta_f H^\circ_m \{Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O, cr\}$, determinado neste trabalho.

Tabela A3.5 - Resultados para a dissolução-reacção de $Ni(CH_3COO)_2(cr)$ em H_2O.

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH exp. / kJ·mol^{-1}
1	0,07628	97,816	60,08	0,04028	0,04502	582,41	- 60,765
2	0,08401	97,804	60,69	0,03999	0,04827	592,44	- 60,176
3	0,10048	97,751	90,16	0,06056	0,05869	580,55	- 59,945
4	0,08981	117,36	67,03	0,06491	0,05289	580,45	- 60,429
5	0,07752	117,36	50,21	0,04841	0,04571	582,99	- 60,770

Valor médio: ΔH_2 = - 60,42 ± 0,32

Tabela A3.6 - Resultados para a dissolução-reacção de $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O(cr)$ em H_2O.

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH exp. / kJ·mol^{-1}
1	0,11976	39,166	75,37	0,00803	- 0,00210	587,58	+ 2,564
2	0,11943	58,655	50,21	0,01214	- 0,00271	580,70	+ 3,279
3	0,10556	78,280	50,01	0,02156	- 0,00139	580,06	+ 1,901
4	0,08297	58,510	50,19	0,01230	- 0,00244	570,08	+ 4,172
5	0,13470	78,296	60,02	0,02579	- 0,00266	582,22	+ 2,861

Valor médio: ΔH_3 = + 2,96 ± 0,76

A3.2 - ENTALPIA MOLAR DE FORMAÇÃO PADRÃO, NO ESTADO CRISTALINO, A 298,15 K, DO ACETATO DE CÁDMIO(II) DIHIDRATADO E ACETATO DE CÁDMIO(II) ANIDRO.

$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2,00\ H_2O(cr)$

O diagrama termoquímico usado na determinação experimental da entalpia molar de formação padrão do acetato de cádmio(II) dihidratado está representado no esquema A3.3. Utilizou-se como solvente calorimétrico uma solução aquosa de ácido sulfúrico 0,5000 $mol \cdot dm^{-3}$, Merck Titrisol. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_3, e ΔH_5, são apresentados nas tabelas A3.8 e A3.9. O valor de ΔH_1, entalpia molar de dissolução padrão, a 298,15 K, de $H_2O(l)$, em H_2SO_4 0,5000 $mol \cdot dm^{-3}$, foi calculada com base nos valores existentes na literatura[2] para a entalpia molar de formação, a 298,15 K, de soluções aquosas de ácido sulfúrico: $\Delta H_1 = - 0,0117 \pm 0,0010\ kJ \cdot mol^{-1}$. Verificou-se, experimentalmente, que o valor de ΔH_2, era inferior ao limite de detecção do calorímetro, pelo que foi considerado, $\Delta H_2 = (0,00 \pm 0,30)\ kJ \cdot mol^{-1}$.

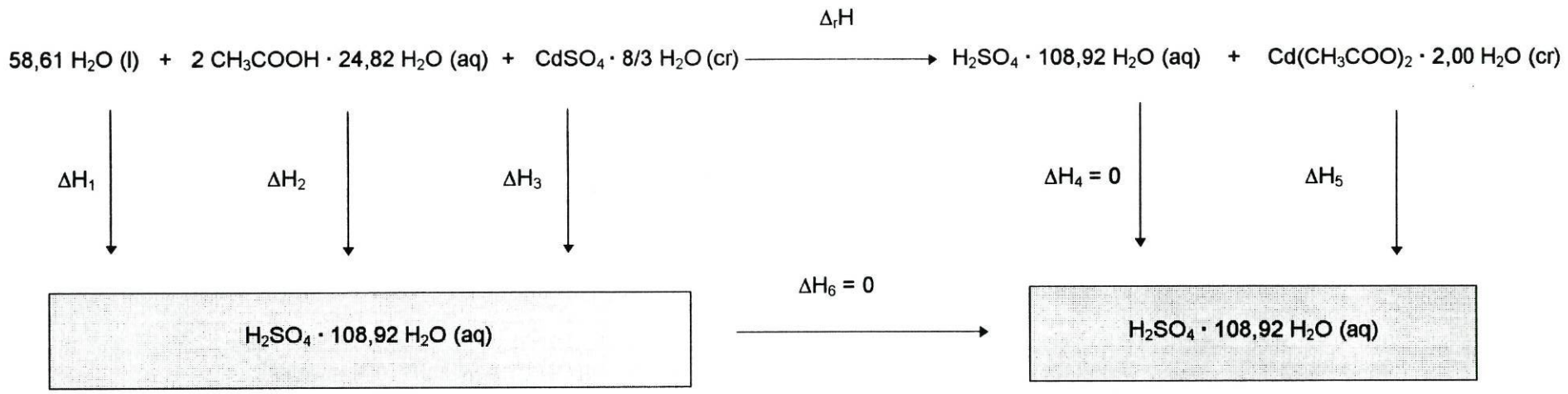
Os valores das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, conduziram ao cálculo de $\Delta_r H^\circ_m = + 15,89 \pm 0,57\ kJ \cdot mol^{-1}$ para a reacção descrita no esquema A3.3 e ao valor de entalpia molar de formação padrão, a 298,15 K, do acetato de cádmio(II) dihidratado no estado cristalino:

$$\Delta_f H^\circ_m \{Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2,00\ H_2O,\ cr\} = - 1622,0 \pm 1,2\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Tabela A3.7 - Parâmetros termodinâmicos auxiliares usados no cálculo de $\Delta_f H^\circ_m \{Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2,00\ H_2O,\ cr\}$.

Composto	$\Delta_f H^\circ_m$ (298,15 K) / $kJ \cdot mol^{-1}$	Referência
H_2O (l)	- 285,830 ± 0,042	2
CH_3COOH *em* 24,82 H_2O (aq)	- 485,16 ± 0,01	2
$CdSO_4 \cdot 8/3\ H_2O$ (cr)	-1729,4 ± 1,0	2
H_2SO_4 *em* 108,92 H_2O (aq)	- 887,74 ± 0,01	2

CICLO TERMOQUÍMICO PARA O $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00\ H_2O$ (cr)



$$\Delta_r H = 58{,}61\ \Delta H_1 + 2\ \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5 + \Delta H_6 = +\ 15{,}89 \pm 0{,}57\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m \{ Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00\ H_2O, cr\} = -\ 1622{,}2 \pm 1{,}2\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Esquema A3.3

Tabela A3.8 - Resultados para a dissolução-reacção de $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O(cr)$ em H_2SO_4 0,5000 $mol \cdot dm^{-3}$, contendo H_2O e CH_3COOH 2,000 $mol \cdot dm^{-3}$.

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH exp. / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,23252	58,030	40,69	0,00951	0,00205	588,00	- 1,330
2	0,21418	57,960	29,99	0,00699	0,00212	588,20	- 1,493
3	0,13755	77,460	30,00	0,01268	0,00136	579,33	- 1,469
4	0,14676	77,471	44,07	0,01856	0,00146	581,58	- 1,484
5	0,17484	77,480	60,06	0,02545	0,00211	578,61	- 1,791

Valor médio: ΔH_3 = - 1,51 ± 0,15

Tabela A3.19 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2,00H_2O(cr)$ em H_2SO_4 0,5000 $mol \cdot dm^{-3}$.

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH exp. / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,11208	79,575	30,56	0,01384	0,01356	570,61	- 18,399
2	0,10088	79,307	40,02	0,01789	0,01184	574,19	- 17,961
3	0,12659	79,365	39,99	0,01797	0,01508	572,04	- 18,162
4	0,13694	98,600	40,00	0,02744	0,01646	578,36	- 18,528
5	0,11044	98,605	40,02	0,02792	0,01269	568,77	- 17,418

Valor médio: ΔH_5 = - 18,09 ± 0,39

$Cd(CH_3COO)_2(cr)$

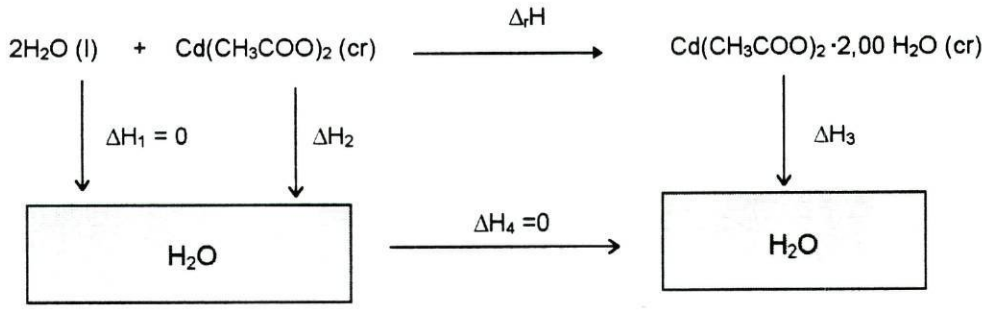
O diagrama termoquímico usado na determinação experimental da entalpia molar de formação padrão do acetato de cádmio(II) anidro está representado no esquema A3.4. Utilizou-se como solvente calorimétrico água desionizada. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios, para ΔH_2, e ΔH_3, são apresentados nas tabelas A3.10 e A3.11.

Com os valores médios das entalpias de dissolução-reacção das diferentes espécies químicas utilizadas no estudo termoquímico deste complexo, calculou-se o valor da entalpia

de reacção indicada no esquema A3.4, $\Delta_r H_m^\circ = -24{,}11 \pm 0{,}73$ kJ·mol^{-1} e o valor da entalpia molar de formação padrão, a 298,15 K, do acetato de cádmio(II), no estado cristalino:

$$\Delta_f H_m^\circ \{Cd(CH_3COO)_2, cr\} = -1026{,}3 \pm 1{,}4 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

CICLO TERMOQUÍMICO PARA ESTUDO DE $Cd(CH_3COO)_2(cr)$



$$\Delta_r H = 2\,\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4 = -24{,}11 \pm 0{,}73 \text{ kJ·mol}^{-1}$$

Esquema A3.4

Usou-se o valor de $\Delta_f H_m^\circ \{Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O(cr)\}$, determinado neste trabalho, no cálculo da entalpia molar de formação padrão do acetato de cádmio(II) anidro, no estado cristalino, a 298,15 K.

Tabela A3.10 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(CH_3COO)_2(cr)$ em H_2O.

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / J·K^{-1}	ΔH exp. / kJ·mol^{-1}
1	0,15780	99,040	39,99	0,02689	0,03878	595,32	- 33,721
2	0,21505	99,037	50,02	0,03440	0,05193	582,03	- 32,395
3	0,24957	79,587	40,00	0,01723	0,05896	600,10	- 32,677
4	0,17111	99,055	50,02	0,03426	0,04217	584,62	- 33,209
5	0,18194	79,638	40,00	0,01766	0,04560	586,24	- 33,866

Valor médio: $\Delta H_2 = -33{,}17 \pm 0{,}57$

Tabela A3.11 - Resultados para a dissolução-reacção de $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2,00H_2O(cr)$ em H_2O.

Exp.	m / g	I / mA	Tempo / s	ΔT_{ad} (cal.) / K	ΔT_{ad} (exp.) / K	ε / $J \cdot K^{-1}$	ΔH exp. / $kJ \cdot mol^{-1}$
1	0,17952	99,017	40,00	0,02693	0,00942	594,31	- 8,311
2	0,20916	99,040	40,02	0,02856	0,01241	560,93	- 8,870
3	0,26275	79,554	40,23	0,01783	0,01572	582,76	- 9,292
4	0,19879	79,567	40,00	0,01791	0,01222	577,03	- 9,454
5	0,24357	79,562	44,99	0,02027	0,01491	573,38	- 9,355

Valor médio: ΔH_3 = - 9,06 ± 0,46

BIBLIOGRAFIA (APÊNDICE 3)

1 - V. P. Glysko e V. A. Medvedev, "*Thermal Constants of Compounds*", Akademii Nauk SSSR, Moscow (1974).

2 - The NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Supplement nº 2, **11** (1982).

APÊNDICE 4 - LISTAGEM DO PROGRAMA "LABTERMO"

É apresentada a listagem do programa LABTERMO, que foi desenvolvido em linguagem BASIC. O programa faz aquisição de dados do termómetro de quartzo via IEEE--488, de um multímetro FLUKE modelo 45 via RS232 C, controlo do sistema por comando de saídas digitais e cálculo da variação de temperatura corrigida.

LISTAGEM :

```
'*****************************************************************************************************
'*****************************************************************************************************
'*****************************************************************************************************
'*************                                                                  ********** *** *
'*************                  Programa LABTERMO v.94                           **********
'*************              Faculdade de Ciências do Porto                      **********
'*************               Ultima Alteração::Outubro 1994                     **********
'*************                  Luís M. N. B. F. Santos                         **********
'*************                                                                  ********** ** **
'*****************************************************************************************************
'*****************************************************************************************************
'*****************************************************************************************************
'*****************************************************************************************************
'*************                                                                  ********** * **
'*************              Escrito em linguagem BASIC                          **********
'*************          P/ BASIC 7.0 Profissional da MICROSOFT                   **********
'*************               P/ Placa grafica VGA                               **********
'*************              IEEE.488  da N.I. PCII                              **********
'*************                                                                  ********** *
'*************                  RS232  C                                        **********
'*************                                                                  ********** *
'*****************************************************************************************************
'*****************************************************************************************************
'*****************************************************************************************************
'*****************************************************************************************************

DECLARE SUB METODOAREAS ()
DECLARE SUB GAUSS (NE%)
DECLARE SUB POLINOMIO (GRAU%, N1%, N2%, COEF#)
DECLARE SUB LEITURA ()
DECLARE SUB IEEE488 ()
DECLARE SUB RS232 ()
DECLARE SUB AD.DA ()
DECLARE SUB RELES ()
DECLARE SUB CONFIGURACAO ()
DECLARE SUB METODORENAULT ()
DECLARE SUB GRAFICO ()
DECLARE SUB MESG.KEY (MESG$)
DECLARE SUB EGADUMP (RESOLUTION%, DISPLAY%)
DECLARE SUB ABRIRFICHEIRO ()
DECLARE SUB FECHARFICHEIRO ()
DECLARE SUB AJUSTEPOLINOMIAL (GRAU%, K0, K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7, K8, K9, K10)
DECLARE SUB ENTRADA ()
DECLARE SUB INFORMACAO ()
DECLARE SUB SHELLDOS ()
DECLARE SUB SAIDA ()
DECLARE SUB JANELA (P1, P2, ALTURA, LARGURA, COR1, COR2, COR3)
DECLARE SUB BUTTONSTATUS (BUTTON%, ROW%, COLUMN%)
DECLARE SUB GETPRESSES (BUTTON%, COUNT%, COLUMN%, ROW%)
DECLARE SUB HIDECURSOR ()
DECLARE SUB INITMOUSE (INSTLD%, MTYPE%)
DECLARE SUB SHOWCURSOR ()
DECLARE SUB MOUSE (FUNC%, ARG1%, ARG2%, ARG3%)
DECLARE SUB DEFINECORES ()

DIM O(2000), T(2000), OA(1000), OB(1000), OP(500)
DIM A(1 TO 20, 1 TO 20) AS DOUBLE '****VALORES DA MATRIZ AJUSTE
DIM X(1 TO 20, 1 TO 20) AS DOUBLE '****VALORESDOS COEFICIENTES
DIM XI(1 TO 20) AS DOUBLE '****POLINOMIO INICIAL
```

```
DIM XF(1 TO 20) AS DOUBLE '****POLINOMIO FINAL
DIM AREA1(500) AS DOUBLE ' *****AREAS ABAIXO DA CURVA
DIM AREA2(500) AS DOUBLE ' *****AREAS ACIMA DA CURVA
DIM DESVIO(20) '****** DESVIO PADRAO PARA O AJUSTE

 SCREEN 12
 CALL DEFINECORES
 CALL ENTRADA

CLS


 '*************************************************************************
 '***************      MAIN PROGRAM    ************************
 '*************************************************************************

 '*************************************
 '******* CORES ******************
 '*************************************

 CORMENU = 1
 CORCABECALHO = 5
 CORBARRA1 = 8
 COR1 = CORBARRA1

 CORBARRA2 = 10
 COR2 = CORBARRA2

 CORTITULO = 1
 CORCOPYW = 1
 CORS = 6
 CORTITULO1 = 5


 GOSUB MOUSE
  TITULO0$ = " L  A  B  T  E  R  M  O " + CHR$(169)
  TITULO1$ = " Copyright" + CHR$(184) + "  L.B.S. Porto 1992"
  TITULO2$ = "  F.C.U.P.  Grupo de Termoqu¡mica "

'*************************************************************************
  GOSUB MENUS '************** FORMATA MENUS *********************
'*************************************************************************

  COLOR CORTITULO
  LOCATE 29, 5: PRINT TITULO0$;

  COLOR CORCOPYW
  LOCATE 1, 1: PRINT TITULO2$
  LOCATE 29, 45: PRINT TITULO1$;
  LINE (10, 475)-(630, 475), 8

  CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
  GOSUB CABECALHO


  ESC = 1: ESC1 = 1

  DO

   IF Sair$ = "OK" THEN EXIT DO

   SELECT CASE ESC

      CASE 1
         GOSUB MENU1
      CASE 2
         GOSUB MENU2
      CASE 3
         GOSUB MENU3
      CASE 4
         GOSUB MENU4
      CASE 5
         GOSUB MENU5

     END SELECT
```

```
 LOOP

CLS

'*************************************************************************

    END     '****** F I M ******

'*************************************************************************

TITULOS:

  COLOR CORTITULO
  LOCATE 29, 5: PRINT TITULO0$;

  COLOR CORCOPYW
  LOCATE 1, 1: PRINT TITULO2$
  LOCATE 29, 45: PRINT TITULO1$;
  LINE (10, 475)-(630, 475), CORTITULO1

RETURN

MOUSE:

     TYPE RegType
          AX AS INTEGER
          BX AS INTEGER
          CX AS INTEGER
          DX AS INTEGER
          BP AS INTEGER
          SI AS INTEGER
          DI AS INTEGER
     FLAGS AS INTEGER
     END TYPE

     CONST MOUSE.INIT = 0
     CONST SHOW.CURSOR = 1
     CONST HIDE.CURSOR = 2
     CONST BUTTON.STAT = 3
     CONST SET.CURSOR = 4
     CONST BUTTON.PRESSES = 5
     CONST LEFT.BUTTON = 0
     CONST RIGHT.BUTTON = 1
     CONST MID.BUTTON = 2

     CALL INITMOUSE(INSTLD%, MTYPE%)

     CALL SHOWCURSOR

RETURN

1000
     ESC = ESC: ESC1 = ESC10 - 1
RETURN

2000
     ESC = ESC: ESC1 = ESC10 + 1
RETURN

3000
     ESC = ESC - 1: IF ESC <= 0 THEN ESC = 5
RETURN

4000
     ESC = ESC + 1: IF ESC > 5 THEN ESC = 1
RETURN



'*************************************************************************

MENUS:  '**************     M E N U S     **********************

'*************************************************************************
```

```
'**********************************
'*****    MENU 1    **********
'**********************************

M10$ = "GERAL"
M1LARGURA = 1

M11$ = "Informa‡„o"
M12$ = "Editor DOS"
M13$ = "Ir ao DOS..."
M14$ = "Cores..."
M15$ = "Sair..."

IF M1LARGURA < LEN(M11$) THEN M1LARGURA = LEN(M11$)
IF M1LARGURA < LEN(M12$) THEN M1LARGURA = LEN(M12$)
IF M1LARGURA < LEN(M13$) THEN M1LARGURA = LEN(M13$)
IF M1LARGURA < LEN(M14$) THEN M1LARGURA = LEN(M14$)
IF M1LARGURA < LEN(M15$) THEN M1LARGURA = LEN(M15$)

NM1 = 5   'Alterar para o numero de linhas na janela

MT1LARGURA = LEN(M10$) + 10

'**********************************
'*****    MENU 2    **********
'**********************************

M20$ = "EDITAR"

M21$ = "Gravar Ficheiro"
M22$ = "Ler Ficheiro"
M23$ = "Listar Dados"
M24$ = "Modificar"
M25$ = "Imprimir"

NM2 = 5

M2LARGURA = 1
IF M2LARGURA < LEN(M21$) THEN M2LARGURA = LEN(M21$)
IF M2LARGURA < LEN(M22$) THEN M2LARGURA = LEN(M22$)
IF M2LARGURA < LEN(M23$) THEN M2LARGURA = LEN(M23$)
IF M2LARGURA < LEN(M24$) THEN M2LARGURA = LEN(M24$)
IF M2LARGURA < LEN(M25$) THEN M2LARGURA = LEN(M25$)

MT2LARGURA = MT1LARGURA + LEN(M20$) + 5

'**********************************
'*****    MENU 3    **********
'**********************************

M30$ = "GRAFICOS"

M31$ = "Escalas..."
M32$ = "Zoom..."
M33$ = "Gr fico Monitor"
M34$ = "Gr fico Impressora"
M35$ = ""

NM3 = 4

M3LARGURA = 1
IF M3LARGURA < LEN(M31$) THEN M3LARGURA = LEN(M31$)
IF M3LARGURA < LEN(M32$) THEN M3LARGURA = LEN(M32$)
IF M3LARGURA < LEN(M33$) THEN M3LARGURA = LEN(M33$)
IF M3LARGURA < LEN(M34$) THEN M3LARGURA = LEN(M34$)
IF M3LARGURA < LEN(M35$) THEN M3LARGURA = LEN(M35$)

MT3LARGURA = MT2LARGURA + LEN(M30$) + 5

'**********************************
'*****    MENU 4    **********
'**********************************

M40$ = "CALCULOS"
```

```
M41$ = "M‚todo Areas..."
M42$ = "Renault Pfaundler..."
M43$ = "Ajuste Polinomial"
M44$ = "Areas Global/LBS"
M45$ = "Wasburn..."

NM4 = 5

M4LARGURA = 1
IF M4LARGURA < LEN(M41$) THEN M4LARGURA = LEN(M41$)
IF M4LARGURA < LEN(M42$) THEN M4LARGURA = LEN(M42$)
IF M4LARGURA < LEN(M43$) THEN M4LARGURA = LEN(M43$)
IF M4LARGURA < LEN(M44$) THEN M4LARGURA = LEN(M44$)
IF M4LARGURA < LEN(M45$) THEN M4LARGURA = LEN(M45$)

MT4LARGURA = MT3LARGURA + LEN(M40$) + 5


'***********************************
'*****    MENU 5    **********
'***********************************

M50$ = "INTERFACE"

M51$ = "Configura‡Æo....."
M52$ = "IEEE - 488..."
M53$ = "RS-232..."
M54$ = "A/D D/A ..."
M55$ = "REL□S..."


NM5 = 5

M5LARGURA = 1
IF M5LARGURA < LEN(M51$) THEN M5LARGURA = LEN(M51$)
IF M5LARGURA < LEN(M52$) THEN M5LARGURA = LEN(M52$)
IF M5LARGURA < LEN(M53$) THEN M5LARGURA = LEN(M53$)
IF M5LARGURA < LEN(M54$) THEN M5LARGURA = LEN(M54$)
IF M5LARGURA < LEN(M55$) THEN M5LARGURA = LEN(M55$)


MT5LARGURA = MT4LARGURA + LEN(M50$) + 5

RETURN

'*************************************************************************

MENU1:  '**************    M E N U 1    ************************

'*************************************************************************

CALL JANELA(1.5, 5.4, NM1 * 2 + 3, M1LARGURA + 10, COR2, COR1, 0)
LOCATE 3, 5: PRINT M10$
LOCATE 7, 5: PRINT M11$
LOCATE 9, 5: PRINT M12$
LOCATE 11, 5: PRINT M13$
LOCATE 13, 5: PRINT M14$
LOCATE 15, 5: PRINT M15$

CALL SHOWCURSOR
ESCTESTE = 0
ESC10 = 0
KK$ = ""

DO
    GG$ = INKEY$
    GOSUB VERIFICA.MOUSE

    IF GG$ = CHR$(13) THEN EXIT DO
    IF GG$ <> "" THEN GOSUB VERIFICA
    IF KK$ = "OK1" THEN : GOSUB MENU1ESC

LOOP UNTIL KK$ = "OK"

CALL HIDECURSOR
IF GG$ = CHR$(13) THEN GOSUB DECISAO
```

```
  CALL JANELA(1.5, 5.4, NM1 * 2 + 3, M1LARGURA + 10, 0, 0, 0)
  GOSUB CABECALHO

RETURN

'*************************************************************************

MENU2:  '**************    M E N U  2    ************************

'*************************************************************************


  CALL JANELA(1.5 + MT1LARGURA - 5, 5.4, NM2 * 2 + 3, M2LARGURA + 10, COR2, COR1, 0)

  LOCATE 3, MT1LARGURA: PRINT M20$
  LOCATE 7, MT1LARGURA: PRINT M21$
  LOCATE 9, MT1LARGURA: PRINT M22$
  LOCATE 11, MT1LARGURA: PRINT M23$
  LOCATE 13, MT1LARGURA: PRINT M24$
  LOCATE 15, MT1LARGURA: PRINT M25$

  CALL SHOWCURSOR

  ESC10 = 0
  KK$ = ""
  ESCTESTE = 0

DO

     GG$ = INKEY$
     GOSUB VERIFICA.MOUSE

     IF GG$ = CHR$(13) THEN EXIT DO
     IF GG$ <> "" THEN GOSUB VERIFICA
     IF KK$ = "OK1" THEN GOSUB MENU2ESC

LOOP UNTIL KK$ = "OK" OR LEFT.BUTTON = 1


  CALL HIDECURSOR

  IF GG$ = CHR$(13) THEN GOSUB DECISAO

  CALL JANELA(1.5 + MT1LARGURA - 5, 5.4, NM2 * 2 + 3, M2LARGURA + 10, 0, 0, 0)
  GOSUB CABECALHO


RETURN

'*************************************************************************

MENU3:  '**************    M E N U  3    ************************

'*************************************************************************

  CALL JANELA(1.5 + MT2LARGURA - 5, 5.4, NM3 * 2 + 3, M3LARGURA + 10, COR2, COR1, 0)

  LOCATE 3, MT2LARGURA: PRINT M30$
  LOCATE 7, MT2LARGURA: PRINT M31$
  LOCATE 9, MT2LARGURA: PRINT M32$
  LOCATE 11, MT2LARGURA: PRINT M33$
  LOCATE 13, MT2LARGURA: PRINT M34$
  LOCATE 15, MT2LARGURA: PRINT M35$

  CALL SHOWCURSOR

  ESC10 = 0
  KK$ = ""
  ESCTESTE = 0

  DO

     GG$ = INKEY$
     GOSUB VERIFICA.MOUSE
```

```
    IF GG$ = CHR$(13) THEN EXIT DO
    IF GG$ <> "" THEN GOSUB VERIFICA
    IF KK$ = "OK1" THEN GOSUB MENU3ESC

  LOOP UNTIL KK$ = "OK"

  CALL HIDECURSOR
  IF GG$ = CHR$(13) THEN GOSUB DECISAO

  CALL JANELA(1.5 + MT2LARGURA - 5, 5.4, NM3 * 2 + 3, M3LARGURA + 10, 0, 0, 0)
  GOSUB CABECALHO

RETURN

'*************************************************************************

MENU4:  '**************    M E N U  4    ************************

'*************************************************************************


  CALL JANELA(1.5 + MT3LARGURA - 5, 5.4, NM4 * 2 + 3, M4LARGURA + 10, COR2, COR1, 0)

  LOCATE 3, MT3LARGURA: PRINT M40$
  LOCATE 7, MT3LARGURA: PRINT M41$
  LOCATE 9, MT3LARGURA: PRINT M42$
  LOCATE 11, MT3LARGURA: PRINT M43$
  LOCATE 13, MT3LARGURA: PRINT M44$
  LOCATE 15, MT3LARGURA: PRINT M45$

  CALL SHOWCURSOR

  ESC10 = 0
  KK$ = ""
  ESCTESTE = 0

  DO

     GG$ = INKEY$
     GOSUB VERIFICA.MOUSE

     IF GG$ = CHR$(13) THEN EXIT DO
     IF GG$ <> "" THEN GOSUB VERIFICA
     IF KK$ = "OK1" THEN GOSUB MENU4ESC


  LOOP UNTIL KK$ = "OK"


  IF GG$ = CHR$(13) THEN GOSUB DECISAO

  CALL JANELA(1.5 + MT3LARGURA - 5, 5.4, NM4 * 2 + 3, M4LARGURA + 10, 0, 0, 0)
  GOSUB CABECALHO

RETURN




'*************************************************************************

MENU5:  '**************    M E N U  5    ************************

'*************************************************************************


  CALL JANELA(1.5 + MT4LARGURA - 5, 5.4, NM5 * 2 + 3, M5LARGURA + 10, COR2, COR1, 0)

  LOCATE 3, MT4LARGURA: PRINT M50$
  LOCATE 7, MT4LARGURA: PRINT M51$
  LOCATE 9, MT4LARGURA: PRINT M52$
  LOCATE 11, MT4LARGURA: PRINT M53$
  LOCATE 13, MT4LARGURA: PRINT M54$
```

```
LOCATE 15, MT4LARGURA: PRINT M55$

CALL SHOWCURSOR

ESC10 = 0
KK$ = ""
ESCTESTE = 0

DO

    GG$ = INKEY$
    GOSUB VERIFICA.MOUSE

    IF GG$ = CHR$(13) THEN EXIT DO
    IF GG$ <> "" THEN GOSUB VERIFICA
    IF KK$ = "OK1" THEN GOSUB MENU5ESC

LOOP UNTIL KK$ = "OK"

CALL HIDECURSOR
IF GG$ = CHR$(13) THEN GOSUB DECISAO

CALL JANELA(1.5 + MT4LARGURA - 5, 5.4, NM5 * 2 + 3, M5LARGURA + 10, 0, 0, 0)
GOSUB CABECALHO

RETURN

MENU1ESC:

  CALL HIDECURSOR
  IF ESC1 > NM1 THEN ESC1 = 1
  IF ESC1 < 1 THEN ESC1 = NM1
  IF ESC10 > 0 THEN LINE (3 * 640 / 80, (5 + 2 * ESC10) * 480 / 30 - 25)-((M1LARGURA + 7) * 640 / 80, (5 + 2 *
ESC10) * 480 / 30 + 6), 0, B
  IF SINAL = 0 THEN LINE (3 * 640 / 80, (5 + 2 * ESC1) * 480 / 30 - 25)-((M1LARGURA + 7) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC1)
* 480 / 30 + 6), CORS, B
  ESC10 = ESC1
  KK$ = ""
  CALL SHOWCURSOR

RETURN

MENU2ESC:
  CALL HIDECURSOR
  IF ESC1 > NM2 THEN ESC1 = 1
  IF ESC1 < 1 THEN ESC1 = NM2
  IF ESC10 > 0 THEN LINE ((MT1LARGURA - 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC10) * 480 / 30 - 25)-((M2LARGURA +
MT1LARGURA + 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC10) * 480 / 30 + 6), 0, B
  IF SINAL = 0 THEN LINE ((MT1LARGURA - 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC1) * 480 / 30 - 25)-((M2LARGURA +
MT1LARGURA + 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC1) * 480 / 30 + 6), CORS, B
  ESC10 = ESC1
  KK$ = ""
  CALL SHOWCURSOR
RETURN

MENU3ESC:
  CALL HIDECURSOR
  IF ESC1 > NM3 THEN ESC1 = 1
  IF ESC1 < 1 THEN ESC1 = NM3
  IF ESC10 > 0 THEN LINE ((MT2LARGURA - 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC10) * 480 / 30 - 25)-((M3LARGURA +
MT2LARGURA + 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC10) * 480 / 30 + 6), 0, B
  IF SINAL = 0 THEN LINE ((MT2LARGURA - 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC1) * 480 / 30 - 25)-((M3LARGURA +
MT2LARGURA + 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC1) * 480 / 30 + 6), CORS, B
  ESC10 = ESC1
  KK$ = ""
  CALL SHOWCURSOR
RETURN

MENU4ESC:
  CALL HIDECURSOR
  IF ESC1 > NM4 THEN ESC1 = 1
  IF ESC1 < 1 THEN ESC1 = NM4
  IF ESC10 > 0 THEN LINE ((MT3LARGURA - 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC10) * 480 / 30 - 25)-((M4LARGURA +
MT3LARGURA + 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC10) * 480 / 30 + 6), 0, B
```

```
  IF SINAL = 0 THEN LINE ((MT3LARGURA - 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC1) * 480 / 30 - 25)-((M4LARGURA +
MT3LARGURA + 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC1) * 480 / 30 + 6), CORS, B
  ESC10 = ESC1
  KK$ = ""
  CALL SHOWCURSOR
RETURN

MENU5ESC:
  CALL HIDECURSOR
  IF ESC1 > NM5 THEN ESC1 = 1
  IF ESC1 < 1 THEN ESC1 = NM5
  IF ESC10 > 0 THEN LINE ((MT4LARGURA - 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC10) * 480 / 30 - 25)-((M5LARGURA +
MT4LARGURA + 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC10) * 480 / 30 + 6), 0, B
  IF SINAL = 0 THEN LINE ((MT4LARGURA - 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC1) * 480 / 30 - 25)-((M5LARGURA +
MT4LARGURA + 2) * 640 / 80, (5 + 2 * ESC1) * 480 / 30 + 6), CORS, B
  ESC10 = ESC1
  KK$ = ""
  CALL SHOWCURSOR
RETURN


VERIFICA:

    GG$ = RIGHT$(GG$, 1)

    IF LEFT.BUTTON = 1 THEN GOSUB VERIFICA.MOUSE

      IF GG$ = "8" OR GG$ = "H" THEN GOSUB 1000: KK$ = "OK1"
      IF GG$ = "2" OR GG$ = "P" THEN GOSUB 2000: KK$ = "OK1"
      IF GG$ = "4" OR GG$ = "K" THEN GOSUB 3000: KK$ = "OK"
      IF GG$ = "6" OR GG$ = "M" THEN GOSUB 4000: KK$ = "OK"

RETURN

VERIFICA.MOUSE:

     CALL GETPRESSES(LEFT.BUTTON, COUNT%, COLUMN%, ROW%)

    IF ROW% < 65 THEN
    IF KKK% <> COLUMN% THEN
    IF COLUMN% >= 0 AND COLUMN% <= 90 THEN ESC = 1
    IF COLUMN% >= 91 AND COLUMN% <= 180 THEN ESC = 2
     IF COLUMN% >= 181 AND COLUMN% <= 280 THEN ESC = 3
     IF COLUMN% >= 281 AND COLUMN% <= 385 THEN ESC = 4
     IF COLUMN% >= 386 AND COLUMN% <= 630 THEN ESC = 5
     KK$ = "OK"

    END IF
  END IF

  KKK% = COLUMN%

    CALL BUTTONSTATUS(BUTTON%, ROW%, COLUMN%)

    IF ROW% > 65 THEN
    IF ROW% < 246 THEN

     IF COLUMN% >= 0 AND COLUMN% <= 90 THEN ESCI = 1
     IF COLUMN% >= 91 AND COLUMN% <= 180 THEN ESCI = 2
     IF COLUMN% >= 181 AND COLUMN% <= 280 THEN ESCI = 3
     IF COLUMN% >= 281 AND COLUMN% <= 385 THEN ESCI = 4
     IF COLUMN% >= 386 AND COLUMN% <= 630 THEN ESCI = 5

        IF ESCI = ESC OR ESCI = ESC + 1 THEN

         IF ROW% >= 95 AND ROW% < 125 THEN ESC1 = 1
         IF ROW% >= 125 AND ROW% < 155 THEN ESC1 = 2
         IF ROW% >= 155 AND ROW% < 185 THEN ESC1 = 3
         IF ROW% >= 185 AND ROW% < 215 THEN ESC1 = 4
         IF ROW% >= 215 AND ROW% < 245 THEN ESC1 = 5

            IF ESC1 <> ESCTESTE THEN KK$ = "OK1"

        ESCTESTE = ESC1

            IF BUTTON% = 1 THEN GG$ = CHR$(13)
```

```
            BUTTON% = 0
          END IF

    END IF
  END IF

RETURN

'*************************************************************************

CABECALHO:  '**********     C A B E C A L H O     **********

'*************************************************************************

  COLOR CORCABECALHO

  LOCATE 3, 5: PRINT M10$
  LOCATE 3, MT1LARGURA: PRINT M20$
  LOCATE 3, MT2LARGURA: PRINT M30$
  LOCATE 3, MT3LARGURA: PRINT M40$
  LOCATE 3, MT4LARGURA: PRINT M50$
  COLOR CORMENU

RETURN


DECISAO:

    SELECT CASE ESC
       CASE 1
       SELECT CASE ESC1
          CASE 1
           CALL INFORMACAO

          CASE 2
           CLS

           SHELL "EDIT"

           CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
           GOSUB TITULOS

          CASE 3
           CALL SHELLDOS
           CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
           GOSUB TITULOS


          CASE 4

          GOSUB CORFUNDO
          CALL DEFINECORES
          CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
          GOSUB TITULOS



          CASE 5

          CALL SAIDA

       END SELECT

       CASE 2
       SELECT CASE ESC1
          CASE 1
          CALL FECHARFICHEIRO
           CLS
           CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
           GOSUB TITULOS

          CASE 2
          CALL ABRIRFICHEIRO
           CLS
           ERASE OA, OB, OP
```

```
    CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
    GOSUB TITULOS

   CASE 3
   GOSUB DEC2
   CASE 4
   GOSUB DEC2
   CASE 5
   GOSUB DEC2


END SELECT

CASE 3
SELECT CASE ESC1
   CASE 1
   GOSUB DEC3
   CASE 2
   GOSUB DEC3

   CASE 3
   CALL GRAFICO

        WIDTH 80, 30
        CALL DEFINECORES
      CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
      GOSUB TITULOS

   CASE 4
   GOSUB DEC3
   CASE 5
   GOSUB DEC3

END SELECT

CASE 4
SELECT CASE ESC1
   CASE 1
    GOSUB AREAS
    CLS
    CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
      GOSUB TITULOS
   CASE 2
    GOSUB RENAULT
    CLS
    CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
      GOSUB TITULOS
   CASE 3
    GOSUB POLINOMIO
    CLS
    CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
    GOSUB TITULOS

   CASE 4

    GOSUB AREASGLOBAL
    CLS
    CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
      GOSUB TITULOS

   CASE 5
   GOSUB DEC4

END SELECT

CASE 5
SELECT CASE ESC1
   CASE 1

   CALL CONFIGURACAO
    CLS
    CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
    GOSUB TITULOS

   CASE 2
   CALL IEEE488
```

```
            CLS
            CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
            GOSUB TITULOS

           CASE 3
           CALL RS232
            CLS
            CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
            GOSUB TITULOS

           CASE 4
           CALL AD.DA
            CLS
            CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
            GOSUB TITULOS

           CASE 5
           CALL RELES
            CLS
            CALL JANELA(1.5, 2, 3.8, 79, COR2, COR1, 10)
            GOSUB TITULOS


       END SELECT


   END SELECT

   IF ESC = 1 AND ESC10 = 5 THEN ESC1 = 10: Sair$ = "OK"

RETURN

CORFUNDO:

 CALL HIDECURSOR
 CALL JANELA(10, 13, 10, 40, COR2, COR1, 10)
 AZUL = 0: VERMELHO = 0: VERDE = 0
     LOCATE 15, 15: PRINT "C O R  D E  F U N D O"
     LOCATE 17, 15: PRINT "Azul 0-63 (63)....."
     LOCATE 18, 15: PRINT "Verde 0-63 (61)....."
     LOCATE 19, 15: PRINT "Vermelho 0-63 (18)..."
     COLOR 15
     LOCATE 17, 40: INPUT "", AZUL
     LOCATE 18, 40: INPUT "", VERDE
     LOCATE 19, 40: INPUT "", VERMELHO
 CORES = 10

 CALL JANELA(10, 13, 10, 40, 0, 0, 0)
 CALL SHOWCURSOR

RETURN

DEC1:
   LOCATE 20, 20: PRINT ESC, ESC1
RETURN

DEC2:
   LOCATE 20, 20: PRINT ESC, ESC1
RETURN

DEC3:
   LOCATE 20, 20: PRINT ESC, ESC1
RETURN

DEC4:
   LOCATE 20, 20: PRINT ESC, ESC1
RETURN

DEC5:
   LOCATE 20, 20: PRINT ESC, ESC1
RETURN

'*************************************************************************
'***          Sub rotina de ajuste polinomial                          ****
'***           "POLINOMIO"                                             ****
'*************************************************************************
```

```
'***          M% - grau do polinomio                                    ****
'***          DESVIO(M%) - DEVIO PADRAO DO AJUSTE                       ****
'***         X(I,M%) - CEFICIENTES DO AJUSTE                            ****
'***          O(I) - VECTOR VALORES DE TEMPERATURA                      ****
'***          T(I) - VECTOR VALORES DE TEMPO                            ****
'***          N1%  - PONTO DO INICIO DO AJUSTE                          ****
'***          N2%  - PONTO DO FIM DO AJUSTE                             ****
'*******************************************************************************

POLINOMIO:
 CALL HIDECURSOR
 CALL JANELA(10, 10, 19, 60, COR2, COR1, 10)

COLOR 1
LOCATE 12, 31: PRINT "AJUSTE POLINOMIAL"
LOCATE 15, 15: PRINT "  INTERVALO / GRAU"
LOCATE 17, 15: PRINT "  INICIO.... "
LOCATE 18, 15: PRINT "  FIM..... "
LOCATE 19, 15: PRINT "  GRAU..... "
COLOR 15
LOCATE 17, 30: INPUT "", N1%
LOCATE 18, 30: INPUT "", N2%
LOCATE 19, 30: INPUT "", M%

LOCATE 15, 15: PRINT "                "
LOCATE 17, 15: PRINT "                "
LOCATE 18, 15: PRINT "                "
LOCATE 19, 15: PRINT "                "
LOCATE 25, 40: PRINT " CALCULOS"
GOSUB POLI

   FOR I = N1% TO N2%
    KKK = 0


     FOR J = 1 TO N%

      KKK = KKK + X(J, M%) * T(I) ^ (J - 1)

     NEXT J

     OP(I) = KKK
   NEXT I


  DO
  LOOP UNTIL INKEY$ <> ""

RETURN


POLI: '*************************************************************
      '*************       Auste polinomial      ********************
      '*************************************************************


  I = 1: K = 0: J = 1: L = 1
    ERASE A
     CALL JANELA(10, 10, 19, 60, COR2, COR1, 10)
     COLOR 1
     LOCATE 12, 31: PRINT "AJUSTE POLINOMIAL"
     COLOR 15
     LOCATE 15, 18: PRINT "1 - C A L C U L O  D A  M A T R I Z"


     FOR I = 1 TO M% + 1

       FOR J = 1 TO M% + 1

         K = I + J - 2
          FOR L = 1 TO (N2% - N1%)

           A(I, J) = A(I, J) + (T(L + N1%)) ^ K

          LOCATE 25, 40: PRINT A(I, J);
         NEXT L
```

```
        NEXT J
        FOR L = 1 TO (N2% - N1%)
          A(I, M% + 2) = A(I, M% + 2) + O(L + N1%) * (T(N1% + L)) ^ (I - 1)


        NEXT L

      NEXT I

        LOCATE 18, 18: PRINT "2 - R E S O L U C A O  D O  S I S T E M A "
      GOSUB GAUSS

    CALL JANELA(10, 10, 19, 60, COR2, COR1, 10)
    COLOR 1
    LOCATE 12, 15: PRINT "GRAU   COEFICIENTES"
    LOCATE 23, 51: PRINT "DESVIO PADRAO"
    COLOR 15
    '*****************************************************************************
    '***************  IMPRESSAO DOS COEFICIENTES  ********************
    '*****************************************************************************

    FOR I = 1 TO N%
     LOCATE 13 + I, 15: PRINT I - 1; "   "; X(I, M%)
    NEXT I

    LOCATE 25, 50: PRINT DESVIO(M%)

RETURN

GAUSS: '*****************************************************************************
       '*****************  SUB DE RESOLUCAO DE SISTEMAS ********************
       '*****************************************************************************

  KKK = 0: ERASE X
  N% = M% + 1

  FOR K = 1 TO N% - 1
   JJ = K
   FOR I = K + 1 TO N%
   QT# = A(I, K) / A(K, K)
   FOR J = K + 1 TO N% + 1
   A(I, J) = A(I, J) - QT# * A(K, J)
   NEXT J
   NEXT I
   FOR I = K + 1 TO N%
   A(I, K) = 0
   NEXT I
   NEXT K

  X(N%, M%) = A(N%, N% + 1) / A(N%, N%)


    FOR NX = 1 TO N% - 1
      SUM# = 0
      I = N% - NX
       FOR J = I + 1 TO N%
         SUM# = SUM# + A(I, J) * X(J, M%)
       NEXT J
      X(I, M%) = (A(I, N% + 1) - SUM#) / A(I, I)

    NEXT NX

  JJJ = 0
   FOR I = N1% TO N2%
    KKK = 0

     FOR J = 1 TO N%

       KKK = KKK + X(J, M%) * T(I) ^ (J - 1)

     NEXT J

     JJJ = JJJ + (O(I) - KKK) ^ 2

    NEXT I
```

```
   IF M% < (N2% - N1% - 1) THEN DESVIO(M%) = (JJJ / (N2% - N1% - M% - 1)) ^ .5

RETURN

RENAULT: '*****************************************************************************
         '************  METODO RENAULT PFAUNDLER  ************
         '*****************************************************************************

 CALL HIDECURSOR
 CALL JANELA(10, 10, 19, 60, COR2, COR1, 10)

COLOR 1
LOCATE 12, 28: PRINT "METODO RENAULT PFAUNLDLER "
LOCATE 15, 15: PRINT "  CURVA INICIAL / GRAU"
LOCATE 17, 15: PRINT "  INICIO.P1...  "
LOCATE 18, 15: PRINT "  FIM....P2...  "
LOCATE 19, 15: PRINT "  GRAU...G1...  "

LOCATE 21, 15: PRINT "  CURVA FINAL / GRAU"
LOCATE 23, 15: PRINT "  INICIO.P3...  "
LOCATE 24, 15: PRINT "  FIM....P4...  "
LOCATE 25, 15: PRINT "  GRAU...G2...  "
LOCATE 21, 40: PRINT "  CALCULO DE Tm "
LOCATE 23, 40: PRINT "  T - Trapezios  "
LOCATE 24, 40: PRINT "  S - Simpson  "
LOCATE 25, 40: PRINT "  P - Polinomio  "

COLOR 15
LOCATE 17, 35: INPUT "", P1%
LOCATE 18, 35: INPUT "", P2%
LOCATE 19, 35: INPUT "", G1%

LOCATE 23, 35: INPUT "", P3%
LOCATE 24, 35: INPUT "", P4%
LOCATE 25, 35: INPUT "", G2%
LOCATE 25, 65: INPUT "", AAA$

COLOR 1

   IF AAA$ = "P" OR AAA$ = "p" THEN

      LOCATE 26, 55: PRINT "GRAU...."
      COLOR 15
      LOCATE 26, 65: INPUT "", GM%

   END IF

'*****************************************************************************
'************  AJUSTE POLINIMIAL DAS CURVAS  ****************
'*****************************************************************************

 ' ******  CURVA INICIAL
  CALL JANELA(10, 10, 19, 60, COR2, COR1, 10)

 N1% = P1%
 N2% = P2%
 M% = G1%
 GOSUB POLI
 DESVIO1 = DESVIO(G1%)
 FOR I = 1 TO G1% + 1
 XI(I) = X(I, M%)
 NEXT I

    FOR JB = P1% TO P3%     ' *****  ATRIBUICAO DE VALORES AJUSTADOS
    KKK = 0
      FOR J = 1 TO N%          ' *****  LINHA INICIAL

        KKK = KKK + X(J, M%) * T(JB) ^ (J - 1)

      NEXT J

      OA(JB) = KKK
    NEXT JB

 ' ******  CURVA FINAL
```

```
CALL JANELA(10, 10, 19, 60, COR2, COR1, 10)

N1% = P3%
N2% = P4%
M% = G2%
GOSUB POLI
DESVIO1 = DESVIO(G1%)

FOR I = 1 TO G2% + 1
XF(I) = X(I, M%)
NEXT I

  FOR JB = P2% TO P4%     ' ***** ATRIBUICAO DE VALORES AJUSTADOS
   KKK = 0

    FOR J = 1 TO N%       ' ***** LINHA FINAL

     KKK = KKK + X(J, M%) * T(JB) ^ (J - 1)

    NEXT J

   OB(JB) = KKK
  NEXT JB

'*****************************************************************
'**********     CALCULO DE TM                          ***********
'*****************************************************************


 CALL JANELA(10, 10, 19, 60, COR2, COR1, 10)

 TM# = 0: TMT = 0

 SELECT CASE AAA$

    CASE "T", "t"
    GOSUB TRAPEZIO

    CASE "S", "s"
    GOSUB SIMPSON

    CASE "p", "P"
    GOSUB AREASPOLINOMIO

 END SELECT

 GOSUB KARREFECIMENTO

   DELTEMPCORR = (DERIVADA1 - KARREFECIMENTO * (TM# - TEMP1)) * (T(P3%) - T(P2%))
   DELTAD = TEMPFINAL - TEMPINICIAL - DELTEMPCORR
   COLOR 1
   LOCATE 12, 15: PRINT " R E S U L T A D O S   R - F"
   COLOR 15
   LOCATE 22, 15: PRINT " DELTEMPCORR ", DELTEMPCORR
   LOCATE 23, 15: PRINT " DELTAD     "; DELTAD


  DO
  LOOP UNTIL INKEY$ <> ""

 RETURN

 KARREFECIMENTO:  ***************************************************************************
                  **********CALCULO DA CONSTANTE DE ARREFECIMENTO ******
                  ***************************************************************************

   KKK = 0: JJJ = 0: TEMP1 = 0: TEMP2 = 0: DERIVADA1 = 0: DERIVADA2 = 0
   TEMPINICIAL = 0: TEMPFINAL = 0

      SITIO1 = INT((P2% + P1%) / 2)
      SITIO2 = INT((P3% + P4%) / 2)

      FOR J = 1 TO G1% + 1    ' ***** TEMP 1
       TEMP1 = TEMP1 + XI(J) * T(SITIO1) ^ (J - 1)
       TEMPINICIAL = TEMPINICIAL + XI(J) * T(P2%) ^ (J - 1)
```

```
    NEXT J

    FOR J = 1 TO G2% + 1   '***** TEMP2
     TEMP2 = TEMP2 + XF(J) * T(SITIO2) ^ (J - 1)
     TEMPFINAL = TEMPFINAL + XF(J) * T(P3%) ^ (J - 1)
    NEXT J

     LOCATE 15, 15: PRINT " TEMPERATURAS ", TEMP1, TEMP2
     LOCATE 20, 15: PRINT " TEMPERATURAS ", TEMPINICIAL, TEMPFINAL


    FOR K = 2 TO G1% + 1
     DERIVADA1 = DERIVADA1 + XI(K) * T(SITIO1) ^ (K - 2) * (K - 1)
    NEXT K

    FOR K = 2 TO G2% + 1
     DERIVADA2 = DERIVADA2 + XF(K) * T(SITIO2) ^ (K - 2) * (K - 1)
    NEXT K


      LOCATE 16, 15: PRINT " DERIVADA1", DERIVADA1
      LOCATE 17, 15: PRINT " DERIVADA2", DERIVADA2

  KARREFECIMENTO = (DERIVADA1 - DERIVADA2) / (TEMP2 - TEMP1)
  LOCATE 19, 15: PRINT " K ARREFECIMENTO", KARREFECIMENTO

RETURN


AREASPOLINOMIO:

 TT# = 0: AA# = 0


    N1% = P2%
    N2% = P3%
    M% = GM%

    GOSUB POLI

    K2 = T(P3%)  ' *****  LIMITES DE INTEGRACAO
    K1 = T(P2%)

    FOR LLL = 1 TO GM% + 1

     AA# = X(LLL, GM%) * K2 ^ LLL / LLL - X(LLL, GM%) * K1 ^ LLL / LLL
     LOCATE 24, 30: PRINT AA#

     TM# = TM# + AA#

    NEXT LLL


     TMT = T(P3%) - T(P2%)
     TM# = TM# / TMT

 LOCATE 25, 30: PRINT TM#

RETURN


TRAPEZIO:  '*************************************************************************
           '**************  METODO DOS TRAPEZIOS ************************
           '*************************************************************************

'P2% ************  ZONA DE INTEGRACAO
'P3%

INTEGRAL# = 0

 FOR I = P2% TO P3% - 1
    H = T(I + 1) - T(I)
    INTEGRAL# = INTEGRAL# + H * (O(I + 1) + O(I)) / 2
 NEXT I

  TM# = INTEGRAL# / (T(P3%) - T(P2%))
```

```
    LOCATE 25, 30: PRINT TM#

RETURN

SIMPSON: '*************************************************************************
         '******************** METODO SIMPSON ***************************
         '*************************************************************************

'P2% ************  ZONA DE INTEGRACAO
'P3%


 INTEGRAL# = 0: INTEGRAL1# = 0: INTEGRAL2# = 0: INTEGRAL3# = 0

 IF (P2% + P3%) / 2 = INT(P2% + P3%) / 2 THEN K = 1 ELSE K = 0

 FOR I = P2% + 1 TO P3% - 1 + K STEP 2

    INTEGRAL1# = INTEGRAL1# + 4 * O(I)
    LOCATE 15, 15: PRINT INTEGRAL1#

 NEXT I


 FOR I = P2% + 2 TO P3% - 2 + K STEP 2

     INTEGRAL2# = INTEGRAL2# + 2 * O(I)
     LOCATE 15, 15: PRINT INTEGRAL1#

 NEXT I

  INTEGRAL# = (INTEGRAL1# + INTEGRAL2# + O(P2%) + O(P3% + K)) * (T(P3%) - T(P2% + K)) / 3 / (P3% - P2% -
1 + K)

  TM# = INTEGRAL# / (T(P3%) - T(P2% + K))

  LOCATE 25, 30: PRINT TM#

RETURN

'*************************************************************************

AREAS:  '*************************************************************
        '************  METODO DAS AREAS              ************
         '*************************************************************

'*************************************************************************

 CALL HIDECURSOR
 CALL JANELA(10, 9, 19, 60, COR2, COR1, 10)

COLOR 1
LOCATE 11, 31: PRINT "METODO DAS AREAS "
LOCATE 14, 15: PRINT "  CURVA INICIAL / GRAU"
LOCATE 16, 15: PRINT "  INICIO.P1...  "
LOCATE 17, 15: PRINT "  FIM....P2...  "
LOCATE 18, 15: PRINT "  GRAU...G1...  "


LOCATE 20, 15: PRINT "  CURVA FINAL / GRAU"
LOCATE 22, 15: PRINT "  INICIO.P3...  "
LOCATE 23, 15: PRINT "  FIM....P4...  "
LOCATE 24, 15: PRINT "  GRAU...G2...  "

COLOR 15
LOCATE 16, 35: INPUT "", P1%
LOCATE 17, 35: INPUT "", P2%
LOCATE 18, 35: INPUT "", G1%
LOCATE 22, 35: INPUT "", P3%
LOCATE 23, 35: INPUT "", P4%
LOCATE 24, 35: INPUT "", G2%


'*************************************************************************
```

```
'************ AJUSTE POLINIMIAL DAS CURVAS *****************
'***************************************************************************

' ****** CURVA INICIAL
 CALL JANELA(10, 9, 19, 60, 0, 0, 10)


N1% = P1%
N2% = P2%
M% = G1%
GOSUB POLI
DESVIO1 = DESVIO(G1%)
FOR I = 1 TO G1% + 1
XI(I) = X(I, M%)
NEXT I

   FOR JB = P1% TO P3%     ' ***** ATRIBUICAO DE VALORES AJUSTADOS
   KKK = 0
     FOR J = 1 TO N%       ' ***** LINHA INICIAL

       KKK = KKK + X(J, M%) * T(JB) ^ (J - 1)

     NEXT J

     OA(JB) = KKK
   NEXT JB


' ****** CURVA FINAL
 CALL JANELA(10, 9, 19, 60, 0, 0, 10)

N1% = P3%
N2% = P4%
M% = G2%
GOSUB POLI
DESVIO1 = DESVIO(G1%)
FOR I = 1 TO G2% + 1
XF(I) = X(I, M%)
NEXT I

   FOR JB = P2% TO P4%     ' ***** ATRIBUICAO DE VALORES AJUSTADOS
   KKK = 0
     FOR J = 1 TO N%       ' ***** LINHA FINAL

       KKK = KKK + X(J, M%) * T(JB) ^ (J - 1)

     NEXT J

     OB(JB) = KKK
   NEXT JB

   CALL JANELA(10, 10, 19, 60, COR2, COR1, 10)
   COLOR 1
   LOCATE 12, 15: PRINT " R E S U L T A D O S   A R E A S"
   COLOR 15

   GOSUB CALCAREAS
   GOSUB COMPAREAS



   GOSUB KARREFECIMENTO


   DO
   LOOP UNTIL INKEY$ <> ""

RETURN


CALCAREAS: '*****************************************************************************
           '***********  CALCULO DE AREAS NA ZONA REACCIONAL ************
           '*****************************************************************************

      CALL JANELA(10, 10, 19, 60, COR2, COR1, 10)
```

```
    ERASE AREA1, AREA2
    COLOR 1
    LOCATE 14, 15: PRINT " CALCULA AREAS  "
    COLOR 15
    '**************   AREA1  AREAS ABAIXO P/ INICIAL
    '**************   AREA2  AREAS ACIMA  P/ FINAL

  FOR J = P2% TO P3% - 1

     FOR K = 1 TO G1% + 1
      AREA1#(J) = AREA1#(J) + XI(K) * T(J + 1) ^ K / K - XI(K) * T(J) ^ K / K
     NEXT K

     AREA1#(J) = (O(J) + O(J + 1)) / 2 * (T(J + 1) - T(J)) - AREA1#(J)

     LOCATE 20, 15: PRINT AREA1#(J), J
   NEXT J

   FOR J = P2% TO P3% - 1
     FOR K = 1 TO G2% + 1
      AREA2#(J) = AREA2#(J) + XF(K) * T(J + 1) ^ K / K - XF(K) * T(J) ^ K / K
     NEXT K
     AREA2#(J) = AREA2#(J) - (O(J) + O(J + 1)) / 2 * (T(J + 1) - T(J))
     LOCATE 20, 15: PRINT AREA2#(J), J
   NEXT J


RETURN

COMPAREAS:

  CALL JANELA(10, 10, 19, 60, COR2, COR1, 10)
  COLOR 1
  LOCATE 14, 15: PRINT " COMPARA AREAS"
  COLOR 15
  COMPARADOR# = 0 '**************  COMPARADOR
  AREA1TOTAL# = 0
  PIVOT = 0
  COMPARADORPIVOT# = 10000000000#
  AREA2TOTAL# = 0

  FOR J = P2% TO P3% - 1
   AREA1TOTAL# = 0
   AREA2TOTAL# = 0

    FOR K = P2% TO J
    AREA1TOTAL# = AREA1TOTAL# + AREA1#(K)
    NEXT K

    FOR I = J + 1 TO P3% - 1
    AREA2TOTAL# = AREA2TOTAL# + AREA2#(I)
    NEXT I

    COMPARADOR# = ABS(ABS(AREA1TOTAL#) - ABS(AREA2TOTAL#))
    LOCATE 13, 15: PRINT COMPARADOR#

    IF COMPARADOR# < COMPARADORPIVOT# THEN
       COMPARADORPIVOT# = COMPARADOR#
       PIVOT = J
    END IF

    LOCATE 20, 15: PRINT COMPARADORPIVOT#, PIVOT

  NEXT J

  AREA1TOTAL# = 0: AREA2TOTAL# = 0

    FOR K = P2% TO PIVOT
    AREA1TOTAL# = AREA1TOTAL# + AREA1#(K)
    NEXT K


    FOR I = PIVOT + 1 TO P3% - 1
    AREA2TOTAL# = AREA2TOTAL# + AREA2#(I)
    NEXT I
```

```
      IF ABS(AREA1TOTAL#) < ABS(AREA2TOTAL#) THEN
         AREA2TOTAL# = AREA2TOTAL# - AREA2#(PIVOT + 1)
         PIVOT = PIVOT
      ELSE
         AREA1TOTAL# = AREA1TOTAL# - AREA1#(PIVOT)
         PIVOT = PIVOT - 1
      END IF

     COMPARADORPIVOT1# = 10000000000#
     FOR I = 0 TO 100

      KKK = (T(PIVOT + 1) - T(PIVOT)) * I / 100
      KKK1 = T(PIVOT)
      KKK2 = T(PIVOT + 1)
      AREA1# = 0
      AREA2# = 0

      FOR J = 1 TO G1%
         AREA1# = AREA1# + XI(J) * (KKK1 + KKK) ^ J / J - XI(J) * KKK1 ^ J / J
      NEXT J
         AREA1# = AREA1# - (O(PIVOT) + (O(PIVOT + 1) - O(PIVOT)) * KKK) * (KKK2 - KKK1) * KKK

      FOR J = 1 TO G2%
         AREA2# = AREA2# + XF(J) * KKK2 ^ J / J - XF(J) * (KKK1 + KKK) ^ J / J
      NEXT J
         AREA2# = (O(PIVOT) + (O(PIVOT + 1) - O(PIVOT)) * (KKK2 - KKK1 - KKK)) * (KKK2 - KKK1) * (KKK2 -
KKK1 - KKK) - AREA2#

      COMPARADOR# = ABS(ABS(AREA1TOTAL# + AREA1#) - ABS(AREA2TOTAL# + AREA2#))
      LOCATE 13, 15: PRINT COMPARADOR#

      IF COMPARADOR# < COMPARADORPIVOT1# THEN
         COMPARADORPIVOT1# = COMPARADOR#
         PIVOT1 = I
      END IF

      LOCATE 21, 15: PRINT COMPARADORPIVOT1#, PIVOT1


      NEXT I

      KKK1 = T(PIVOT) + (T(PIVOT + 1) - T(PIVOT)) * PIVOT1 / 100

      TEMPERATURA1# = 0: TEMPERATURA2# = 0
       FOR J = 1 TO G1%
        TEMPERATURA1# = TEMPERATURA1# + XI(J) * KKK1 ^ (J - 1)
       NEXT J

       FOR J = 1 TO G2%
        TEMPERATURA2# = TEMPERATURA2# + XF(J) * KKK1 ^ (J - 1)
       NEXT J

     DELTAD# = TEMPERATURA2# - TEMPERATURA1#
     LOCATE 24, 15: PRINT "DELTAD   ", DELTAD#

    DO
    LOOP UNTIL INKEY$ <> ""

RETURN


'*************************************************************************************************

AREASGLOBAL:   '*************************************************************************
               '************   METODO DAS AREAS GLOBAL          ************
               '*************************************************************************

'*************************************************************************************************

  CALL HIDECURSOR
  CALL JANELA(10, 9, 19, 60, COR2, COR1, 10)

COLOR 1
LOCATE 11, 25: PRINT "METODO DAS AREAS GLOBAL/LBS "
LOCATE 14, 15: PRINT "  CURVA INICIAL / GRAU"
```

```
LOCATE 16, 15: PRINT "  INICIO.P1...  "
LOCATE 17, 15: PRINT "  FIM....P2...  "
LOCATE 18, 15: PRINT "  GRAU...G1...  "


LOCATE 20, 15: PRINT "  CURVA FINAL / GRAU"
LOCATE 22, 15: PRINT "  INICIO.P3...  "
LOCATE 23, 15: PRINT "  FIM....P4...  "
LOCATE 24, 15: PRINT "  GRAU...G2...  "

COLOR 15
LOCATE 16, 35: INPUT "", P1%
LOCATE 17, 35: INPUT "", P2%
LOCATE 18, 35: INPUT "", G1%
LOCATE 22, 35: INPUT "", P3%
LOCATE 23, 35: INPUT "", P4%
LOCATE 24, 35: INPUT "", G2%



'**********************************************************************
'***********  AJUSTE POLINIMIAL DAS CURVAS  ****************
'**********************************************************************

' ******  CURVA INICIAL
 CALL JANELA(10, 9, 19, 60, 0, 0, 10)


N1% = P1%
N2% = P2%
M% = G1%
GOSUB POLI
DESVIO1 = DESVIO(G1%)
FOR I = 1 TO G1% + 1
XI(I) = X(I, M%)
NEXT I

   FOR JB = P1% TO P3%     ' *****  ATRIBUICAO DE VALORES AJUSTADOS
   KKK = 0
     FOR J = 1 TO N%       ' *****  LINHA INICIAL

       KKK = KKK + X(J, M%) * T(JB) ^ (J - 1)

     NEXT J

     OA(JB) = KKK
   NEXT JB


' ******  CURVA FINAL
 CALL JANELA(10, 9, 19, 60, 0, 0, 10)

N1% = P3%
N2% = P4%
M% = G2%
GOSUB POLI
DESVIO1 = DESVIO(G1%)
FOR I = 1 TO G2% + 1
XF(I) = X(I, M%)
NEXT I

   FOR JB = P2% TO P4%     ' *****  ATRIBUICAO DE VALORES AJUSTADOS
   KKK = 0
     FOR J = 1 TO N%           ' *****  LINHA FINAL

       KKK = KKK + X(J, M%) * T(JB) ^ (J - 1)

     NEXT J

     OB(JB) = KKK
   NEXT JB

   CALL JANELA(10, 10, 19, 60, COR2, COR1, 10)
   COLOR 1
   LOCATE 12, 15: PRINT " R E S U L T A D O S   A R E A S"
   COLOR 15
```

```
   GOSUB CALCAREASG
   GOSUB COMPAREASG


   GOSUB KARREFECIMENTO


   DO
   LOOP UNTIL INKEY$ <> ""

RETURN

CALCAREASG:     '*************************************************************************
                '**********  CALCULO DE AREAS NA ZONA REACCIONAL ************
                '*************************************************************************

      CALL JANELA(10, 10, 19, 60, COR2, COR1, 10)
      ERASE AREA1, AREA2
      COLOR 1
      LOCATE 14, 15: PRINT " CALCULA AREAS  "
      COLOR 15
      '***************   AREA1  AREAS ABAIXO P/ INICIAL
      '***************   AREA2  AREAS ACIMA  P/ FINAL


    AREAGLOBAL1# = 0
    AREAGLOBAL2# = 0
    AREAGLOBAL3# = 0


'  P1% A  P2%

'****************** AREA GLOBAL NO PERIODO INICIAL

       FOR K = 1 TO G1% + 1
        AREAGLOBAL1# = AREAGLOBAL1# + XI(K) * T(P2%) ^ K / K - XI(K) * T(P1%) ^ K / K
        LOCATE 15, 15: PRINT " AREA INICIAL", AREAGLOBAL1#
       NEXT K

'****************** AREA GLOBAL NO PERIODO FINAL

 ' P3%  A  P4%

       FOR K = 1 TO G2% + 1
        AREAGLOBAL2# = AREAGLOBAL2# + XF(K) * T(P4%) ^ K / K - XF(K) * T(P3%) ^ K / K
        LOCATE 15, 15: PRINT " AREA FINAL", AREAGLOBAL2#
       NEXT K

'****************** AREA GLOBAL NO PERIODO REACIONAL


     FOR J = P2% TO P3% - 1

      AREAGLOBAL3# = AREAGLOBAL3# + (O(J) + O(J + 1)) / 2 * (T(J + 1) - T(J))
       LOCATE 15, 15: PRINT " AREA REACCIONAL", AREAGLOBAL3#
     NEXT J


'**********************   AREA GLOBAL GERAL   ************************

      AREAGLOBAL# = AREAGLOBAL1# + AREAGLOBAL2# + AREAGLOBAL3#


RETURN

COMPAREASG:

    CALL JANELA(10, 10, 19, 60, COR2, COR1, 10)
    COLOR 1
    LOCATE 14, 15: PRINT " COMPARA AREAS"
    COLOR 15
    COMPARADOR# = 0 '************** COMPARADOR
    AREA1TOTAL# = 0
```

```
    PIVOT = 0
    COMPARADORPIVOT# = 10000000000#
    AREA2TOTAL# = 0

    FOR PIVOT = P1% TO P4%
     AREA1PIVOT# = 0
     AREA2PIVOT# = 0
     LOCATE 20, 20: PRINT PIVOT

      GOSUB LBSAREAS

        AREATPIVOT# = AREA1PIVOT# + AREA2PIVOT#

        IF PIVOT = P1% THEN

           COMPARADORPIVOT# = ABS(AREATPIVOT# - AREAGLOBAL#)
           AREAPRIMARIA# = AREATPIVOT#

        END IF

        COMPARADOR# = ABS(AREATPIVOT# - AREAGLOBAL#)

       IF COMPARADOR# < COMPARADORPIVOT# THEN
          COMPARADORPIVOT# = COMPARADOR#
          AREAPRIMARIA# = AREATPIVOT#

          PIVOTNUMERO = PIVOT
          LOCATE 20, 15: PRINT COMPARADORPIVOT#, PIVOT
       END IF

    NEXT PIVOT

    PIVOT = PIVOTNUMERO + 1
    GOSUB LBSAREAS
    AREAPRIMARIA1# = AREA1PIVOT# + AREA2PIVOT#
        LOCATE 20, 15: PRINT , AREAPRIMARIA1#

    PIVOT = PIVOTNUMERO - 1
    GOSUB LBSAREAS

    AREAPRIMARIA0# = AREA1PIVOT# + AREA2PIVOT#
        LOCATE 21, 15: PRINT , AREAPRIMARIA0#

'******** DECISSAO SOBRE OS MELHORES PONTOS DE ITERACAO

    IF (AREAPRIMARIA# - AREAGLOBAL#) * (AREAPRIMARIA1# - AREAGLOBAL#) < 0 THEN

                PIVOT0 = PIVOTNUMERO
                PIVOT1 = PIVOTNUMERO + 1

               ELSE

                PIVOT0 = PIVOTNUMERO - 1
                PIVOT1 = PIVOTNUMERO
                AREAPRIMARIA# = AREAPRIMARIA0#
    END IF

'************

    GOSUB BISSECAO

'******
      TEMPERATURA1# = 0: TEMPERATURA2# = 0

       FOR J = 1 TO G1%
        TEMPERATURA1# = TEMPERATURA1# + XI(J) * PIVOTNUMERO ^ (J - 1)
       NEXT J

       FOR J = 1 TO G2%
        TEMPERATURA2# = TEMPERATURA2# + XF(J) * PIVOTNUMERO ^ (J - 1)
       NEXT J

      DELTAD# = TEMPERATURA2# - TEMPERATURA1#
      LOCATE 24, 15: PRINT "DELTAD   ", DELTAD#

     DO
```

```
   LOOP UNTIL INKEY$ <> ""

RETURN

LBSAREAS:
        AREA1PIVOT# = 0
        AREA2PIVOT# = 0


        FOR K = 1 TO G1% + 1
         AREA1PIVOT# = AREA1PIVOT# + XI(K) * T(PIVOT) ^ K / K - XI(K) * T(P1%) ^ K / K
        NEXT K

        FOR K = 1 TO G2% + 1
         AREA2PIVOT# = AREA2PIVOT# + XF(K) * T(P4%) ^ K / K - XF(K) * T(PIVOT) ^ K / K
        NEXT K
RETURN

BISSECAO:  '**********  BISSECAO SIMPLES 50 VEZES  **************

        T0 = T(PIVOT0)
        T1 = T(PIVOT1)


    FOR I = 1 TO 100

       TBISS = (T0 + T1) / 2

       AREA1PIVOT# = 0
       AREA2PIVOT# = 0

        FOR K = 1 TO G1% + 1
         AREA1PIVOT# = AREA1PIVOT# + XI(K) * TBISS ^ K / K - XI(K) * T(P1%) ^ K / K
        NEXT K

        FOR K = 1 TO G2% + 1
         AREA2PIVOT# = AREA2PIVOT# + XF(K) * T(P4%) ^ K / K - XF(K) * TBISS ^ K / K
        NEXT K

       AREATESTE# = AREA1PIVOT# + AREA2PIVOT#


    IF (AREATESTE# - AREAGLOBAL#) * (AREAPRIMARIA# - AREAGLOBAL#) < 0 THEN

              T0 = T0
              T1 = TBISS

             ELSE

              T0 = TBISS
              T1 = T1
           AREAPRIMARIA# = AREATESTE#
     END IF

     LOCATE 21, 15: PRINT "TBISS", TBISS, I

    NEXT I

    PIVOTNUMERO = TBISS

 RETURN

 SUB ABRIRFICHEIRO
 SHARED T(), O()

          '*************************************************
          ' **********  SUB LER FICHEIRO  ********** *
          '*************************************************

   ERASE O, T     ' APAGA VALORES EM MEMORIA

   CALL JANELA(25, 10, 10, 45, 1, 3, 10)

   TITULO1$ = " DRIVE  ( A ou C ) : "
   TITULO2$ = " NOME DO FICHEIRO  : "
    COLOR 1
```

```
LOCATE 13, 30: PRINT TITULO1$
LOCATE 15, 30: PRINT TITULO2$
COLOR 15
LOCATE 13, 53: INPUT "", DRIVE$
LOCATE 15, 53: INPUT "", FILENAME$
COLOR 4


FILENAMEP$ = FILENAME$

DRIVE$ = LEFT$(DRIVE$, 1)
IF CANCELAR$ = "S" OR CANCELAR$ = "s" THEN RETURN
FILENAME$ = DRIVE$ + ":" + FILENAME$ + ".TMQ"

GOTO 3200


CLS

GOTO Sair




3200    '*************************************************
        '************  LER FICHEIRO     ************
        '*************************************************


     ERASE O, T

     DIM DATARECORD.T$(1000), DATARECORD.O$(1000)

     OPEN FILENAME$ FOR INPUT AS #1

     RECORDNUMBER = 0: I = 0

     DO UNTIL EOF(1)

         RECORDNUMBER = RECORDNUMBER + 1

         INPUT #1, DATARECORD.O$(RECORDNUMBER)

         O(I) = VAL(DATARECORD.O$(RECORDNUMBER))


         I = I + 1

     LOOP


    CONTADORPONTOS = VAL(DATARECORD.O$(1))


     FOR I = 1 TO RECORDNUMBER - 1
         T(I) = I
     NEXT I

     CLOSE #1

Sair:
END SUB

SUB AD.DA

  CALL JANELA(39, 15, 12, 40, 1, 3, 10)

  TITULO1$ = " CODIGO..... : "
  TITULO2$ = " AMOSTRA..... : "
  TITULO3$ = " UTILIZADOR... : "

   COLOR 1
```

```
   LOCATE 18, 45: PRINT TITULO1$
   LOCATE 20, 45: PRINT TITULO2$
   LOCATE 22, 45: PRINT TITULO3$
   COLOR 15
   LOCATE 18, 65: INPUT "", CE$
   LOCATE 20, 65: INPUT "", NA$
   LOCATE 22, 65: INPUT "", NU$

END SUB

SUB BUTTONSTATUS (BUTTON%, ROW%, COLUM%)
CONST BUTTON.STAT = 3

CALL MOUSE(BUTTON.STAT, BUTTON%, COLUM%, ROW%)
END SUB

SUB CONFIGURACAO

  CALL JANELA(39, 9, 12, 40, 1, 3, 10)

  TITULO1$ = " CODIGO..... : "
  TITULO2$ = " AMOSTRA..... : "
  TITULO3$ = " UTILIZADOR... : "

   COLOR 1

   LOCATE 12, 45: PRINT TITULO1$
   LOCATE 14, 45: PRINT TITULO2$
   LOCATE 16, 45: PRINT TITULO3$
   COLOR 15
   LOCATE 12, 65: INPUT "", CE$
   LOCATE 14, 65: INPUT "", NA$
   LOCATE 16, 65: INPUT "", NU$



END SUB

SUB DEFINECORES
 SHARED VERDE, AZUL, VERMELHO, CORES
 PALETTE

'********************  COR DE FUNDO 0 *********************************
 IF CORES <> 0 THEN
     BLUE = AZUL
     GREEN = VERDE
     RED = VERMELHO
 ELSE        '*******************  DEFAULT  ************************
     BLUE = 63
     GREEN = 61
     RED = 18
 END IF

 COLORNUMBER = 65536 * BLUE + 256 * GREEN + RED
 PALETTE 0, COLORNUMBER

END SUB

SUB EGADUMP (RESOLUTION%, DISPLAY%)


'livro MQBFCE

'***  resolution%
'   0 = 960 bit full speed
'   1 = 960 bit half speed
'***** display%
'   350   EGA screen  mode 9
'   480   VGA screen  mode 12

    CONST GRADD = &H3CE, GRVAL = &H3CF
    DIM BUF%(960)
    ESC$ = CHR$(27)
```

```
    IF (RESOLUTION% > 0) THEN
        CTRLCHAR$ = "L"
    ELSE
        CTRLCHAR$ = "Y"
    END IF

  WIDTH "LPT1:", 255
  LPRINT ESC$; "3"; CHR$(24);

  FOR COL% = 0 TO 79
    DEF SEG = &HA000
    I = (DISPLAY% * 2 - 1)

    FOR J = 0 TO DISPLAY% - 1
        OUT GRADD, 4
        OUT GRVAL, 0
        SBYTE = PEEK(J * 80 + COL%)

        OUT GRADD, 4
        OUT GRVAL, 2
        SBYTE = SBYTE OR PEEK(J * 80 + COL%)

        OUT GRADD, 4
        OUT GRVAL, 3
        SBYTE = SBYTE OR PEEK(J * 80 + COL%)

        BUF%(I) = SBYTE
        I = I - 1

        BUF%(I) = SBYTE
        I = I - 1

    NEXT J

    NUMBYTES = DISPLAY% * 2
    HIBYTE = NUMBYTES \ 256
    LOBYTE = NUMBYTES - (HIBYTE * 256)
    LPRINT ESC$; CTRLCHAR$; CHR$(LOBYTE); CHR$(HIBYTE);

    FOR I = O TO (DISPLAY% * 2) - 1
        LPRINT CHR$(BUF%(I));
    NEXT I
    LPRINT
  NEXT COL%
  LPRINT CHR$(12)


END SUB

SUB ENTRADA


  'TITULO DO PROGRAMA
  '******************



  TITULO$ = ""
  TITULO0$ = " L  A  B T  E  R  M  O " + CHR$(169)
  TITULO1$ = " Copyright" + CHR$(184) + "  L.B.S. Porto 1991"
  TITULO2$ = "  F.C.U.P.  Grupo de Termoqu¡mica "
  TITULO3$ = "Version 1.0"

 CLS

  LINE (1, 1)-(638, 478), 3, BF
  LINE (1, 1)-(638, 478), 1, B
  LINE (4, 4)-(635, 475), 0, BF
  LINE (4, 4)-(635, 475), 1, B



   LINE (100, 75)-(540, 191), 3, BF
   LINE (100, 75)-(540, 191), 1, B
```

```
  LINE (103, 78)-(537, 188), 0, BF
  LINE (103, 78)-(537, 188), 1, B
 COLOR 1


 COLOR 1
 LOCATE 27, 24: PRINT TITULO1$;
 LOCATE 28, 34: PRINT TITULO3$;
 COLOR 1
 LOCATE 9, 25: PRINT TITULO0$;

 DO

 IF Y = 0 THEN
    COLOR 4
    Y = 1
  ELSE
    COLOR 0
    Y = 0
 END IF

 TEMPO = 100
 FOR I = 1 TO 5
' LOCATE 20 + I, 35 + I: PRINT CHR$(220)
 FOR K = 1 TO TEMPO
 NEXT K
 NEXT I

 FOR I = 1 TO 9
   ' LOCATE 25 - I, 40 + I: PRINT CHR$(220)
    FOR K = 1 TO TEMPO
    NEXT K
 NEXT I


' CALL GETPRESSES(LEFT.BUTTON, COUNT%, COLUMN%, ROW%)
 IF KK <> COLUMN% THEN EXIT DO
 KK = COLUMN%

 LOOP UNTIL INKEY$ <> ""

END SUB

SUB FECHARFICHEIRO
SHARED T(), O()

      '*************************************************************************
      ' ***********  CRIA FICHEIRO E GRAVA DADOS  ***************
      '*************************************************************************

  CALL JANELA(25, 8, 10, 45, 1, 3, 10)

  TITULO1$ = " DRIVE  ( A ou C ) : "
  TITULO2$ = " NOME DO FICHEIRO  : "
  COLOR 1

  LOCATE 11, 30: PRINT TITULO1$
  LOCATE 13, 30: PRINT TITULO2$
  COLOR 15
  LOCATE 11, 53: INPUT "", DRIVE$
  LOCATE 13, 53: INPUT "", FILENAME$
  COLOR 4



  DRIVE$ = LEFT$(DRIVE$, 1)
  IF CANCELAR$ = "S" OR CANCELAR$ = "s" THEN RETURN

  FILENAMG$ = DRIVE$ + ":" + FILENAME$ + ".XLS"
  FILENAME$ = DRIVE$ + ":" + FILENAME$ + ".TMQ"



 GOTO 3100

GOTO 5000
```

```
3100    ************** '*********************************************
        ' ************  SUB GRAVAR FICHEIRO **************
        '*************************************************************


        I = 0: CONTADORPONTOS = 0

        DO
            I = I + 1
            IF O(I) = 0 THEN EXIT DO
            CONTADORPONTOS = CONTADORPONTOS + 1
        LOOP

        OPEN FILENAME$ FOR OUTPUT AS #1


        RECORDNUMBER = 0

        PRINT #1, CONTADORPONTOS

        FOR I = 1 TO CONTADORPONTOS

        PRINT #1, O(I)
        NEXT I


        CLOSE #1


        OPEN FILENAMG$ FOR OUTPUT AS #1

        FOR I = 1 TO CONTADORPONTOS

         OEXCEL$ = STR$(O(I))
         OEXCEL1$ = MID$(OEXCEL$, 5, 4)
         OEXCEL2$ = MID$(OEXCEL$, 1, 3)
         OEXCELT$ = OEXCEL2$ + "," + OEXCEL1$
         PRINT #1, OEXCELT$

        NEXT I

        CLOSE #1


5000

END SUB

SUB GETPRESSES (BUTTON%, COUNT%, COLUMN%, ROW%)
CONST BUTTON.PRESSES = 5

FUNC% = BUTTON.PRESSES
ARG1% = BUTTON%
CALL MOUSE(FUNC%, ARG1%, COLUMN%, ROW%)
COUNT% = ARG1%
END SUB

SUB GRAFICO

SHARED O(), T(), OA(), OB(), OP(), TM#, P2%, P3%

        '****************************************
        '***********GRAFICO**********
        '****************************************

  MAXIMOTP = O(1): MINIMOTP = O(1): I = 1: ZOOMX1 = 0: ZOOMX2 = 0: ZOOMY1 = 0: ZOOMY2 = 0

      CLS

  WIDTH 80, 60
  CALL DEFINECORES


'*********************************************************************
```

```
'**********              CORES              **********
'*****************************************************************

BLUE = 55
GREEN = 55
RED = 41

COLORNUMBER = 65536 * BLUE + 256 * GREEN + RED
PALETTE 0, COLORNUMBER

 CORPONTO = 2
 GERAL = 2
 COREIXOS = 1
 CORCOORDENADAS = 7
 CORNUMEROPONTO = 1
 CORGRAF = 9
 CORBARRA = 6
 CORZOOM = 1
 CORMENU0 = 6
 CORMENU1 = 11
 CORPONTOA = 10

MAXIMOTP = O(1): MINIMOTP = O(1): I = 1: ZOOMX1 = 0: ZOOMX2 = 0: ZOOMY1 = 0: ZOOMY2 = 0: TMAX = 0

    DO UNTIL O(I) = 0

        IF O(I) > MAXIMOTP THEN MAXIMOTP = O(I)
        IF O(I) < MINIMOTP THEN MINIMOTP = O(I)

        IF T(I) > TMAX THEN TMAX = T(I)

       IF OA(I) <> 0 THEN
         IF OA(I) > MAXIMOTP THEN MAXIMOTP = OA(I)
         IF OA(I) < MINIMOTP THEN MINIMOTP = OA(I)
       END IF

       IF OB(I) <> 0 THEN
         IF OB(I) > MAXIMOTP THEN MAXIMOTP = OB(I)
         IF OB(I) < MINIMOTP THEN MINIMOTP = OB(I)
       END IF

       IF OP(I) <> 0 THEN
         IF OP(I) > MAXIMOTP THEN MAXIMOTP = OP(I)
         IF OP(I) < MINIMOTP THEN MINIMOTP = OP(I)
        END IF
     I = I + 1
    LOOP

95100  CLS

     I = I - 1
     PX1 = (1 + ZOOMX1 * I)
     PX2 = (I - ZOOMX2 * I)
     PY1 = (MAXIMOTP - (MAXIMOTP - MINIMOTP) * ZOOMY2)
     PY2 = (MINIMOTP + (MAXIMOTP - MINIMOTP) * ZOOMY1)

     KX1 = INT(PX1)
     KX2 = INT(PX2)

     LINE (67, 15)-(67, 441), CORGRAF
     LINE (67, 441)-(630, 441), CORGRAF
     LINE (1, 1)-(639, 463), CORGRAF, B

     COLOR GERAL

     WINDOW (T(KX1) - T(KX2 - KX1) * .165, PY1 + (PY1 - PY2) * .05)-(T(KX2) + T(KX2 - KX1) * .05, PY2 - (PY1 -
PY2) * .12)

     LINE (T(KX1) - T(KX2 - KX1) * .02, PY1)-(T(KX2) + T(KX2 - KX1) * .02, PY2 - (PY1 - PY2) * .015), CORGRAF, BF
```

```
    LINE (T(KX1) - T(KX2 - KX1) * .02, PY1)-(T(KX2) + T(KX2 - KX1) * .02, PY2 - (PY1 - PY2) * .015), CORBARRA, B

    LINE (T(KX1), PY1)-(T(KX1), PY2), CORBARRA
    IF TM# <> 0 THEN : LINE (T(P2%), TM#)-(T(P3%), TM#), CORBARRA, , &HFF00'**** LINHA DE Tm

    FOR K = KX1 TO KX2
        IF O(K) > PY1 THEN GOTO 95200
        IF O(K) < PY2 THEN GOTO 95200
        PSET (T(K), O(K)), CORPONTO '**** Marca pontos ****
      IF OA(K) <> 0 THEN PSET (T(K), OA(K)), CORPONTOIA'**** Marca pontos ****
      IF OB(K) <> 0 THEN PSET (T(K), OB(K)), CORPONTOIA'**** Marca pontos ****
      IF OP(K) <> 0 THEN PSET (T(K), OP(K)), CORBARRA'***
95200  NEXT K


COLOR COREIXOS

    LOCATE 57, 9: PRINT USING "###"; T(KX1);
    LOCATE 57, 26: PRINT USING "###"; T(KX1) + T(KX2 - KX1) * .25;
    LOCATE 57, 42: PRINT USING "###"; T(KX1) + T(KX2) / 2;
    LOCATE 57, 58: PRINT USING "###"; T(KX1) + T(KX2 - KX1) * .75;
    LOCATE 57, 75: PRINT USING "###"; T(KX2);

    LOCATE 4, 2: PRINT USING "##.###"; PY1;
    LOCATE 18, 2: PRINT USING "##.###"; PY2 + (PY1 - PY2) * .75;
    LOCATE 30, 2: PRINT USING "##.###"; PY2 + (PY1 - PY2) * .5;
    LOCATE 42, 2: PRINT USING "##.###"; PY2 + (PY1 - PY2) * .25;
    LOCATE 54, 2: PRINT USING "##.###"; PY2;

COLOR CORMENU0
    LOCATE 60, 50: PRINT "Z - ";
    LOCATE 60, 65: PRINT "ESC - ";
    LOCATE 60, 32: PRINT "P - ";
COLOR 1
    LOCATE 60, 3: PRINT " L A B T E R M O " + CHR$(169);
COLOR CORMENU1
    LOCATE 60, 55: PRINT "ZOOM ";
    LOCATE 60, 71: PRINT "SAIR ";
    LOCATE 60, 37: PRINT "IMPRIMIR";


  KLM = 0
COLOR CORNUMEROPONTO
    LOCATE 2, 15: PRINT "                          ";
    LOCATE 2, 25: PRINT "N§ ", KX1
COLOR CORCOORDENADAS
    LOCATE 2, 37: PRINT "X - ";
    LOCATE 2, 41: PRINT USING "####"; T(KX1); '**** Imprime; t; valor; de; X


    LOCATE 2, 50: PRINT "Y - ";
    LOCATE 2, 54: PRINT USING "##.####"; O(KX1); '**** Imprime; o; valor; de; X

  CALL SHOWCURSOR


  DO
    DO
        FOR luis = 1 TO 30
        NEXT luis
        CALL GETPRESSES(BUTTON%, COUNT%, COLUMN%, ROW%)
        FF$ = INKEY$
        IF FF$ <> "" OR COUNT% = 1 THEN EXIT DO
    LOOP


    IF FF$ = CHR$(27) THEN EXIT DO

    IF FF$ = "p" OR FF$ = "P" THEN
        GOSUB PREPARAGRAF
        CALL EGADUMP(0, 465)
    END IF

    IF FF$ = "Z" OR FF$ = "z" THEN EXIT DO
    FF$ = RIGHT$(FF$, 1)
```

```
      IF FF$ = "4" OR FF$ = "K" THEN : GOSUB 97200
      IF FF$ = "6" OR FF$ = "M" THEN : GOSUB 97100

   LOOP
   KLM = 0

   WINDOW

     CALL HIDECURSOR

     IF FF$ = "Z" OR FF$ = "z" THEN : GOSUB 96000
     IF FF$ = "Z" OR FF$ = "z" THEN : GOTO 95100


GOTO SAIDA

96000  '*****************************************************
         ********** ZOOM ****************************
        '*****************************************************

COLOR CORZOOM
LINE (210, 105)-(420, 300), 0, BF
LINE (210, 105)-(420, 300), CORBARRA, B
LOCATE 20, 31: INPUT " ZOOM X1 / % .. ", ZOOMX1
LOCATE 24, 31: INPUT " ZOOM X2 / % .. ", ZOOMX2
LOCATE 28, 31: INPUT " ZOOM Y1 / % .. ", ZOOMY1
LOCATE 32, 31: INPUT " ZOOM Y2 / % .. ", ZOOMY2

ZOOMX1 = ZOOMX1 / 100
ZOOMX2 = ZOOMX2 / 100
ZOOMY1 = ZOOMY1 / 100
ZOOMY2 = ZOOMY2 / 100

RETURN

97100 '***********************************
    ' ****** LINHA  ****************
    ' ***********************************

   KLM = KLM + 1
   IF KLM > KX2 - KX1 THEN KLM = 0: LINE (T(KX2), PY1 + (PY2 - PY1) * .002)-(T(KX2), PY2), 8: PSET (T(KX2),
O(KX2)), CORPONTO


   IF KLM <> 0 THEN : LINE (T(KX1 + KLM - 1), PY1 + (PY2 - PY1) * .002)-(T(KX1 + KLM - 1), PY2), CORGRAF
   LINE (T(KX1 + KLM), PY1)-(T(KX1 + KLM), PY2), CORBARRA

   COLOR CORNUMEROPONTO
   LOCATE 2, 15: PRINT "                              ";

   LOCATE 2, 25: PRINT "N§ ", KX1 + KLM
   COLOR CORNUMEROPONTO

      LOCATE 2, 37: PRINT "X - ";
      LOCATE 2, 41: PRINT USING "####"; T(KX1 + KLM);    '**** Imprime; t; valor; de; X


      LOCATE 2, 50: PRINT "Y - ";
      LOCATE 2, 54: PRINT USING "##.####"; O(KX1 + KLM); '**** Imprime; o; valor; de; X

    IF O(KX1 + KLM) > PY1 THEN GOTO 97120
    IF O(KX1 + KLM) < PY2 THEN GOTO 97120

    PSET (T(KX1 + KLM), O(KX1 + KLM)), CORPONTO
    PSET (T(KX1 + KLM - 1), O(KX1 + KLM - 1)), CORPONTO

97120  RETURN

97200 ' ***************************************
      ' ************ LINHA  ****************
      ' ***************************************

   KLM = KLM - 1
```

```
    IF KLM < 0 THEN KLM = KX2 - KX1: LINE (T(KX1), PY1 + (PY2 - PY1) * .002)-(T(KX1), PY2), 8: PSET (T(KX1),
O(KX1)), CORPONTO
    IF KLM <> KX2 - KX1 THEN : LINE (T(KX1 + KLM + 1), PY1 + (PY2 - PY1) * .002)-(T(KX1 + KLM + 1), PY2),
CORGRAF
    LINE (T(KX1 + KLM), PY1)-(T(KX1 + KLM), PY2), CORBARRA

    COLOR CORNUMEROPONTO
    LOCATE 2, 15: PRINT "                    ";

    LOCATE 2, 25: PRINT "N§ ", KX1 + KLM

    COLOR CORNUMEROPONTO
    LOCATE 2, 37: PRINT "X - "; T(KX1 + KLM)
    LOCATE 2, 41: PRINT USING "####"; T(KX1 + KLM);   '**** Imprime; t; valor; de; X


    LOCATE 2, 50: PRINT "Y - ";
    LOCATE 2, 54: PRINT USING "##.####"; O(KX1 + KLM); '**** Imprime; o; valor; de; X

    IF O(KX1 + KLM) > PY1 THEN GOTO 97220
    IF O(KX1 + KLM) < PY2 THEN GOTO 97220

  PSET (T(KX1 + KLM), O(KX1 + KLM)), CORPONTO
  PSET (T(KX1 + KLM + 1), O(KX1 + KLM + 1)), CORPONTO

97220  RETURN

PREPARAGRAF:

LINE (T(KX1) - T(KX2 - KX1) * .02, PY1)-(T(KX2) + T(KX2 - KX1) * .02, PY2 - (PY1 - PY2) * .015), 0, BF


    FOR K = KX1 TO KX2
        IF O(K) > PY1 THEN GOTO 99200
        IF O(K) < PY2 THEN GOTO 99200
        PSET (T(K), O(K)), CORPONTO          '**** Marca pontos ****
99200  NEXT K
RETURN

'*************************************************************
'*                                                           *
'*      FIM     FIM     FIM     FIM                          *
'*                                                           *
'*************************************************************

SAIDA:

CLS
END SUB

SUB HIDECURSOR
CONST HIDE.CURSOR = 2

CALL MOUSE(HIDE.CURSOR, ARG1%, ARG2%, ARG3%)
END SUB

SUB IEEE488
        '***************************************
        '****  LER TERMOMETRO ******
        '***************************************

  CALL JANELA(39, 11, 12, 40, 1, 3, 10)

  TITULO1$ = " CODIGO..... : "
  TITULO2$ = " AMOSTRA..... : "
  TITULO3$ = " UTILIZADOR... : "

   COLOR 1

  LOCATE 14, 45: PRINT TITULO1$
  LOCATE 16, 45: PRINT TITULO2$
  LOCATE 18, 45: PRINT TITULO3$
  COLOR 15
  LOCATE 14, 65: INPUT "", CE$
  LOCATE 16, 65: INPUT "", NA$
  LOCATE 18, 65: INPUT "", NU$
```

```
END SUB

SUB INFORMACAO

  CALL JANELA(12, 8, 15, 58, 1, 3, 10)


  TITULO0$ = " L  A  B  T  E  R  M  O " + CHR$(169)
  TITULO1$ = " Copyright" + CHR$(184) + "  L.B.S. Porto 1992"
  TITULO2$ = " F.C.U.P.  Grupo de Termoqu¡mica "
   COLOR 1
   LOCATE 12, (80 - LEN(TITULO0$)) / 2: PRINT TITULO0$
   COLOR 15
   VERSAO$ = "VERSAO 1.0"
   LOCATE 20, (80 - LEN(VERSAO$)) / 2: PRINT VERSAO$
   LOCATE 18, (80 - LEN(TITULO1$)) / 2: PRINT TITULO1$

  CALL SHOWCURSOR


  DO

  LOOP UNTIL INKEY$ <> ""

  CALL HIDECURSOR
  CALL JANELA(10, 8, 19, 61, 0, 0, 0)  'APAGAR JANELA

END SUB

SUB INITMOUSE (INSTLD%, MTYPE%)
CONST MOUSE.INIT = 0

CALL MOUSE(MOUSE.INIT, INSTLD%, MTYPE%, ARG3%)
END SUB

SUB JANELA (P1, P2, ALTURA, LARGURA, COR1, COR2, COR3)

  P2% = INT((P2 - 1) * 480 / 30 + 1)
  P1% = INT((P1 - 1) * 640 / 80 + 1)
  INTL = 2

  LARGURA = INT((LARGURA - 1) * 640 / 80)
  ALTURA = INT((ALTURA - 1) * 480 / 30)

  IF COR2 = 3 THEN COR02 = 6 ELSE COR02 = COR2
  LINE (P1% + 4, P2% + 4)-(P1% + LARGURA + 4, P2% + ALTURA + 4), COR02, B
  'IF COR3 = 10 THEN COR3 = 0: LINE (P1% + 4, P2% + 4)-(P1% + LARGURA + 4, P2% + ALTURA + 4), COR1, BF
  LINE (P1%, P2%)-(P1% + LARGURA, P2% + ALTURA), COR2, BF
  LINE (P1%, P2%)-(P1% + LARGURA, P2% + ALTURA), COR1, B

  LINE (P1% + INTL, P2% + INTL)-(P1% - INTL + LARGURA, P2% - INTL + ALTURA), 0, BF
  LINE (P1% + INTL, P2% + INTL)-(P1% - INTL + LARGURA, P2% - INTL + ALTURA), COR1, B

END SUB

SUB LEITURA



END SUB

SUB MESG.KEY (MESG$) STATIC

          '************** MENSAGEM DE ERROS ********************


  COLOR 4
  K = LEN(MESG$)
  K = INT(K / 2)
  LOCATE 13, 40 - K: PRINT MESG$;

  DO
    K$ = INKEY$
  LOOP UNTIL K$ <> ""
```

```
END SUB

SUB METODOAREAS
END SUB

SUB METODORENAULT
END SUB

SUB MOUSE (FUNC%, ARG1%, ARG2%, ARG3%)
DIM INREG AS RegType
INREG.AX = FUNC%
INREG.BX = ARG1%
INREG.CX = ARG2%
INREG.DX = ARG3%
CALL INTERRUPT(&H33, INREG, INREG)
FUNC% = INREG.AX
ARG1% = INREG.BX
ARG2% = INREG.CX
ARG3% = INREG.DX
END SUB

SUB RELES

  CALL JANELA(39, 17, 12, 40, 1, 3, 10)

  TITULO1$ = " CODIGO..... : "
  TITULO2$ = " AMOSTRA..... : "
  TITULO3$ = " UTILIZADOR... : "

   COLOR 1

   LOCATE 20, 45: PRINT TITULO1$
   LOCATE 22, 45: PRINT TITULO2$
   LOCATE 24, 45: PRINT TITULO3$
   COLOR 15
   LOCATE 20, 65: INPUT "", CE$
   LOCATE 22, 65: INPUT "", NA$
   LOCATE 24, 65: INPUT "", NU$

END SUB

SUB RS232

  CALL JANELA(39, 13, 12, 40, 1, 3, 10)

  TITULO1$ = " CODIGO..... : "
  TITULO2$ = " AMOSTRA..... : "
  TITULO3$ = " UTILIZADOR... : "

   COLOR 1

   LOCATE 16, 45: PRINT TITULO1$
   LOCATE 18, 45: PRINT TITULO2$
   LOCATE 20, 45: PRINT TITULO3$
   COLOR 15
   LOCATE 16, 65: INPUT "", CE$
   LOCATE 18, 65: INPUT "", NA$
   LOCATE 20, 65: INPUT "", NU$

END SUB

SUB SAIDA
CLS
LINE (0, 475)-(639, 475), 8
LOCATE 29, 1: PRINT "  Muito obrigado... ";
LOCATE 29, 60: PRINT " L A B T E R M O... ";
FOR I = 1 TO 2000
NEXT I
CLS
END SUB

SUB SETCURSOR
CONST SET.CURSOR = 4

CALL MOUSE(SET.CURSOR, COLUMN%, ROW%, ARG3%)
```

```
END SUB

SUB SHELLDOS
CLS
LOCATE 3, 1: PRINT "EXIT"
COLOR 8
LOCATE 3, 6: PRINT "para voltar ao programa"
LOCATE 2, 1: PRINT "L A B T E R M O..."
SHELL
CLS
END SUB

SUB SHOWCURSOR
CONST SHOW.CURSOR = 1

CALL MOUSE(SHOW.CURSOR, ARG1%, ARG2%, ARG3%)
END SUB


1000 '************************************************************
     '     SUB-ROTINA DE ENTRADA DE DADOS      *
     '************************************************************

' DIMENCIONADO PARA 1000 PONTOS
' T (I) , TEMPO
' O (I) , TEMPERATURA
' CE$  , CODIGO DA EXPERIENCIA
' NA$  , NOME DA AMOSTRA
'
 SCREEN 9

 CLS
 QUIT$ = ""

 GOSUB 8000                    ' TESTE SEGURANCA
 IF QUIT$ = "SIM" THEN RETURN          '*****************

   ERASE O, T

 CLS

   W$ = "": KEYCHOICE$ = ""


RETURN

1100          '*****************************************************************************************************
            ' *************PROCEDIMENTO PARA ENTRADA DE DADOS A 4 COLUNAS **********************
            '*****************************************************************************************************

 SCREEN 9

 GOSUB 1000

 IF QUIT$ = "SIM" THEN QUIT$ = "": RETURN
 IF SAIR$ = "OK" THEN SAIR$ = "": RETURN

 CONTADORPONTOS = 0
 i = 0


  DO
   CLS
   COLOR 9, 0
    LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, 196);       ' faz riscas
    LOCATE 5, 1: PRINT STRING$(80, 196);
    LOCATE 23, 1: PRINT STRING$(80, 196);

  COLOR 7, 0
   LOCATE 3, 20: PRINT "  ENTRADA DE VALORES TEMPERATURA E TEMPO";
   LOCATE 24, 20: PRINT "      FACA T(I) = 0  PARA TERMINAR";


          J = 3: K = 6

        DO
          i = i + 1
```

```
            K = K + 1

            LOCATE K, J: PRINT " T("; i; ")="; : INPUT "", O(i)
            IF K = 21 THEN EXIT DO
            IF O(i) = 0 THEN EXIT DO
            T(i) = i

          LOOP

            IF O(i) = 0 THEN EXIT DO
             J = 23: K = 6

          DO
            i = i + 1
            K = K + 1

            LOCATE K, J: PRINT " T("; i; ")="; : INPUT "", O(i)
            IF K = 21 THEN EXIT DO
            IF O(i) = 0 THEN EXIT DO
            T(i) = i
          LOOP

             IF O(i) = 0 THEN EXIT DO
             J = 43: K = 6

          DO
            i = i + 1
            K = K + 1

            LOCATE K, J: PRINT " T("; i; ")="; : INPUT "", O(i)
            IF K = 21 THEN EXIT DO
            IF O(i) = 0 THEN EXIT DO
            T(i) = i
          LOOP

                IF O(i) = 0 THEN EXIT DO
             J = 63: K = 6

          DO
            i = i + 1
            K = K + 1

            LOCATE K, J: PRINT " T("; i; ")="; : INPUT "", O(i)
            IF K = 21 THEN EXIT DO
            IF O(i) = 0 THEN EXIT DO
            T(i) = i
          LOOP


             IF O(i) = 0 THEN EXIT DO

    LOOP

    LOCATE 24, 20: PRINT " Quer corrigir algum valor (s/n) ? ";
    DO
    CORR$ = INKEY$
    LOOP UNTIL CORR$ = "N" OR CORR$ = "n" OR CORR$ = "S" OR CORR$ = "s"

    IF CORR$ = "S" OR CORR$ = "s" THEN GOSUB 1300

     cor1$ = "": CORR$ = ""
    CLS
RETURN

1200      '*************************************************************************
          '*** SUBROTINA PARA LISTAR DADOS EXPERIMANTAIS ***
          '*************************************************************************


SCREEN 9
COLOR 8, 7

 i = 0: QUIT$ = ""

 DO
```

```
CLS
 LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, 196);        ' faz riscas
 LOCATE 5, 1: PRINT STRING$(80, 196);
 LOCATE 22, 1: PRINT STRING$(80, 196);

 LOCATE 3, 20: PRINT "   VALORES EXPERIMENTAIS TEMPERATURA E TEMPO";


        J = 3: K = 6

        DO
          i = i + 1
          K = K + 1
          IF O(i) = 0 THEN EXIT DO
          LOCATE K, J: PRINT "T("; i; ")="; : PRINT USING "##.####"; O(i);
          IF K = 21 THEN EXIT DO

        LOOP


        J = 23: K = 6

        DO
          i = i + 1
          K = K + 1
          IF O(i) = 0 THEN EXIT DO
          LOCATE K, J: PRINT "T("; i; ")="; : PRINT USING "##.####"; O(i);
          IF K = 21 THEN EXIT DO
        LOOP

        J = 43: K = 6

        DO
          i = i + 1
          K = K + 1
          IF O(i) = 0 THEN EXIT DO
          LOCATE K, J: PRINT "T("; i; ")="; : PRINT USING "##.####"; O(i);
          IF K = 21 THEN EXIT DO
        LOOP

        J = 63: K = 6

        DO
          i = i + 1
          K = K + 1
          IF O(i) = 0 THEN EXIT DO
          LOCATE K, J: PRINT "T("; i; ")="; : PRINT USING "##.####"; O(i);
          IF K = 21 THEN EXIT DO
        LOOP

       IF O(i) = 0 THEN EXIT DO


        LOCATE 24, 19: PRINT "      Qualquer tecla para continuar  ";

 DO
         T$ = INKEY$
         IF T$ <> "" THEN EXIT DO
 LOOP

 IF O(i) = 0 THEN EXIT DO

 LOOP
       LOCATE 24, 19: PRINT "      Qualquer tecla para continuar  ";

         DO
        T$ = INKEY$
        IF T$ <> "" THEN EXIT DO
        LOOP


COLOR 15, 0

RETURN
```

```
IMPRIMIRDADOS:  '*************************************************************************
                '************** IMPRIMIR DADOS IMPRESSORA ************
                 *************************************************************************

  KEYCHOICE$ = ""
  K = 0
  PAGINA = 0
  COLOR 4, 0

    '*************** apagar zona da janela

    FOR T = 1 TO 9
    LOCATE 15 + T, 40: PRINT "                              ";
    NEXT T


          '** PX1 , PX2 , PY1 , PY2 , COR
          PX1 = 40: PY1 = 15: PX2 = 77: PY2 = 24: cor = 4      '***********
          GOSUB 22000 ' JANELA

  COLOR 2, 0
    LOCATE 18, 46: PRINT "      P - IMPRIMIR";
    LOCATE 20, 46: PRINT "    ESC - CANCELAR";
    LOCATE 22, 46: PRINT "   Escolha a sua opcao ";

    DO
          KEYCHOICE$ = INPUT$(1)

          IF KEYCHOICE$ = "P" OR KEYCHOICE$ = "p" THEN EXIT DO
          IF KEYCHOICE$ = CHR$(27) THEN EXIT DO

    LOOP

          IF KEYCHOICE$ = CHR$(27) THEN RETURN


          LPRINT ""
          LPRINT ""
          LPRINT SPC(70); "PAGINA 1";
          LPRINT ""
          LPRINT SPC(20); "       L  A  B  T E  R  M  O "
          LPRINT SPC(20); "*********************************************"

          LPRINT ""
          LPRINT ""
          LPRINT ""

  LPRINT SPC(10); " NOME DA AMOSTRA. ..... ", NA$
  LPRINT SPC(10); " NOME DO UTILIZADOR..... ", NU$
  LPRINT SPC(10); " CODIGO DA EXPERIENCIA.. ", CE$
  LPRINT SPC(10); " EXPERIENCIA N§..... ", CE$
  LPRINT ""

    DO
          IF O(K) = 0 AND O(K + 40) = 0 AND O(K + 80) = 0 AND O(K + 120) = 0 AND O(K + 160) = 0 THEN EXIT
DO
          PAGINA = PAGINA + 1

          IF PAGINA > 1 THEN : LPRINT "": LPRINT "": LPRINT "": LPRINT "": LPRINT "":
          LPRINT ""
          LPRINT ""
          IF PAGINA > 1 THEN : LPRINT SPC(70); "PAGINA"; PAGINA
          LPRINT ""

          LPRINT SPC(20); "  VALORES EXPERIMENTAIS TEMPO E TEMPERATURA"
          LPRINT SPC(20); "*********************************************"
          LPRINT ""
          LPRINT ""

          i = 0
```

```
            DO
              i = i + 1
              K = K + 1

              K1$ = STR$(K)
              K2$ = STR$(K + 40)
              K3$ = STR$(K + 80)
              K4$ = STR$(K + 120)
              K5$ = STR$(K + 160)

              VK1 = LEN(K1$)
              VK2 = LEN(K2$)
              VK3 = LEN(K3$)
              VK4 = LEN(K4$)
              VK5 = LEN(K5$)
    IF O(K) <> 0 THEN : LPRINT SPC(8 - VK1); K; : LPRINT SPC(1); USING "##.####"; O(K);
    IF O(K + 40) <> 0 THEN : LPRINT SPC(6 - VK2); K + 40; : LPRINT SPC(1); USING "##.####"; O(K + 40);
    IF O(K + 80) <> 0 THEN : LPRINT SPC(6 - VK3); K + 80; : LPRINT SPC(1); USING "##.####"; O(K + 80);
    IF O(K + 120) <> 0 THEN : LPRINT SPC(6 - VK4); K + 120; : LPRINT SPC(1); USING "##.####"; O(K + 120);
    IF O(K + 160) <> 0 THEN : LPRINT SPC(6 - VK5); K + 160; : LPRINT SPC(1); USING "##.####"; O(K + 160);
    LPRINT ""

    IF O(K) = 0 AND O(K + 40) = 0 AND O(K + 80) = 0 AND O(K + 120) = 0 AND O(K + 160) = 0 THEN EXIT DO
    IF PAGINA > 1 AND i = 40 THEN EXIT DO

  LOOP UNTIL i = 40

    IF O(K) = 0 AND O(K + 40) = 0 AND O(K + 80) = 0 AND O(K + 120) = 0 AND O(K + 160) = 0 THEN EXIT DO

          K = K + 160

           LPRINT ""
           LPRINT ""
           LPRINT ""
           LPRINT ""
           LPRINT ""
           LPRINT ""
           LPRINT ""
           LPRINT ""
           LPRINT ""
    LOOP

    COLOR 7, 4

RETURN

1300          '*************************************************
            ' ************  SUB CORRECAO  ********
            '*************************************************


 SCREEN 9
  DO
    CLS
     COLOR 2, 0

     LOCATE 1, 1: PRINT STRING$(80, 196);       ' faz riscas
     LOCATE 5, 1: PRINT STRING$(80, 196);       '************
     LOCATE 23, 1: PRINT STRING$(80, 196);

     COLOR 7, 0

     LOCATE 3, 10: PRINT "  CORRECAO DE VALORES EXPERIMENTAIS TEMPERATURA E TEMPO";
     LOCATE 7, 10: PRINT "VALOR DE TEMPO      VALOR EM MEMORIA        NOVO VALOR ";
     LOCATE 24, 25: PRINT "    FACA  I = 0  PARA TERMINAR ";

     K = 9
            DO
             LOCATE K, 15: INPUT "I= ", i
             IF i > 200 THEN EXIT DO
             IF i = 0 THEN EXIT DO
             LOCATE K, 32: PRINT "T("; i; ")="; O(i)
             LOCATE K, 55: PRINT "T("; i; ")="
             LOCATE K, 63: INPUT " ", O(i)

             K = K + 1
             IF K = 19 THEN EXIT DO
```

```
            LOOP

          IF i = 0 THEN EXIT DO
 LOOP

RETURN

21000 '********** JANELA 2 LINHAS **********

   '** PX1 , PX2 , PY1 , PY2 ,COR


   COLOR cor

   LOCATE PY1, PX1: PRINT CHR$(201);
   LOCATE PY1, PX1 + 1: PRINT STRING$(PX2 - PX1 - 1, 205);
   LOCATE PY1, PX2: PRINT CHR$(187);

   FOR L = PY1 + 1 TO PY2 - 1
   LOCATE L, PX1: PRINT CHR$(186); : LOCATE L, PX2: PRINT CHR$(186);
   NEXT L

   LOCATE PY2, PX1: PRINT CHR$(200);
   LOCATE PY2, PX2: PRINT CHR$(188);
   LOCATE PY2, PX1 + 1: PRINT STRING$(PX2 - PX1 - 1, 205);

   PX1 = 0: PX2 = 0: PY1 = 0: PY2 = 0: cor = 0

RETURN

22000 '********** JANELA 1 LINHA  **********

   '** PX1 , PX2 , PY1 , PY2 , COR


   COLOR cor, 0

   LOCATE PY1, PX1: PRINT CHR$(218);
   LOCATE PY1, PX1 + 1: PRINT STRING$(PX2 - PX1 - 1, 196);
   LOCATE PY1, PX2: PRINT CHR$(191);

   FOR L = PY1 + 1 TO PY2 - 1
   LOCATE L, PX1: PRINT CHR$(179); : LOCATE L, PX2: PRINT CHR$(179);
   NEXT L

   LOCATE PY2, PX1: PRINT CHR$(192);
   LOCATE PY2, PX1 + 1: PRINT STRING$(PX2 - PX1 - 1, 196);
   LOCATE PY2, PX2: PRINT CHR$(217);

   PX1 = 0: PX2 = 0: PY1 = 0: PY2 = 0: cor = 0

RETURN


40000   '*******************************
   '*** JANELA LINHAS GROSSAS*****
   '*******************************
   '
   'PX - NUMERO DA COLUNA - CANTO SUPERIOR ESQUERDO
   'PY - NUMERO DA LINHA  - CANTO SUPERIOR ESQUERDO
   'ALT = ALTURA JANELA
   'LARG = LARGURA JANELA

     LOCATE PY, PX: PRINT STRING$(larg, 220);          '*************
     LOCATE PY + ALT - 1, PX: PRINT STRING$(larg, 223); '*
                                                        '* JANELA
     FOR H = 1 TO ALT - 2                               '*
           LOCATE H + PY, PX: PRINT CHR$(221);          '*************
           LOCATE H + PY, PX + larg - 1: PRINT CHR$(222); '*
     NEXT H                                           '************

    PX = 0: PY = 0: ALT = 0: larg = 0

   RETURN
```

```
41000 '*********************************
    '******** JANELAS FINAS ********
    '*********************************

    SCREEN 9
    PX1 = (PX - 1) / 80 * 640
    PY1 = (PY - .5) / 25 * 350
    PX2 = PX1 + larg / 80 * 640
    PY2 = PY1 + (ALT - 1) / 25 * 350

    LINE (PX1, PY1)-(PX2, PY2), 0, BF
    LINE (PX1, PY1)-(PX2, PY2), cor, B

    cor = 0: PX = 0: PY = 0: PX1 = 0: PX2 = 0: PY1 = 0: PY2 = 0

RETURN


50000  '*******************************
       '****** INTERFACE A  ******
       '*******************************

     CLS

                    GOSUB 1000

                              IF QUIT$ = "SIM" THEN QUIT$ = "": RETURN

               GOSUB 51000

                              IF SAIR$ = "OK" THEN SAIR$ = "": RETURN

               GOSUB INICIO
               GOSUB 52000

RETURN


51000    '*****************************
     '****** ECRAM TER A ******
     '*****************************



  PX1 = 1: PY1 = 1: PX2 = 80: PY2 = 25: cor = 7 '**JANELA
  GOSUB 21000

  PX1 = 3: PY1 = 2: PX2 = 78: PY2 = 6: cor = 8 '**JANELA
  GOSUB 22000

  PX1 = 3: PY1 = 7: PX2 = 78: PY2 = 24: cor = 8'**JANELA
  GOSUB 22000

  COLOR 4, 0
  LOCATE 4, 13: PRINT "          L A B T E R M O       "

  PX1 = 6: PY1 = 8: PX2 = 75: PY2 = 21: cor = 3'**JANELA
  GOSUB 22000
          LOCATE 10, 20: INPUT "TEMPERATURA INICIAL -  ", TEMSOL1
          LOCATE 11, 20: INPUT "TEMPERATURA FINAL   - ", TEMSOL2
          LOCATE 12, 20: INPUT "N§ DE PONTOS ESPERA PARA INICIAR  - ", TEMPODEESPERA
          LOCATE 13, 20: INPUT "N§ DE PONTOS PERIODO INICIAL      - ", NPI
          LOCATE 14, 20: INPUT "N§ DE PONTOS PERIODO FINAL        - ", NPF
          LOCATE 15, 20: INPUT "N§ DE PONTOS PERIODO REACCIONAL   - ", NPR
          LOCATE 16, 20: INPUT "TEMPO NA REAC□□O DE CALIBRA□□O    - ", NPER!

          LOCATE 18, 20: INPUT "    DRIVE (A/C)  - ", DRIVE$
          LOCATE 19, 20: INPUT "NOME DO FICHEIRO -  ", NOMEFICHEIRO$

          FILENAME$ = DRIVE$ + ":" + NOMEFICHEIRO$ + ".TMQ"

          DELTEMPCAL = TEMSOL2 - TEMSOL1        '**** VARIA□AO DE TEMPERATURA NA EXP.
          DELTEMPO = NPI + NPF + NPR            '**** N§ DE PONTOS

'  PX1 = 6: PY1 = 9: PX2 = 75: PY2 = 21: COR = 3'**JANELA
```

```
' GOSUB 22000

        COLOR 7, 0


  ' LOCATE 15, 15: PRINT "O computador esta pronto para inciar a experiˆncia";


        PX = 25: PY = 19: larg = 53: ALT = 5: cor = 4        'JANELA
        COLOR 3, 0
        'GOSUB 41000
        COLOR 7, 0


        LOCATE 21, 35: PRINT "  F10 - Para iniciar a experiˆncia  ";

    COLOR 8, 0

          KEY(10) ON
          ON KEY(10) GOSUB 51100

    COLOR 7, 0                          '************


           DO          ' ***** SAIDA *****

                TT$ = INKEY$
                IF TTK$ = "OK" THEN EXIT DO
                IF TT$ = CHR$(27) THEN EXIT DO
           LOOP

           KEY(10) OFF: TTK$ = ""
RETURN

51100  TTK$ = "OK":

RETURN    ' tecla



52000    '****************************
          '**** LER TERMOMETRO ******
          '****************************

 SCREEN 12
 WIDTH 80, 60
 CONTROLE$ = "OK"    '*** PARA GRAVAR FICHEIRO DE BACKUP ******


   CLS


          LINE (25, 100)-(615, 300), 0, BF

   COLOR 7

          LINE (2, 380)-(158, 470), 4, B
          LINE (162, 380)-(318, 470), 4, B
          LINE (322, 380)-(478, 470), 4, B
          LINE (482, 380)-(638, 470), 4, B


        COLOR 7

          LOCATE 50, 26: PRINT " LABTERMO";
          LOCATE 54, 25: PRINT "PARA TERMINAR";

          LOCATE 50, 46: PRINT "TEMPERATURA";
          LOCATE 50, 64: PRINT "DERIVADA DE T";


    COLOR 8
   ' LOCATE 51, 3:  PRINT STRING$(16, 196);        ' faz riscas
```

```
    LOCATE 51, 23:  PRINT STRING$(16, 196);        ' faz riscas
    LOCATE 51, 43:  PRINT STRING$(16, 196);        ' faz riscas
    LOCATE 51, 63:  PRINT STRING$(16, 196);        ' faz riscas

    COLOR 7

  '  LOCATE 55, 7:  PRINT "COMBUST□O"

          COLOR 7

   '  LINE (12, 288)-(412, 345), 0, BF
     COLOR 4
     LOCATE 56, 27: PRINT " CTRL-T";
     COLOR 7
    ' LOCATE 55, 29: PRINT " - Para terminar";

     COLOR 8

   '  LINE (2, 290)-(630, 340), 8, B
     LINE (3, 1)-(637, 370), 8, B

     COLOR 12

     K = 0:


' RISCA AZUL
    COLOR 3
    LOCATE 43, 9: PRINT STRING$(70, 196);

    FOR TT = 3 TO 43
            LOCATE TT, 9: PRINT CHR$(179);
    NEXT TT
    LOCATE 43, 9: PRINT CHR$(192);

    LINE (72, 18)-(620, 335), 8, BF


'*************************************************************************
'*****************        I N T E R F A C E        ***********************
'*************************************************************************

  SAIDA$ = ""

'*************************************************************************
'*************************************************************************
'********************** PROGRAMA PARA INTERFACEAR **********
'*************************************************************************
'********************** 2804 A  QUARTZ THERMOMETER ***********
'*************************************************************************
'*************************************************************************
'***************************** HEWLETT*PACKARD*********************
'*************************************************************************
'************************* Luis Belchior Santos ************************
'*************************************************************************
'****************************** PORTO 1992 ***************************
'*************************************************************************
    IKK = 5
    COMANDO$ = "OFF"

    GOSUB AQUECIMENTO
    GOSUB ROTACAO
    GOSUB CARGA
    GOSUB DESCARGA
    GOSUB RELES1

   SAIDAINTERFACE$ = ""
     K = 0
     TEMPODELEITURA = 10     'TEMPO DE LEITURA

            TIMER ON

            OPEN "gpib0" FOR OUTPUT AS #1
            OPEN "gpib0" FOR INPUT AS #2
```

```
        PRINT #1, "RESET"
        PRINT #1, "ABORT"
        PRINT #1, "REMOTE 13"
        PRINT #1, "enter 13"

        INPUT #2, RD$

      RDMIN = TEMSOL1
      KY1 = RDMIN + DELTEMPCAL + DELTEMPCAL * 18 / (335 - 18)
      KY2 = RDMIN - DELTEMPCAL * (480 - 335) / (335 - 18)
      KX1 = 72 * DELTEMPO / (620 - 72)
      KX2 = DELTEMPO + DELTEMPO * (640 - 620) / (620 - 72)


      WINDOW (-KX1, KY1)-(KX2, KY2)

     COLOR 4
      LOCATE 2, 23: PRINT "Calorimetria de Solu‡„o-reac‡„o"

      LOCATE 45, 8: PRINT USING "###"; 1;
      LOCATE 45, 41: PRINT USING "###"; DELTEMPO / 2;
      LOCATE 45, 75: PRINT USING "###"; DELTEMPO;

      LOCATE 42, 3: PRINT USING "##.###"; RDMIN;
      LOCATE 23, 3: PRINT USING "##.###"; RDMIN + DELTEMPCAL / 2;
      LOCATE 4, 3: PRINT USING "##.###"; RDMIN + DELTEMPCAL;

      KTEMPO0! = 0
      ON TIMER(TEMPODELEITURA) GOSUB LEITURA
      ERASE O, T

' GOSUB rs232

      DO
          rrrr$ = INKEY$                    '***************
          IF rrrr$ = CHR$(20) THEN EXIT DO     '*** SAIDA *****

        '********  K - VALOR DO NUMERO DE PONTOS  *************


              COMANDO$ = "OFF"

        IF K = NPI - 10 THEN
              COMANDO$ = "ON"
          '   GOSUB CARGA
          '   GOSUB RELES1
         END IF

        IF K = NPI - 1 THEN
              COMANDO$ = "OFF"
          '   GOSUB CARGA
          '   GOSUB RELES1
         END IF



        IF K = NPI THEN   'ligar calibra‡„o
             IF KTEMPO0! = 0 THEN
                          KTEMPO0! = TIMER

                          COMANDO$ = "ON"
                          GOSUB DESCARGA
                          GOSUB RELES1
           END IF
        END IF

      IF K >= NPI THEN  ' DESLIGAR
             KTEMPO! = TIMER
              IF KTEMPO! >= KTEMPO0! + NPER! THEN
                       COMANDO$ = "OFF"
                       GOSUB DESCARGA
                       GOSUB RELES1
              END IF

             ' IF KTEMPO! = KTEMPO0! + 3 THEN
```

```
                    '       PRINT #5, "meas?"
                            '     FOR i = 1 TO 1000
                            '     LOCATE 2, 63: PRINT " I/mA  "
                            '     NEXT i

                    '     DO
                    '       LINE INPUT #5, corrente$
                    '     LOOP UNTIL corrente$ <> "=>"



                    '     corrente = VAL(corrente$) * 100
                             ' COLOR 7
                             ' LOCATE 2, 63: PRINT " I/mA  "; corrente
                    '     COLOR 4

                    '   END IF
                    ' CLOSE #5
                  END IF

                  IF K = NPI + 1 THEN
                      '     COMANDO$ = "OFF"
                      '     GOSUB DESCARGA
                      '     GOSUB RELES1
                  END IF

                  IF K = NPF + NPI + NPR THEN EXIT DO

              LOOP                              '** CTRL - T ***

          PRINT #1, "LOCAL 13"

WINDOW
TIMER OFF

COMANDO$ = "OFF"

GOSUB AQUECIMENTO
GOSUB ROTACAO
GOSUB CARGA
GOSUB DESCARGA
GOSUB RELES1


CLOSE #1
CLOSE #2

          FOR DDD = 1 TO K        '******** ATRIBUI VALORES A T(I) ****
            T(DDD) = DDD
          NEXT DDD


        i = 0: CONTADORPONTOS = 0

        DO
          i = i + 1
          IF O(i) = 0 THEN EXIT DO
          CONTADORPONTOS = CONTADORPONTOS + 1
        LOOP

  OPEN FILENAME$ FOR OUTPUT AS #1

        RECORDNUMBER = 0

        PRINT #1, CONTADORPONTOS

        FOR i = 1 TO CONTADORPONTOS

          PRINT #1, O(i)

        NEXT i


  CLOSE #1
```

```
SCREEN 0

RETURN

rs232:

'*************************************************************************
'*****************        I N T E R F A C E        **********************
'*************************************************************************


'***************************************************************
'***************** FLUKE 45 ********************************
'***************************************************************

'***************************************************************
'************** LUIS BELCHIOR SANTOS ***************
'***************************************************************
'******************** PORTO 1994 ************************
'***************************************************************


OPEN "com2:9600,n,8,,cs,ds,cd" FOR RANDOM AS #5
IF errorcode <> 0 THEN PRINT " Ocorreu um errona COM2 ": END

'**** "rems"  ***    remote
'**** "vac"   ***    Volt AC
'**** "vdc"   ***    Volt DC
'**** "format 1" ***  Sem unidades

pacote$ = "rems; vdc; format 1"
PRINT #5, pacote$

RETURN

INICIO:

 SCREEN 12
 WIDTH 80, 60

   CLS


          LINE (25, 100)-(615, 300), 0, BF

   COLOR 7

         LINE (2, 380)-(158, 470), 4, B
         LINE (162, 380)-(318, 470), 4, B
         LINE (322, 380)-(478, 470), 4, B
         LINE (482, 380)-(638, 470), 4, B



    ' LINE (445, 103)-(635, 337), 15, B
    ' LINE (450, 106)-(630, 334), 0, BF


        COLOR 7

         LOCATE 50, 26: PRINT "LABTERMO";
         LOCATE 54, 25: PRINT "PARA TERMINAR";

         LOCATE 50, 46: PRINT "TEMPERATURA";
         LOCATE 50, 64: PRINT "DERIVADA DE T";


    COLOR 8
   ' LOCATE 51, 3:  PRINT STRING$(16, 196);        ' faz riscas

    LOCATE 51, 23:  PRINT STRING$(16, 196);        ' faz riscas
    LOCATE 51, 43:  PRINT STRING$(16, 196);        ' faz riscas
    LOCATE 51, 63:  PRINT STRING$(16, 196);        ' faz riscas
```

```
COLOR 7


    COLOR 4
    LOCATE 56, 28: PRINT " ESC ";
    COLOR 7


    COLOR 8
    LINE (3, 1)-(637, 370), 8, B

    COLOR 12

    K = 0:


  ' RISCA AZUL
   COLOR 3
   LOCATE 43, 9: PRINT STRING$(70, 196);

   FOR TT = 3 TO 43
           LOCATE TT, 9: PRINT CHR$(179);
   NEXT TT
   LOCATE 43, 9: PRINT CHR$(192);

   LINE (72, 18)-(620, 335), 8, BF


'*************************************************************************
'***************       I N T E R F A C E      ********************
'*************************************************************************

  SAIDA$ = ""

'*************************************************************************
'*************************************************************************
'********************* PROGRAMA PARA INTERFACEAR *********
'*************************************************************************
'********************* 2804 A  QUARTZ THERMOMETER *********
'*************************************************************************
'*************************************************************************
'****************************** HEWLETT*PACKARD*******************
'*************************************************************************
'********************************* INICIO ********************************
'*************************************************************************
'****************************** PORTO 1994 ***************************
'*************************************************************************

    COMANDO$ = "OFF"

    GOSUB AQUECIMENTO
    GOSUB ROTACAO
    GOSUB CARGA
    GOSUB DESCARGA
    GOSUB RELES1

  SAIDAINTERFACE$ = ""
     K = 0
     TEMPODELEITURA = 8     'TEMPO DE LEITURA

            TIMER ON

            OPEN "gpib0" FOR OUTPUT AS #1
            OPEN "gpib0" FOR INPUT AS #2

               PRINT #1, "RESET"
               PRINT #1, "ABORT"
               PRINT #1, "REMOTE 13"

                PRINT #1, "enter 13"

                INPUT #2, RD$

            RDMIN = VAL(RD$) - .01
            DELTEMPCAL1 = TEMSOL2 - RDMIN
            DELTEMPO1 = 200
```

```
        KY1 = RDMIN + DELTEMPCAL1 + DELTEMPCAL1 * 18 / (335 - 18)
        KY2 = RDMIN - DELTEMPCAL1 * (480 - 335) / (335 - 18)
        KX1 = 72 * DELTEMPO1 / (620 - 72)
        KX2 = DELTEMPO1 + DELTEMPO1 * (640 - 620) / (620 - 72)


        WINDOW (-KX1, KY1)-(KX2, KY2)

       COLOR 4
        LOCATE 2, 30: PRINT "Fase de prepara‡„o da experi^ncia"
        LOCATE 45, 8: PRINT USING "###"; 1;
        LOCATE 45, 40: PRINT USING "###"; DELTEMPO1 / 2;
        LOCATE 45, 73: PRINT USING "###"; DELTEMPO1;

        LOCATE 42, 3: PRINT USING "##.###"; RDMIN;
        LOCATE 23, 3: PRINT USING "##.###"; RDMIN + DELTEMPCAL1 / 2;
        LOCATE 4, 3: PRINT USING "##.###"; RDMIN + DELTEMPCAL1;


        ON TIMER(TEMPODELEITURA) GOSUB LEITURA

          DO
                rrrr$ = INKEY$                  '***************
                IF rrrr$ = CHR$(27) THEN EXIT DO     '*** SAIDA *****
                                                          '** CTRL - T ***
                TEMPEACTUAL = VAL(RD$)
                CALL LBSTIMER(1)
                IF TEMPEACTUAL < TEMSOL1 THEN

                                COMANDO$ = "ON"
                                GOSUB AQUECIMENTO
                                GOSUB RELES1

                                ELSE

                                COMANDO$ = "OFF"
                                GOSUB AQUECIMENTO
                                GOSUB RELES1
                                EXIT DO

                 END IF

          LOOP

          ' TEMPODEESPERA! = 8    ' MINUTOS
                TEP = TEMPODEESPERA + K


        DO
          rrrr$ = INKEY$
          IF rrrr$ = CHR$(27) THEN EXIT DO
          IF TEP < K THEN EXIT DO
        LOOP

TIMER OFF

         COLOR 4: LOCATE 29, 32: PRINT "                "
         COLOR 4: LOCATE 30, 32: PRINT "                "
         COLOR 4: LOCATE 31, 32: PRINT "                "
         COLOR 4: LOCATE 28, 32: PRINT "                "
         COLOR 4: LOCATE 32, 32: PRINT "                "

         COLOR 4: LOCATE 30, 34: PRINT "ESPERE UM MOMENTO (15 s)"

PRINT #1, "LOCAL 13"
CLOSE #1
CLOSE #2

COMANDO$ = "OFF"

GOSUB AQUECIMENTO
GOSUB ROTACAO
GOSUB CARGA
GOSUB DESCARGA
GOSUB RELES1
```

```
            CALL LBSTIMER(15)

    WINDOW

SCREEN 0

RETURN

RELES1:

CALL TRADUZBIN(T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7, T8, canal%)

OUT 888, canal%

RETURN

AQUECIMENTO:

    SELECT CASE COMANDO$

            CASE "ON"
            T6 = 1
            COLOR 4: LOCATE 51, 5: PRINT "HEATER    ON "

            CASE "OFF"
            T6 = 0
            COLOR 7: LOCATE 51, 5: PRINT "HEATER    OFF"

            CASE ELSE
            T6 = 0
            COLOR 7: LOCATE 51, 5: PRINT "HEATER    OFF"

    END SELECT

RETURN

ROTACAO:

    SELECT CASE COMANDO$

            CASE "ON"
            T2 = 1
            COLOR 4: LOCATE 53, 5: PRINT "TEMPO / s "; NPER

            CASE "OFF"
            T2 = 0
            COLOR 7: LOCATE 53, 5: PRINT "TEMPO / s "; NPER

            CASE ELSE
            T2 = 0
            COLOR 7: LOCATE 53, 5: PRINT "TEMPO / s "; NPER

    END SELECT

RETURN

CARGA:

    SELECT CASE COMANDO$

            CASE "ON"
            T3 = 1
            COLOR 4: LOCATE 55, 5: PRINT "PONTO N§  "; NPI

            CASE "OFF"
            T3 = 0
            COLOR 7: LOCATE 55, 5: PRINT "PONTO N§  "; NPI

            CASE ELSE
            T3 = 0
            COLOR 7: LOCATE 55, 5: PRINT "PONTO N§  "; NPI

    END SELECT

RETURN
```

```
DESCARGA:

   SELECT CASE COMANDO$

            CASE "ON"
            T6 = 1
            COLOR 4: LOCATE 57, 5: PRINT "CALIBR.   ON "

            CASE "OFF"
            T6 = 0
            COLOR 7: LOCATE 57, 5: PRINT "CALIBR.   OFF"

            CASE ELSE
            T6 = 0
            COLOR 7: LOCATE 57, 5: PRINT "CALIBR.   OFF"

   END SELECT

RETURN


LEITURA:

    K = K + 1

             VK$ = STR$(K)
             VK = LEN(VK$)

    VK = LEN(K)
    TIMER OFF
    PRINT #1, "enter 13"
    INPUT #2, RD$

            O(K) = VAL(RD$)
            PSET (K, O(K)), 14

   IF CONTROLE$ = "OK" THEN   '******** PARA GRAVAR  DE 5 EM  5 PONTOS ***
            IF IKK = K THEN

                    OPEN "c:\TMQBAK.tmq" FOR OUTPUT AS #3

                            PRINT #3, K
                            IKK = K + 5
                                    FOR IK = 1 TO K
                                            PRINT #3, O(IK)
                                    NEXT IK
                    CLOSE #3

            END IF
   END IF

            IF K > 3 THEN : LOCATE 55, 66: PRINT USING "##.######"; (O(K) - O(K - 3)) / 3;

'***  DERIVADA


              FOR i = 1 TO 3
                    IF (K + i - 3) < 1 THEN 52100

                    COLOR 8: LOCATE 57 - i, 50: PRINT USING "##.####"; O(K + i - 3);


                    COLOR 7: LOCATE 57 - i, 48 - VK: PRINT K - 3 + i;
52100       NEXT i

    TIMER ON
    ON TIMER(TEMPODELEITURA) GOSUB LEITURA
RETURN
```

APÊNDICE 5 - LISTAGEM DO PROGRAMA "WASS"

É apresentada a listagem do programa WASS, que foi desenvolvido em linguagem BASIC.

```
'*************************************************************************
'*************************************************************************
'*******                                                          **********
'*******          CORRECC™ES  DE WASHBURN                         **********
'*******           Elementos:   C, H, O, S                       **********
'*************************************************************************
'*************************************************************************
'*******                BASIC  p/ IBM-PC                         **********
'*******           LUIS M. N. B. F.  SANTOS                      **********
'*******          Faculdade de ciencias do  PORTO                **********
'*******                     1992                                **********
'*******                                                         **********
'*************************************************************************
'*************************************************************************
'*************************************************************************
'*******                                                         **********
'*******          Programa  escrito com base                      **********
'*******          num programa original escrito                  **********
'*******          por Dr. G. Pilcher,  Manchestrer               **********
'*******             p/  PET  COMMODOR                           **********
'*******                                                         **********
'*************************************************************************
'*************************************************************************

INICIO:

 CLS

 SCREEN 12
 WIDTH 80, 60
 BLUE = 20
 GREEN = 5
 RED = 5

 COLORNUMBER = 65536 * BLUE + 256 * GREEN + RED
 PALETTE 0, COLORNUMBER

 COLOR 4


 PRINT

10 PRINT " CORRECCOES DE WASHBURN PARA COMPOSTOS COM ENXOFRE";
PRINT
  PRINT
"_____________________________________________________________________________";

COLOR 2
20 PRINT
     PRINT

30 PRINT
50 INPUT "       NOME DO COMPOSTO ...  ", A$

  INPUT "       EXPERIENCIA N§  ...  ", N

 PRINT
```

```
PRINT

     INPUT "       N§ DE ATOMOS DE CARBONO ( C ) ...    ", A
     INPUT "       N§ DE ATOMOS DE HIDROGENEO ( H ) ... ", B
     INPUT "       N§ DE ATOMOS DE OXIGENEO ( O ) ...   ", C
     INPUT "       N§ DE ATOMOS DE AZOTO ( N ) ...      ", D
     INPUT "       N§ DE ATOMOS DE ENXOFRE ( S ) ...    ", E

     M = A * 12.011 + B * 1.0079 + C * 15.9994 + D * 14.0067 + E * 32.064
     PRINT

     INPUT "       MASSA DO COMPOSTO (AO AR) /g         ", O1
     INPUT "       DENSIDADE DO COMPOSTO g/ml           ", D1
     O1 = ((1 / D1 - .119) * .0012 + 1) * O1

     INPUT "       DU/DP DO COMPOSTO J/g/atm            ", C1
     PRINT

     PRINT "       O COMPOSTO □ UM SOLIDO OU UM LIQUIDO? "
     INPUT "                    ESCREVA S OU L... ", B$

     PRINT "       TEM ALGUM VALOR PARA O CALOR "
     PRINT "             ESPECIFICO DO COMPOSTO (S/N)? "

     DO
        K$ = INPUT$(1)
     LOOP UNTIL K$ = "S" OR K$ = "s" OR K$ = "n" OR K$ = "N"

350 IF K$ = "S" OR K$ = "s" THEN GOTO 430
360 IF K$ = "N" OR K$ = "n" THEN GOTO 380

380 C7 = (7.5 * A + 9.6 * B + 16.7 * (C + D) + 22.6 * E) / M

390 IF B$ = "L" OR B$ = "l" THEN C7 = C7 + 54.4 / M
420 GOTO 440
430 INPUT "       CALOR ESPECIFICO J/g ...   ", C7
440 PRINT

450 INPUT "       MASSA DE MELINEX /G  ...   ", M1
460 M1 = M1 * .9975
480 PRINT

490 INPUT "       MASSA DE ACIDO BENZOICO /g  ", M2
500 IF M2 = 0 THEN GOTO 560
510 M2 = M2 * 1.00077
530 INPUT "       VALOR CERTIFICADO PARA O ACIDO BENZOICO J/g ", U
540 U = ABS(U)
550 U = U - 20.4
560 PRINT

570 INPUT "       MASSA DE OLEO / g ...      ", MO
580 IF MO = 0 THEN GOTO 650
MO = MO * 1.00124
610 PRINT "       FORMULA EMPIRICA DO OLEO "
620 INPUT "       CH(X) : QUAL O VALOR DE .. X ... ", X6
630 PRINT "       ENERGIA DE COMBUSTAO DO OLEO ... "
640 INPUT "       VALOR STANDARD J/g          ... ", U1
645 U1 = ABS(U1)
650 PRINT

660 INPUT "       MASSA DE ALGODAO (AO AR) / G ... ", M3
PRINT


680 PRINT "       ENERGIA DE IGNICAO       "
690 INPUT "          VOLTAGEM INICIAL... ", D5
```

```
700 INPUT "              VOLTAGEM FINAL  ... ", D6
710 L6 = (.0007 * (D5 * D5 - D6 * D6))
730 PRINT
740 INPUT "       MASSA DE CARBONO / g            ", M4

760 INPUT "       MASSA DO CADINHO DE PLATINA /g     ", M5
PRINT

790 INPUT "       VOLUME DE AGUA NA BOMBA / ml      ", V
800 INPUT "       PRESSAO INICIAL / atm           ", P
810 PRINT

820 INPUT "       MOL  DE ACIDO NITRICO / mol       ", N1
825 INPUT "       MOL  DE ACIDO NITROSO / mol       ", N2
PRINT
PRINT

900 INPUT "       CONSTANTE DE CALIBRACAO / J/K     ", E1
910 INPUT "       MASSA DE AGUA BASE /G           ", WB
915 INPUT "       MASSA DE AGUA NO CALORIMETRO /G    ", W
PRINT
925 E1 = E1 + (W - WB) * 4.184
PRINT

940 INPUT "            TEMPERATURA INICIAL / C  ... ", TB
950 INPUT "             TEMPERATURA FINAL / C  ... ", TF
960 INPUT "                  DELTA Tad / K  ... ", CT
965 TC = TF - TB - CT

1000 F1 = O1 / M
   F2 = M1 / 192.1708
   F3 = M2 / 122.1232
   F4 = M3 / 27.1978
   H7 = 12.011 + 1.0079 * X6
   F5 = MO / H7
   G = F1 * A + 10 * F2 + 7 * F3 + F4 + F5
   H = F1 * B + 8 * F2 + 6 * F3 + 1.686 * F4 + X6 * F5
   I = F1 * C + 4 * F2 + 2 * F3 + .843 * F4
   J = F1 * D
   K = F1 * E

1030 V1 = .258 - V / 1000 - O1 / (1000 * D1) - M1 / 1380 - M2 / 1320 - MO / 870

1040 N3 = (.02304 + .00008 * P) * V1 / 18.016
   N4 = V * .997 / 18.016 - N3

1050 Y = 24.4685 * (1 - 607.5 * P * .000001)

1060 N5 = P * V1 / Y
   Y1 = .00117 - (P - 30) * .000001
   N6 = .01807 * Y1 * N4 * (P - .03)
   N7 = N5 - N3 + N6
   N8 = V * .997 / 18.016 + H / 2 - K - .5 * (N1 + N2) - N3
   M6 = 18.016 * N8 + 98.1 * K + 63 * N1 + 47 * N2

   W1 = 9808 * K / M6
   W2 = (6302 * N1 + 4702 * N2) / M6

   P1 = .997 + .0066 * W1 + .0054 * W2
   V2 = M6 / (1000 * P1)

   S = 2 * K / V2
   S1 = (N1 + N2) / V2
   S2 = N8 / K

   V3 = .258 - V2
```

```
    Y3 = S - .5 * S1
    K1 = (337.5 - 25.75 * Y3 + 2.75 * Y3 * Y3) * .0001
    Y2 = G / (N7 - G - .5 * H - 1.5 * K)
    Y4 = .906 - Y2 * .145
    K2 = K1 * Y4
    Y5 = 24.4685 * K2 * V2 / V3

1120 N9 = G * Y5 / (1 + Y5)
    R = G - N9
    R1 = N7 - G - H / 4 + I / 2 + 1.5 * K - 7 * N1 / 4 - 1.25 * N2 + J / 2
    Y6 = S + .5 * S1
    K3 = (10.31 + (2 - Y6) * .935) * .0001

    Y7 = .933 - Y2 * .055
    K4 = K3 * Y7
    Y8 = 24.4685 * K4 * V2 / V3
    R2 = R1 * Y8 / (1 + Y8)
    R3 = R1 - R2
    R4 = R3 + G + N3

1150 X = G / R4
    Y9 = .0006075 * (1 + 3.21 * X + 4.269 * X * X)
    P2 = (24.4685 * R4 + Y9) / V3

1160 G1 = .9565 - (W1 - 8) * .0001 - (W2 - .8) * .0068
    R5 = G1 * V3 * (.02304 + (8 + 40 * X) * P2 * .00001) / 18.016
    U5 = (-1121.3 - (W1 - 8) * 27.2) * .00001
    Z = 128.5 - 232.5 * W2 + 53.8 * W2 * W2
    Z1 = -1327.7 + 12.89 * S2 - .0112 * S2 * S2
    Z2 = W1 + 1.3 * W2
    A1 = 3.887 - (Z2 - 8) * .029
    E2 = 21.154 * N7 + 4.171 * V + O1 * C7 + 1.2 * M1 + 1.21 * M2 + 1.2 * M3 + .136 * M5 + 2.22 * MO
    E3 = 21.154 * R1 + 30.34 * G + A1 * (M6 + 18 * R5) + .136 * M5


    Q1 = 41514 * N3
    Q2 = -.1402 * N4 * (P - 1)
    Q3 = (P - 1) * (O1 * C1 - .011 * M2 - .003 * M1 - .025 * MO)
    Q4 = -13389 * N6
    Q5 = -6.5856 * P * N5
    Q6 = (16945 - 1004 * S) * N9
    Q7 = (13389 - 1171 * S) * R2
    Q8 = U5 * M6 * (1 - P2)
    Q9 = Z * (N1 + N2)

    L1 = Z1 * K
    L2 = 59700 * N1 - 27614 * N2
    L3 = 6.5856 * (1 + 1.69 * X + 1.69 * X * X) * P2 * R4
    L4 = -41514 * R5
    L5 = -E1 * CT + E2 * (TB - 25) + E3 * (25 - TF + TC)
    L7 = Q1 + Q2 + Q3 + Q4 + Q5 + Q6 + Q7 + Q8 + Q9 + L1 + L3 + L4

    B1 = 0 - M3 * 16240
    B2 = 0 - M1 * 22902
    B3 = M4 * 33000


    A3 = -U * M2
    A4 = -U1 * MO

    B4 = L5 + L6 + L7 + L2 - B1 - B2 - B3 - A3 - A4
    B5 = B4 / O1
    B6 = B5 * M / 1000
    B7 = .6197 * (2 * D - B - 2 * C - 6 * E)
    B8 = B6 + B7
    B9 = -A * 393.51 - (B / 2 - E) * 285.33 - E * 887.81 - B8
```

```
  CLS
  WIDTH 80, 60

BLUE = 20
GREEN = 5
RED = 5

COLORNUMBER = 65536 * BLUE + 256 * GREEN + RED
PALETTE 0, COLORNUMBER
  PRINT
  COLOR 4
  PRINT " CORRECC™ES DE WASHBURN PARA COMPOSTOS COM ENXOFRE";
  PRINT
  PRINT
"                                                                                                    ";
 ____________________________________________________________________________________________________
  COLOR 11
  PRINT
  PRINT
  PRINT
  PRINT

  PRINT "   R E S U L T A D O S    "

  PRINT
  PRINT
  PRINT
  PRINT
  COLOR 4
  PRINT
  PRINT "    "; A$
  COLOR 2
  PRINT
  PRINT

  PRINT "   RUN...  "; N
  PRINT
  PRINT "   C"; A; "H"; B; "O"; C; "N"; D; "S"; E
  PRINT
  PRINT "   MOL ...  "; M
  PRINT
  PRINT
  PRINT "       Ei =  "; E2
  PRINT "       Ef =  "; E3
  PRINT "     Ecal =  "; E1
  PRINT
  PRINT
  PRINT "   MASSA DE COMPOSTO CORRIGIDA  / g   "; O1
  PRINT "   MASSA DE ALGODAO CORRIGIDA / g     "; M3
  PRINT
  PRINT "   MASSA DE MELINEX / g               "; M1
  PRINT "   MASSA DE ACIDO BENZOICO / g        "; M2
  PRINT "   MASSA DE OLEO / g                  "; MO
  PRINT "   MASSA DE CARBONO / g               "; M4
  PRINT


  PRINT "   DEL U(IBP) / J              "; L5
  PRINT "   DEL U(MELINEX) / J          "; B2
  PRINT "   DEL U(ACIDO BENZOICO) / J   "; A3
  PRINT "   DEL U(OLEO) / J             "; A4
  PRINT "   DEL U(ALGODAO) / J          "; B1
  PRINT "   DEL U(HNO3+HNO2) / J        "; L2
  PRINT "   DEL U(IGNICAO) / J          "; L6
  PRINT "   DEL U(CARBONO) / J          "; B3
  PRINT "   DEL U(SIGMA) / J            "; L7
```

```
   PRINT
   PRINT "   DEL U(COMBUSTAO) / J/g          "; : COLOR 4: PRINT B5
   COLOR 2
   PRINT "   DEL U(COMBUSTAO) / kJ/mol       "; B6

   PRINT
   PRINT "   DEL H(COMBUSTAO) / kJ/mol       "; B8
   PRINT "   DEL H(FORMACAO) / kJ/mol        "; B9

  COLOR 4


  LOCATE 56, 1: PRINT
"                                                                                                                    ";
 ____________________________________________________________________________________________________________________

   COLOR 4
   LOCATE 59, 30: PRINT "P  - ";
   LOCATE 59, 48: PRINT "N  - ";
   LOCATE 59, 69: PRINT "ESC  - ";

   COLOR 7
   LOCATE 59, 35: PRINT " IMPRIMIR";
   LOCATE 59, 75: PRINT " SAIR";
   LOCATE 59, 53: PRINT " NOVOS DADOS";

   DO
    KK$ = INKEY$


    IF KK$ = "N" OR KK$ = "n" THEN GOTO INICIO
    IF KK$ = "P" OR KK$ = "p" THEN GOSUB IMPRIMIR2

   LOOP UNTIL KK$ = CHR$(27)

   CLS
   END

IMPRIMIR2:

  LPRINT
  LPRINT
  LPRINT
  LPRINT
  LPRINT "          CORRECC™ES DE WASHBURN PARA COMPOSTOS COM ENXOFRE";
  LPRINT
  LPRINT "
                                                                                                                    ";
 ____________________________________________________________________________________________________________________

   LPRINT
   LPRINT
   LPRINT
   LPRINT

   LPRINT "   R E S U L T A D O S    "

   LPRINT
   LPRINT
   LPRINT
   LPRINT

   LPRINT
   LPRINT "     "; A$

   LPRINT
   LPRINT
```

```
    LPRINT "   RUN...  "; N
    LPRINT
    LPRINT "   C"; A; "H"; B; "O"; C; "N"; D; "S"; E
    LPRINT
    LPRINT "   MOL ...  "; M
    LPRINT
    LPRINT
    LPRINT "      Ei =  "; E2
    LPRINT "      Ef =  "; E3
    LPRINT "    Ecal =  "; E1
    LPRINT
    LPRINT
    LPRINT "   MASSA DE COMPOSTO CORRIGIDA  / g   "; O1
    LPRINT "   MASSA DE ALGODAO CORRIGIDA / g     "; M3
    LPRINT
    LPRINT "   MASSA DE MELINEX / g               "; M1
    LPRINT "   MASSA DE ACIDO BENZOICO / g        "; M2
    LPRINT "   MASSA DE OLEO / g                  "; MO
    LPRINT "   MASSA DE CARBONO / g               "; M4
    LPRINT


    LPRINT "   DEL U(IBP) / J               "; L5
    LPRINT "   DEL U(MELINEX) / J           "; B2
    LPRINT "   DEL U(ACIDO BENZOICO) / J    "; A3
    LPRINT "   DEL U(OLEO) / J              "; A4
    LPRINT "   DEL U(ALGODAO) / J           "; B1
    LPRINT "   DEL U(HNO3+HNO2) / J         "; L2
    LPRINT "   DEL U(IGNICAO) / J           "; L6
    LPRINT "   DEL U(CARBONO) / J           "; B3
    LPRINT "   DEL U(SIGMA) / J             "; L7

    LPRINT
    LPRINT "   DEL U(COMBUSTAO) / J/g       "; B5
    LPRINT "   DEL U(COMBUSTAO) / kJ/mol    "; B6

    LPRINT
    LPRINT "   DEL H(COMBUSTAO) / kJ/mol    "; B8
    LPRINT "   DEL H(FORMACAO) / kJ/mol     "; B9

RETURN
```

APÊNDICE 6 - LISTAGEM DA FOLHA DE CÁLCULO "WASHBURN.XLS"

É apresentada a listagem folha de cálculo WASHBURN.XLS, desenvolvida na aplicação comercial EXCEL.

"WASHBURN.XLS" - calcula as correcções de Washburn, a energia de combustão, entalpias de combustão e entalpias de formação padrão para compostos do tipo $C_aH_bO_cN_d$, estando prevista a utilização de auxiliares de combustão e cálculo da energia de combustão baseada na análise de dióxido de carbono formado.

CORRECÇÕES DE WASHBURN

SALBUTEN

Operador : **Luis**
Data : 20-mai-91
Exp Nº 11

FOLHA DE DADOS

Nº de Atomos de Carbono (C)	18
Nº de Atomos de Hidrogénio(H)	20
Nº de Atomos de Oxigénio (O)	2
Nº de Atomos de Azoto (N)	2
Massa de Composto / g	0,74220
Massa de CO2 / g	2,00000
Massa de Algodão / g	0,00320
Massa de Melinex / g	0,00000
Massa de Ac. Benzoico / g	0,00000
Valor Certificado DEL U comb. (Ac. Benz.) (J/g)	26433,0
O composto é Liquído ou Sólido (L/S)	s
Densidade do Composto (g/ml)	1,034
Valor de dU/dP do Composto (J/g/atm)	-0,02
Calor específico do Composto (J/g)	
Massa de Oleo / g	0
Formula empirica do Oleo (CHx)	2,125
Energia de Combustão do Oleo (J / g)	47151,4
Voltagem Inicial / v	41,21
Voltagem Final / v	1,93
Massa de Carbono / g	0
Massa do cadinho de Platina / g	7,94471
Massa do cadinho de Silica /g	0
Volume de Agua na Bomba / ml	1
Pressão inicial de oxigénio / atm	30
Volume interno da Bomba / dm3	0,34
Nº de mole de Acido Nitrico / mol	0,000707
Constante de Calibração (J/K)	16017
Massa Base de Agua no Calorímetro / g	3116,3
Massa de agua no Calorímetro / g	3116,2
Temperatura Inicial / C	25,0019
Temperatura Final / C	26,5926
DELTA Tad / K	1,51900

CORRECÇÕES DE WASHBURN

SALBUTEN

Operador **Luis**
Data : 20-mai-91
Exp Nº 11

FOLHA DE RESULTADOS

Massa Molecular do Composto (g/mol)	296,368
Massa Corrigida de Composto /g	0,74296
Massa de composto corrigida para CO2 /g	0,74664
Massa de CO2 corrigida /g	2,00090
Massa de Algodão /g	0,00320
Massa de Melinex /g	0,00000
Massa de oleo /g	0,00000
Massa de Cardono /g	0,00000
Constante de Calibração Corrigida (J/K)	1601.7
Ei / J	15,17
Ef / J	15,96
DEL U (IBP) / J	-24352,25
DEL U (Melinex) /J	0,00
DEL U (Ac. Benzoico) /J	0,00
DEL U (Oleo) /J	0,00
DEL U (Algodão) /J	-51,97
DEL U (HNO3) /J	42,21
DEL U (Ignição) /J	1,19
DEL U (Carbono) /J	0,00
DEL U (Sigma) /J	14,64
DEL U (Combustão) (J)	-24243,43
RESULTADOS EM ...MASSA	
DEL U (Combustão) (J/g)	-32631,07
DEL U (Combustão) (kJ/mol)	-9670,81
DEL H (Combustão) (kJ/mol)	-9678,25
DEL H (Formação) (kJ/mol)	-263,23
RESULTADOS EM ...CO2	
% DE RECOLHA	100,50%
DEL U (Combustão) (J/g)	-32470,15
DEL U (Combustão) (kJ/mol)	-9623,12
DEL H (Combustão) (kJ/mol)	-9630,56
DEL H (Formação) (kJ/mol)	-310,92

CORRECÇÕES DE WASHBURN

SALBUTEN

Operador : Luis
Data : 20-mai-91
Exp Nº 11

FOLHA DE DADOS

Nº de Atomos de Carbono (C)	18
Nº de Atomos de Hidrogénio(H)	20
Nº de Atomos de Oxigénio (O)	2
Nº de Atomos de Azoto (N)	2
Massa de Composto / g	0,7422
Massa de CO2 / g	2
Massa de Algodão / g	0,0032
Massa de Melinex / g	0
Massa de Ac. Benzoico / g	0
Valor Certificado DEL U comb. (Ac. Benz.) (J/g)	26433
O composto é Liquido ou Sólido (L/S)	s
Densidade do Composto (g/ml)	1,034
Valor de dU/dP do Composto (J/g/atm)	-0,02
Calor especifico do Composto (J/g)	
Massa de Oleo / g	0
Formula empirica do Oleo (CHx)	2,125
Energia de Combustão do Oleo (J / g)	47151,4
Voltagem Inicial / v	41,21
Voltagem Final / v	1,93
Massa de Carbono / g	0
Massa do cadinho de Platina / g	7,94471
Massa do cadinho de Silica /g	0
Volume de Agua na Bomba / ml	1
Pressão inicial de oxigénio / atm	30
Volume interno da Bomba / dm3	0,34
Nº de mole de Acido Nitrico / mol	0,000707
Constante de Calibração (J/K)	16017
Massa Base de Agua no Calorimetro / g	3116,3
Massa de agua no Calorimetro / g	3116,2
Temperatura Inicial / C	25,0019
Temperatura Final / C	26,5926
DELTA Tad / K	1,519

CORRECÇÕES DE WASHBURN

=B4

Operador =F4
Data : =F5
Exp Nº =F6

FOLHA DE RESULTADOS

Massa Molecular do Composto (g/mol)	=MMcp
Massa Corrigida de Composto /g	=massacorrcp
Massa de composto corrigida para CO2 /g	=IF(IF(ISNUMBER(MASSACO21);MASSACO21;0)=0;KKK;RECOLHA*massacorrcp/100)
Massa de CO2 corrigida /g	=IF(IF(ISNUMBER(MASSACO21);MASSACO21;0)=0;KKK;MASSACO2)
Massa de Algodão /g	=MASSAALG
Massa de Melinex /g	=MASSAMELX
Massa de oleo /g	=MASSAOLEO
Massa de Cardono /g	0
Constante de Calibração Corrigida (J/K)	=KCALCORR
Ei / J	=E_i
Ef / J	=E_f
DEL U (IBP) / J	=DEL_u_IBP
DEL U (Melinex) /J	=DEL_u_Melinex
DEL U (Ac. Benzoico) /J	=DEL_u_Ac_Benzoico
DEL U (Oleo) /J	=DEL_u_Oleo
DEL U (Algodão) /J	=DEL_u_algodao
DEL U (HNO3) /J	=DEL_uf_HNO3
DEL U (Ignição) /J	=Egig
DEL U (Carbono) /J	=DEL_u_carbono
DEL U (Sigma) /J	=DEL_U_sigma
DEL U (Combustão) (J)	=DEL_U_composto
RESULTADOS EM ...MASSA	
DEL U (Combustão) (J/g)	=Del_uM_CP
DEL U (Combustão) (kJ/mol)	=DEL_uCM_composto
DEL H (Combustão) (kJ/mol)	=DEL_HCM_composto
DEL H (Formação) (kJ/mol)	=DEL_HfM_composto
RESULTADOS EM ...CO2	
% DE RECOLHA	=IF(IF(ISNUMBER(MASSACO21);MASSACO21;0)=0;KKK;RECOLHA/100)
DEL U (Combustão) (J/g)	=DEL_U_CP_G
DEL U (Combustão) (kJ/mol)	=DEL_uC_molar
DEL H (Combustão) (kJ/mol)	=DEL_HC_composto
DEL H (Formação) (kJ/mol)	=DEL_Hf_composto

	A	B	C	D	E	F	G
57							
58							
59							
60		**CALCULOS GERAIS**					
61							
62		Massa Molecular	=12,011*NC+NH*1,0079+NO*15,9994+NN*14,0067		R	MMcp	
63							
64		Correcção de massas					
65		.....Composto	=MASSACP1*((1/DENSCP-0,119)*0,0012+1)			Massacorrcp	
66		.....CO2	=MASSACO21*1,00045				
67		.....Melinex	=MASSAMELX1*0,9975				
68		.....Ac.Benzoico	=MASSAACB1*1,00077				
69		.....Oleo	=MASSAOLEO1*1,00124				
70							
71		Estimar Calor Especifico				CPCP	
72		.....Liquidos	=IF(IF(ISNUMBER(cpcp1);cpcp1;0)=0;IF(LQSO=LKK;D73+54,4/MMcp;KKK);cpcp1)		B1	=IF(IF(ISNUMBER	
73		.....Solidos	=IF(IF(ISNUMBER(cpcp1);cpcp1;0)=0;IF(LQSO=SKK;(7,5*NC+9,6*NH+16,7*(NO+NN))/MMcp;KKK);cpcp1)		B1	=IF(IF(ISNUMBER	
74							Não
75		Energia de ignição	=(VI*VI-VF*VF)*0,0007		L1		L
76							S
77		Correcção da Kcal	=(MCAL-MBASE)*4,184+KCAL				
78						1C	
79		CO2...Influencia					
80			=MASSACO2-MASSAMELX*2,29014-MASSAACB*2,522605-MASSAALG*1,618138-MASSAOLEO*44,0098/(12,011+1,0079*FOREMP)				
81		.....Massa Teorica CP	=IF(IF(ISNUMBER(MASSACO2);MASSACO2;0)=0;KKK;(C80))		W	= F(ISNUMBER(F1	
82		.....Corr. Carbono Ncp	=IF(IF(ISNUMBER(MASSACO2);MASSACO2;0)=0;KKK;(C81/44,0098+MASSACARB/12,011)/NC)		F'		
83		.....Massa Teorica Corr	=IF(IF(ISNUMBER(MASSACO2);MASSACO2;0)=0;KKK;C82*MMcp)		W		
84							
85		Calculos Nº de mole					
86		.....Nº mole CP	=MASSACP/MMcp		F		
87		.....Nº mole Melinex	=MASSAMELX/192,1708		F1		
88		.....Nº mole Ac.Benz.	=MASSAACB/122,1232		F2		
89		.....Nº mole Oleo	=MASSAOLEO/(12,011+1,0079*FOREMP)		F3		
90		.....Nº mole Algodão	=MASSAALG/27,1978		F4		
91							
92		.....Nº mole C	=F*NC+10*F_1+7*F_2+F_3+F_4		G		
93		.....Nº mole H	=F*NH+8*F_1+6*F_2+FOREMP*F_3+1,686*F_4		H		
94		.....Nº mole O	=F*NO+4*F_1+2*F_2+0,843*F_4		I		
95		.....Nº mole N	=F*NN		J		
96							
97							
98		Volume de gas	=VOLBOMBA-VAGUABOMBA/1000-MASSACP/(DENSCP*1000)-MASSAMELX/1360-MASSAACB/1320-MASSAOLEO/870		V		
99							
100		n'(H2O, vap)	=(0,001279+PRESSAOO2*0,00000444)*C98		n2		
101		n'(H2O, liq)	=VAGUABOMBA*0,0554-C100		n3		
102							
103		n (gasoso)	=PRESSAOO2*C98/(24,4644*(1-0,0006075*PRESSAOO2))		n4		
104		n (O2+N2,dissolvido)	=(0,000021142-(PRESSAOO2-30)*0,0000000542)*C101*(PRESSAOO2-0,03)		n5		
105		n (O2+N2,total)	=C103-C100+C104		n6		
106		n (H2O, liq)	=VAGUABOMBA*0,05534+NmoleH/2-NHNO3/2-C100		n7		
107							
108		Massa de solução	=(18,016*C106+63*NHNO3)		w1		
109		Conc. de HNO3 %	=6302*NHNO3/C108		w2		
110							
111		Dens. Solução Final	=0,997+0,0054*C109		d2		
112		Volume da Solução Final / L	=C108/(C111*1000)		V3		
113							
114		Conc. HNO3 (mol/dm3)	=NHNO3/C112		S		
115							

	A	B	C	D	E	F	G
116		Volume de Gas / L	=VOLBOMBA-C112		V2		
117		Conc. CO2 (mol/L)	=NmoleC/(C103-0,02)		x1		
118		K (CO2)	=(VOLBOMBA*1000+10*C114)*0,0001		K		
119		D (CO2)	=0,873-0,17*C117-(PRESSAOO2-32)*0,0045		K1		
120		K * (Co2)	=C118*C119		K		
121							
122		L Vol de CO2	=24,4644*C120*C112/C116		L		
123							
124		nf (CO2,diss.)	=NmoleC*C122/(C122+1)		n8		
125		nf (CO2, gas)	=NmoleC-C124		n9		
126		nf (O2+N2 , total)	=C105-NmoleC-NmoleH/4+NmoleO/2+NmoleN/2-1,25*NHNO3		R1		
127							
128		K (O2)	=(12,6-0,646*C114+0,0184*C114*C114)*0,0001		k2		
129		D (O2)	=0,928-0,06*C117-(PRESSAOO2-32)*0,0025		k3		
130		K* (O2)	=C128*C129		K2		
131							
132			=24,4644*C130*C112/C116		L2		
133		nf (O2+N2 , Diss)	=(C126+(NmoleN-NHNO3)/2)*C132/(C132+1)		L3		
134							
135		nf (O2+N2 , gas)	=C128-C133		R2		
136		nf (gas)	=C135+C125+C100+(NmoleN-NHNO3)/2		R3		
137							
138		X (CO2)	=C125/C136		X2		
139		X (O2+N2)	=C135/C136		X3		
140		X (N*2 , g)	=(NmoleN-NHNO3)/(2*C136)		X4		
141							
142		uf (gas)	=0,0006075+C138*(0,00195)*(1+1,33*C138)		U2		
143		Pf (gas)	=1/((C116/(24,4644*C136)+C142))		P1		
144		g	=1-0,0056*C109		G1		
145							
146		nf (H2O , gas)	=C144*C116*(0,02304+(8+40*C138)*(0,00001)*C143)/18,016		R4		
147		dU/dP (solução)	=(-778-33*C109)*0,00001		U3		
148		DEL U (dil, HNO3)	=427-120*C109		U4		
149							
150			=1,2*MASSAMELX+1,21*MASSAACB+1,2*MASSAALG+2,22*MASSAOLEO+0,136*MASSAPLAT+0,75*MASSASILICA				
151		E i	=21,154*C105+4,171*VAGUABOMBA+CPCP*MASSACP+C150		E1		
152		E f	=21,154*C126+30,34*NmoleC+10,5*(NmoleN-NHNO3)+0,136*MASSAPLAT+0,75*MASSASILICA+4,171*(1-0,028*C109)*(C108+18*C146)		E2		
153							
154		DEL ui (H2O, vap)	=41514*C100		Q1		
155		DEL u (H2O, l)	=-0,1402*C101*(PRESSAOO2-1)		Q2		
156		DEL ui (sub)	=(PRESSAOO2-1)*(DUDPCP*MASSACP-0,011*MASSAACB-0,003*MASSAMELX-0,025*MASSAOLEO)		Q3		
157		DEL ui (soln(O2+N2))	=-13389*C104		Q4		
158		DEL ui (gas)	=-6,5856*PRESSAOO2*C103		Q5		
159		DEL uf (soln.) CO2	=(16945-837*C114)*C124		Q6		
160		DEL uf (soln) O+N2	=(13389-2218*C114)*C133		Q7		
161		DEL uf (soln)	=C147*(1-C143)*C108		Q8		
162		DEL u (dilu.) HNO3	=C148*NHNO3		Q9		
163							
164		DEL uf (gas))*pf	=6,5856*C143*C136*(C139+0,908*C140+2,691*C138+1,69*C138*C138)		J1		
165		DEL uf (H2O, vap)	=-41514*C146		J2		
166							
167		DEL Usomatorio	=C154+C155+C156+C157+C158+C159+C160+C161+C162+C164+C165		A1		
168		DEL u (IBP)	=-KCALCORR*DELTAD+(TI-25)*C151+(25-DELTAD-TI)*C152+C75		A2	Inclui a ignição	
169		DEL uf (HNO3) decomp	=59700*NHNO3		A3		
170							
171		DEL u Melinex	=-22902*MASSAMELX		A4		
172		DEL u Ac. Benzoico	=-ABS(ENERACB)*MASSAACB		A5		
173		DEL u Oleo	=-ABS(ENEROLEO)*MASSAOLEO		A6		
174							
175		n"' DEL u"c (fuse)	=-16240*MASSAALG		A7		

	A	B	C	D	E	F	G
176		DEL u (carbono formado)	=MASSACARB*33000		A8		
177		n' DEL u (composto)	=C167+C169-C171-C172-C173-C175+C168-C176		A9		
178		DEL nRT	=(NN/2-NH/4+NO/2)*2,48		B4		
179							
180							
181		**Com base em CO2**					
182		.....Del u/M (composto)	=IF(IF(ISNUMBER(MASSACO2),MASSACO2,0)=0;KKK;C177/C83)		B2		
183		.....% de recolha	=100*IF(IF(ISNUMBER(MASSACO2),MASSACO2,0)=0,KKK;C83/MASSACP)		P		
184							
185		...DEL u°C (composto)	=IF(IF(ISNUMBER(MASSACO2),MASSACO2,0)=0,KKK;C182*MMcp/1000)		B3		
186							
187		...DEL H°C (composto)	=IF(IF(ISNUMBER(MASSACO2),MASSACO2,0)=0;KKK;C185+C178)		B5		
188		...DEL Hf (composto)	=IF(IF(ISNUMBER(MASSACO2),MASSACO2,0)=0;KKK;-393,51*NC-142,915*NH-C187)		B6		
189							
190		**COM BASE NA MASSA**					
191		.....Del u/M (composto)	=C177/MASSACP		B2		
192							
193		...DEL u°C (composto)	=C191*MMcp/1000		B3		
194							
195		...DEL H°C (composto)	=C193+C178		B5		
196		...DEL Hf (composto)	=-393,51*NC-142,915*NH-C195		B6		
197							
198							
199							