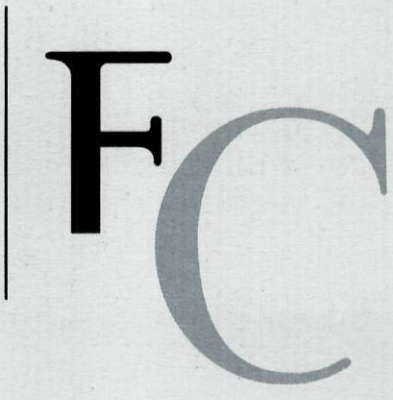
José Manuel Santos Fonseca

Medição de Pressões de Vapor e Estudo Termodinâmico de Transições de Fase de Ácidos Benzóicos Substituídos
Construção e Teste de um Novo Aparelho para Medição de Pressões de Vapor



Departamento de Química
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
2004

QD516
FONj M
2004

Biblioteca
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto
D000065140

José Manuel Santos Fonseca

Medição de Pressões de Vapor e Estudo Termodinâmico de Transições de Fase de Ácidos Benzóicos Substituídos. Construção e Teste de um Novo Aparelho para Medição de Pressões de Vapor

UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
Sala
Coloc. TMJP-59
N.º 9015
Depart. Química

Dissertação submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto para a obtenção do grau de Mestre em Química

Departamento de Química
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
2004

A Presidente do Júri
M. Agostinha Matos
9/2/2005

Aos meus pais...

ABSTRACT

This work may be divided in two different parts.

1. A new static apparatus for the measurement of vapour pressures, using a capacitance manometer, was developed and tested. Among the several tests performed, the vapour pressures of two reference compounds in their crystal phases were measured between 0.5 Pa and 130 Pa:

– Naphthalene between 269 K and 326 K,

– Benzoic acid between 315 K and 369 K.

The experimental results were compared with literature and adjusted to Clarke-Glew equation in order to determine the sublimation thermodynamic parameters which were also compared with literature.

2. The vapour pressures of 14 *para*-substituted benzoic acids were measured, as part of a thermodynamic study on phase transitions which also included the study of phase transitions between condensed phases, carried by means of differential scanning calorimetry, d.s.c., which allowed the determination of the temperatures and enthalpies of the transitions. The vapour pressures were measured at several temperatures using the mass loss Knudsen effusion method. The following compounds were studied:

– 4-hydroxybenzoic acid between 365 K and 387 K;

– 4-methoxybenzoic acid between 340 K and 362 K;

– 4-ethoxybenzoic acid between 349 K and 373 K;

– 4-propoxybenzoic acid between 345 K and 365 K;

– 4-butoxybenzoic acid between 351 K and 373 K;

– 4-pentyloxybenzoic acid between 355 K and 377 K;

– 4-hexyloxybenzoic acid between 363 K and 379 K;

– 4-heptyloxybenzoic acid between 355 K and 361 K;

– 4-octyloxybenzoic acid between 363 K and 372 K;

– 4-methylaminobenzoic acid between 359 K and 381 K;

– 4-dimethylaminobenzoic acid between 369 K and 391 K;

– terephthalic acid between 439 K and 463 K;

– 4-acetoxybenzoic acid between 351 K and 373 K;

– 4-cyanobenzoic acid between 355 K and 373 K.

From the effect of temperature on vapour pressures, values for the standard molar enthalpies, entropies and Gibbs functions of sublimation, at the temperature 298.15 K, were determined for every compound. The values were subsequently correlated with structural parameters of the studied compounds, and with values found in literature for other *para*-substituted benzoic acids.

RESUMO

O presente trabalho decorreu, simultaneamente, em duas vertentes.

1. Foi desenvolvida e testada uma nova instalação destinada à medição de pressões de vapor por um método estático, usando um manómetro de capacitância. De entre os vários testes efectuados à instalação, foram medidas pressões de vapor compreendidas entre 0.5 Pa e 130 Pa de dois compostos de referência, no seu estado cristalino:

- Naftaleno entre 269 K e 326 K;
- Ácido benzóico entre 315 K e 369 K.

Os resultados obtidos foram comparados com os encontrados na literatura, e ajustados à equação de Clarke e Glew com vista à determinação e comparação, de parâmetros termodinâmicos de sublimação.

2. Foram medidas as pressões de vapor de 14 derivados *para*-substituídos do ácido benzóico, como parte integrante de um estudo termodinâmico de transições de fase que incluiu também o estudo de transições entre fases condensadas, realizado por calorimetria diferencial de varrimento, d.s.c, que conduziu à determinação das respectivas temperaturas e entalpias de transição. As pressões de vapor a diferentes temperaturas, foram medidas recorrendo ao método de efusão de Knudsen (perda de massa), tendo sido determinadas as pressões de vapor dos seguintes compostos cristalinos:

- Ácido 4-hidroxibenzóico entre 365 K e 387 K;
- Ácido 4-metoxibenzóico entre 340 K e 362 K;
- Ácido 4-etoxibenzóico entre 349 K e 373 K;
- Ácido 4-propoxibenzóico entre 345 K e 365 K;
- Ácido 4-butoxibenzóico entre 351 K e 373 K;
- Ácido 4-pentiloxibenzóico entre 355 K e 377 K;
- Ácido 4-hexiloxibenzóico entre 363 K e 379 K;
- Ácido 4-heptiloxibenzóico entre 355 K e 361 K;
- Ácido 4-octiloxibenzóico entre 363 K e 372 K;
- Ácido 4-metilaminobenzóico entre 359 K e 381 K;
- Ácido 4-dimetilaminobenzóico entre 369 K e 391 K;
- Ácido tereftálico entre 439 K e 463 K;
- Ácido 4-acetoxibenzóico entre 351 K e 373 K;
- Ácido 4-cianobenzóico entre 355 K e 373 K.

A partir do conhecimento da variação das pressões de vapor com a temperatura, foram calculados os valores das entalpias, entropias e energias de Gibbs, molares de sublimação padrão, à temperatura de 298.15 K, para cada um dos compostos referidos. Estes parâmetros foram correlacionados com parâmetros estruturais dos compostos estudados e com valores encontrados na literatura para outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico.

AGRADECIMENTOS

Ao meu supervisor, Doutor Manuel João Monte, agradeço o trabalho que me foi proposto, a forma como sempre me orientou, e o apoio, confiança e amizade que demonstrou ao longo destes anos de trabalho em conjunto.

Agradeço também ao meu co-orientador, Doutor Luís Belchior Santos, pelo apoio, confiança e amizade constantes, pela sua dedicação, pelo dinamismo contagiante, e por me ter ajudado a reencontrar a vontade de aprender sempre mais.

Ao Professor Manuel Ribeiro da Silva, agradeço a amizade e apoio demonstrados ao longo dos últimos anos, bem como a forma como me acolheu no seu grupo de investigação.

Aos restantes membros do grupo de termoquímica do CIQ-UP, agradeço a simpatia com que sempre me trataram e a forma como me receberam no grupo.

Por não ter tido anteriormente a oportunidade de o fazer publicamente, manifesto aqui a minha gratidão ao Professor Vlastimil Růžička, ao Professor Květoslav Růžička, e ao agora Doutor Michal Fulem, pela sua amizade, pela confiança, e pela forma como me receberam no seu laboratório, no ICT em Praga. *Děkuji vám mnohokrát za všechno.*

À Cristina, que em Geneve conseguiu alguns dos artigos mais importantes para este trabalho, que de outra forma seriam inacessíveis, agradeço a disponibilidade demonstrada, e amizade que tem mantido apesar da distância.

Aos meus colegas "Químicos-Físicos", em especial à Ana, Joana, Rita, Bernd e Spencer, e ao "Químico-Físico/Teórico" Richard, agradeço o companheirismo, a amizade, a boa disposição contagiante, a força e a coragem que me transmitiram nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais e à Paula, agradeço a companhia, bem como todo o apoio e encorajamento contínuos, indispensáveis para seguir em frente nos momentos menos auspiciosos.

Ao Luiz, colega de mestrado, de curso, e sobretudo um grande amigo, deixo um abraço sentido. Para que neste momento difícil continue a ser o exemplo de coragem e de determinação que tem constituído para mim ao longo de todos estes anos de amizade.

A todos aqueles que me têm brindado com a sua amizade, muito em especial aos meus amigos Miguel, Jorge, Pedro, João Vaz, João Vasconcelos, Maria, Maja e Carlos Braga, agradeço a amizade, o apoio, a partilha de experiências e as lições de vida.

Agradeço ainda ao Sr. Carlos Torres, o apoio técnico no desenvolvimento da nova instalação.

À FCT, Fundação para Ciência e a Tecnologia, agradeço a atribuição de uma bolsa de investigação científica, com a duração de 12 meses, no âmbito do projecto de investigação POCTI/QUI/43144/2001.

ÍNDICE GERAL

Abstract I

Resumo III

Agradecimentos V

Índice geral VII

Índice de figuras XI

Índice de tabelas XVIII

Capítulo 1 – Introdução **1**

Referências 6

Capítulo 2 – Equações de Pressões de Vapor e Cálculo de Parâmetros Termodinâmicos Associados **9**

2.1. Equações para a representação de pressões de vapor 11

2.1.1. O cálculo de parâmetros termodinâmicos de sublimação e a equação de Clapeyron 12

2.1.2. A equação de Clausius-Clapeyron 13

2.1.3. A equação de Antoine 14

2.1.4. A equação de Clarke-Glew 15

2.1.5. A equação de Rankine-Kirchhoff 18

2.1.6. A equação de Cox 19

2.1.7. Os polinómios de Chebyshev 20

2.1.8. Outras equações 21

2.2. Cálculo de parâmetros termodinâmicos padrão à temperatura de 298.15 K 21

2.2.1. Cálculo de entalpias de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K 21

2.2.2. Cálculo de entropias de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K 24

2.2.1. Cálculo de energias de Gibbs de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K 22

2.3. Avaliação da qualidade dos resultados da medição de pressões de vapor 25

2.3.1. O método do arco 25

Referências 28

Capítulo 3 – Montagem e Teste de um Aparelho para Medição de Pressões de Vapor Utilizando um Manómetro de Capacitância **31**

3.1. Introdução 33

3.1.1. Princípio de funcionamento do manómetro de capacitância 33

3.1.2. Transpiração térmica 36

3.2. Descrição de algumas instalações experimentais 41

National Physical Laboratory, Reino Unido, 1975 (Ambrose et al.) 41

Universidade Estatal de Utrecht, Holanda, 1981 (C. de Kruif et al.) 42

Centro Universitário Paris-Norte, França, 1993 (Tobaly e Lanchec) 43

Universidade Claude Bernard, Lyon, França, 1995 (Jose et al.) 44

Instituto de Tecnologia Química, Praga, República Checa, 2001 (Růžička et al.) 45

3.3. A nova instalação 47

3.3.1. O manómetro de capacitância 48

3.3.2. A linha de pressão 53

3.3.3. A célula para a amostra 58

3.3.4. O Sistema de vácuo 61

3.3.5. Sistemas de apoio 64

Controlo e indicadores de posição das válvulas e alimentação do manómetro 64

Sistema de aquisição de dados 65

3.4. Descrição do procedimento experimental 66

3.5. Resultados obtidos com compostos de referência 68

3.5.1. Naftaleno 69

3.5.2. Ácido benzóico 83

3.6. Conclusões 91

Referências 93

Capítulo 4 – Purificação e Análise Térmica dos Derivados *para*-Substituídos do Ácido Benzóico **99**

4.1. Compostos estudados 101

4.1.1. Ácido 4-hidroxibenzóico e ácidos 4-alquiloxibenzóicos 101

4.1.2. Outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico 103

4.2. Purificação dos compostos 104

4.2.1. Ácido 4-hidroxibenzóico e ácidos 4-alquiloxibenzóicos 105
4.2.2. Outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico 106
4.3. Estudo de transições em fase condensada 106
4.3.1. Ácido 4-hidroxibenzóico e ácidos 4-alquiloxibenzóicos 107
4.3.2. Outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico 116
Referências 121

Capítulo 5 – Determinação Experimental de Pressões de Vapor pelo Método de Efusão de Knudsen 123
5.1. Base teórica do método 125
5.2. Desvios às condições ideais 127
5.2.1. A área do orifício de efusão 127
5.2.2. Espessura do orifício de efusão 127
5.2.3. Fluxo molecular 128
5.2.4. Probabilidade de transmissão da célula e coeficiente de condensação 130
5.2.5. Difusão superficial 131
5.2.6. Alterações à massa molecular do gás 132
5.3. Descrição da instalação de efusão de Knudsen utilizada 134
5.3.1. Sistema de vácuo 134
5.3.2. Câmara de vácuo 136
5.3.3. Sistema de controlo de temperatura 138
5.3.4. Células de efusão 138
5.3.5. Sistema de aquisição de dados 140
5.3.6. Descrição do procedimento experimental 140
5.4. Resultados obtidos 142
5.4.1. Introdução 142
5.4.2. Ácido 4-hidroxibenzóico e ácidos 4-alquiloxibenzóicos 145
Ácido 4-hidroxibenzóico 145
Ácido 4-metoxibenzóico 147
Ácido 4-etoxibenzóico 149
Ácido 4-propoxibenzóico 151
Ácido 4-butoxibenzóico 153
Ácido 4-pentiloxibenzóico 155

Ácido 4-hexiloxibenzóico 157
Ácido 4-heptiloxibenzóico 159
Ácido 4-octiloxibenzóico 161
5.4.3. Outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico 164
Ácido 4-metilaminobenzóico 164
Ácido 4-dimetilaminobenzóico 166
Ácido tereftálico 168
Ácido 4-acetoxibenzóico 170
Ácido 4-cianobenzóico 172
Referências 175

Capítulo 6 – Discussão dos Resultados Obtidos pelo Método de Efusão de Knudsen 177
6.1. Ácido 4-hidroxibenzóico e ácidos 4-alquiloxibenzóicos 179
6.1.1. Cálculo de parâmetros termodinâmicos de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K 179
6.1.2. Influência do número de átomos de carbono da cadeia alifática nos parâmetros termodinâmicos calculados 182
6.2. Outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico 190
6.2.1. Cálculo de parâmetros termodinâmicos de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K 190
Referências 195

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Método do arco aplicado a um conjunto de resultados genérico, de óptima qualidade. 26

Figura 2.2 – Aplicação do método do arco a um conjunto de resultados genérico, onde as pressões se consideram acompanhadas de uma incerteza de ± 0.1 Pa. 27

Figura 3.1 – Representação esquemática de um dos primeiros manómetros de capacitância. 34

Figura 3.2 – Representação esquemática de um manómetro de capacitância com ambos os eléctrodos no lado de referência. 35

Figura 3.3 – Representação esquemática da instalação construída por de Kruif et al. 42

Figura 3.4 – Representação esquemática da instalação construída por Tobaly e Lanchec. 43

Figura 3.5 – Representação esquemática da instalação construída por Jose et al. 44

Figura 3.6 – Representação esquemática da instalação desenvolvida por Růžička et al. 46

Figura 3.7 – Aspecto geral da instalação desenvolvida. 47

Figura 3.8 – Representação esquemática da instalação desenvolvida. 48

Figura 3.9 – Manómetro de capacitância MKS Baratron 613A01TBEH. 49

Figura 3.10 – Esquema do interior da parte inferior do manómetro de capacitância. 50

Figura 3.11 – Factores de correcção a aplicar às pressões medidas na calibração efectuada pela MKS. 52

Figura 3.12 – Representação gráfica das diferenças entre as pressões medidas e os respectivos valores corrigidos, em função dos valores de pressão medida. 53

Figura 3.13 – Ligação do tipo ConFlat, própria para ultra alto vácuo. 54

Figura 3.14 – Válvula VAT série 57 "all metal angle valve". 54

Figura 3.15 – Representação esquemática de uma válvula VAT série 57, "All metal angle valve", de actuação electropneumática. 55

Figura 3.16 – Representação esquemática da linha de pressão, inserida no interior de uma estufa para controlo de temperatura. 56

Figura 3.17 – Imagem da linha de pressão, inserida na estufa (sem a parte frontal). 57

Figura 3.18 – Célula para a amostra e respectiva ligação à linha de pressão. 58

Figura 3.19 – Representação gráfica relativa aos testes de hermeticidade realizados, com vista a verificar a eficiência das ligações do tipo Quick-Disconnects. 60

Figura 3.20 – Representação esquemática do vaso de paredes duplas destinado a termostatizar a célula que contém a amostra. 61

Figura 3.21 – Representação esquemática do sistema de vácuo. 63

Figura 3.22 – Imagem da "trap" em vidro, com duas válvulas de admissão de ar J.Young ASL1 em teflon, e válvula de isolamento J.Young POR20RA também em teflon. 63

Figura 3.23 – Imagem do painel frontal da caixa de comando das válvulas, com os respectivos indicadores de posição. 64

Figura 3.24 – Imagem típica da monitorização dos dados, gerada a partir da aplicação Agilent BenchLink Data Logger configurada para o efeito. 65

Figura 3.25 – Representação simplificada da linha de pressão, com o manómetro MKS e as ligações à amostra e à linha de vácuo. 66

Figura 3.26 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do naftaleno. 70

Figura 3.27 – Representação gráfica relativa à aplicação do método do arco aos resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do naftaleno. 71

Figura 3.28 – Representação gráfica de $\log p = f(T)$ para os resultados obtidos no presente trabalho, e para valores encontrados na literatura, relativos às pressões de vapor do naftaleno. 73

Figura 3.29 – Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos neste trabalho e das séries de resultados encontradas na literatura, relativamente às pressões de vapor recomendadas por van der Linde et al., para o naftaleno. 74

Figura 3.30 – Representação gráfica relativa à aplicação do método do arco aos resultados obtidos no presente trabalho, e a valores encontrados na literatura, referentes às pressões de vapor do naftaleno. 75

Figura 3.31 – Representação gráfica relativa à aplicação do método do arco aos resultados obtidos no presente trabalho, e a valores encontrados na literatura, referentes às pressões de vapor do naftaleno, considerando um diâmetro molecular de 0.88 nm. 76

Figura 3.32 – Representação gráfica dos desvios relativos dos valores não corrigidos e das pressões recomendadas por alguns autores, relativamente à equação 3.17. 81

Figura 3.33 – Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos e das pressões recomendadas por alguns autores, relativamente ao ajuste efectuado com os valores corrigidos para a transpiração térmica. 82

Figura 3.34 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do ácido benzóico. 84

Figura 3.35 – Representação gráfica relativa à aplicação do método do arco aos resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do ácido benzóico. 84

Figura 3.36 – Representação gráfica de $\log p = f(T)$ dos resultados obtidos no presente trabalho, e de valores encontrados na literatura, relativos às pressões de vapor do ácido benzóico. 86

Figura 3.37 – Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos neste trabalho e de séries de resultados encontrados na literatura para o ácido benzóico, relativamente às pressões encontradas por de Kruif e Blok. 87

Figura 3.38 – Representação gráfica relativa à aplicação do método do arco aos resultados obtidos no presente trabalho, e a valores encontrados na literatura, referentes às pressões de vapor do ácido benzóico. 88

Figura 4.1 – Representação genérica das fórmulas de estrutura do ácido 4-hidroxibenzóico e dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos. 101
Figura 4.2 – Termograma obtido para o ácido 4-hidroxibenzóico. 107
Figura 4.3 – Termograma obtido para o ácido 4-metoxibenzóico. 108
Figura 4.4 – Termograma obtido para o ácido 4-etoxibenzóico. 108
Figura 4.5 – Termograma obtido para o ácido 4-propoxibenzóico. 109
Figura 4.6 – Termograma obtido para o ácido 4-butoxibenzóico. 109
Figura 4.7 – Termograma obtido para o ácido 4-pentiloxibenzóico. 110
Figura 4.8 – Termograma obtido para o ácido 4-hexiloxibenzóico. 110
Figura 4.9 – Termograma obtido para o ácido 4-heptiloxibenzóico. 111
Figura 4.10 – Termograma obtido para o ácido 4-octiloxibenzóico. 111
Figura 4.11 – Resumo das temperaturas das transições de fase observadas nos termogramas referentes aos ácidos 4-alquiloxibenzóicos. 115
Figura 4.12 – Efeito par-ímpar nas temperaturas de isotropização dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos e dos ácidos 4-alquilbenzóicos estudados por Almeida. 115
Figura 4.13 – Efeito par-ímpar nas temperaturas de isotropização dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos e dos ácidos 4-alquilbenzóicos, em função de *n'*, definido como sendo igual a *n* para os ácidos 4-alquilbenzóicos e igual a *n*+1 para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos. 116
Figura 4.14 – Termograma obtido para o ácido 4-metilaminobenzóico. 117
Figura 4.15 – Termograma obtido para o ácido 4-dimetilaminobenzóico. 117
Figura 4.16 – Termograma obtido para o ácido tereftálico. 118
Figura 4.17 – Termograma obtido para o ácido 4-acetoxibenzóico. 118
Figura 4.18 – Termograma obtido para o ácido 4-cianobenzóico. 119

Figura 5.1 – Esquema da instalação de efusão de Knudsen usada. 135
Figura 5.2 – Imagem de parte da instalação de efusão de Knudsen usada, com a bomba difusora Edwards Cryo-cooled Diffstak CR160 em primeiro plano. 136

Figura 5.3 – Imagem da câmara de vácuo, contendo no seu interior os três fornos, que por sua vez contêm as células de efusão. 137
Figura 5.4 – Esquema, à escala de 1:7, da câmara de vácuo e "coldfinger". 137
Figura 5.5 – Esquema de um dos fornos, representado à escala de 1:2. 139
Figura 5.6 – Imagem das células de Knudsen utilizadas neste trabalho. 139
Figura 5.7 – Imagem típica da monitorização dos dados, após a realização do segundo ensaio com o ácido 4-dimetilaminobenzóico. 140
Figura 5.8 – Representação simplificada da instalação usada, com as válvulas, bombas e câmara de vácuo. 141
Figura 5.9 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-hidroxibenzóico. 146
Figura 5.10 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-metoxibenzóico. 148
Figura 5.11 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-etoxibenzóico. 150
Figura 5.12 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-propoxibenzóico. 152
Figura 5.13 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-butoxibenzóico. 154
Figura 5.14 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-pentiloxibenzóico. 156
Figura 5.15 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-hexiloxibenzóico. 158
Figura 5.16 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-heptiloxibenzóico. 160
Figura 5.17 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-octiloxibenzóico. 162
Figura 5.18 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos no estudo do ácido 4-hidroxibenzóico e dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos. 163
Figura 5.19 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-metilaminobenzóico. 165

Figura 5.20 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-dimetilaminobenzóico. 167

Figura 5.21 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido tereftálico. 169

Figura 5.22 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-acetoxibenzóico. 171

Figura 5.23 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-cianobenzóico. 173

Figura 5.24 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos no estudo dos outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico. 174

Figura 6.1 – Representação gráfica dos valores das entalpias molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, em função do número de átomos de carbono na cadeia alifática, n, para os compostos estudados, para o ácido benzóico e para os ácidos 4-alquilbenzóicos. Valores respeitantes às fases cristalinas mais próximas da fusão ou da passagem a de cristal líquido. 184

Figura 6.2 – Representação gráfica dos valores das entalpias molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, em função do número de átomos de carbono na cadeia alifática, n, para os compostos estudados, para o ácido benzóico e para os ácidos 4-alquilbenzóicos. Valores respeitantes às fases cristalinas mais estáveis à temperatura de 298.15 K. 185

Figura 6.3 – Representação gráfica dos valores das entropias molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, em função de n, para os compostos estudados, para o ácido benzóico e para os ácidos 4-alquilbenzóicos. Valores respeitantes às fases cristalinas mais próximas da fusão ou da passagem a de cristal líquido. 186

Figura 6.4 – Representação gráfica dos valores das entropias molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, em função de *n*, para os compostos estudados, para o ácido benzóico e para os ácidos 4-alquilbenzóicos. Valores respeitantes às fases cristalinas mais estáveis à temperatura de 298.15 K. 187

Figura 6.5 – Representação gráfica dos valores das energias de Gibbs molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, em função de *n*, para os compostos estudados, para o ácido benzóico e para os ácidos 4-alquilbenzóicos. Valores respeitantes às fases cristalinas mais próximas da fusão ou da passagem a de cristal líquido. 188

Figura 6.6 – Representação gráfica dos valores das energias de Gibbs molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, em função de *n*, para os compostos estudados, para o ácido benzóico e para os ácidos 4-alquilbenzóicos. Valores respeitantes às fases cristalinas mais estáveis à temperatura de 298.15 K. 189

Figura 6.7 – Representação gráfica dos valores das energias de Gibbs molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, em função das entalpias molares de sublimação padrão à mesma temperatura, para vários derivados *para*-substituídos do ácido benzóico. 194

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Resultados obtidos pela MKS na calibração efectuada ao sensor adquirido. 51

Tabela 3.2 Factores de correcção α a aplicar às pressões medidas na calibração efectuada pela MKS. 51

Tabela 3.3 – Expressões definidas com vista ao cálculo de factores de correcção para qualquer valor de pressão medida. 52

Tabela 3.4 – Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do naftaleno. 70

Tabela 3.5 – Valores das pressões de vapor do naftaleno corrigidas para o efeito da transpiração térmica. 72

Tabela 3.6 – Parâmetros termodinâmicos calculados a partir do ajuste dos resultados obtidos para o naftaleno, corrigidos para o efeito da transpiração térmica, à equação de Clarke-Glew com 2, 3 e 4 parâmetros. 77

Tabela 3.7 – Parâmetros termodinâmicos calculados a partir do ajuste dos resultados obtidos para o naftaleno, não corrigidos, à equação de Clarke-Glew com 2, 3, e 4 parâmetros. 78

Tabela 3.8 – Comparação dos resultados obtidos neste trabalho, no cálculo de parâmetros termodinâmicos e para a pressão de vapor a 298.15 K, com valores encontrados na literatura, referentes ao naftaleno. 79

Tabela 3.9 – Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do ácido benzóico. 83

Tabela 3.10 – Correcções relativas ao efeito da transpiração térmica para os resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do ácido benzóico. 85

Tabela 3.11 – Parâmetros termodinâmicos calculados a partir do ajuste dos resultados obtidos na medição de pressões de vapor do ácido benzóico, à equação de Clarke-Glew com 2, 3 e 4 parâmetros. 89

Tabela 3.12 – Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho para a entalpia de sublimação padrão do ácido benzóico à temperatura de 298.15 K, e alguns valores encontrados na literatura. 90

Tabela 4.1 – Ácido 4-hidroxibenzóico e ácidos 4-alquiloxibenzóicos estudados. 102

Tabela 4.2 – Outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico estudados. 104

Tabela 4.3 – Grau de pureza certificada pela Aldrich para o lote do ácido 4-hidroxibenzóico e para os lotes dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos adquiridos. Métodos de purificação utilizados neste trabalho e pureza dos compostos após purificação. 105

Tabela 4.4 – Grau de pureza certificada pela Aldrich para os lotes dos restantes derivados *para*-substituídos do ácido benzóico adquiridos. Métodos de purificação utilizados neste trabalho e pureza dos compostos após purificação. 106

Tabela 4.5 – Resumo dos valores encontrados para a temperatura e para a entalpia de fusão, referentes aos ácidos 4-hidroxibenzóico, 4-metoxibenzóico e 4-etoxibenzóico. 112

Tabela 4.6 – Resumo das temperaturas e entalpias de transição de fase detectadas nos termogramas referentes aos restantes ácidos 4-alquiloxibenzóicos. 113

Tabela 4.7 – Resumo das transições observadas nos termogramas referentes aos outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico. 120

Tabela 5.1 – Áreas, factores de Clausing e espessuras dos orifícios de efusão utilizados neste trabalho. É ainda indicado o número do forno em que cada célula foi colocada. 143

Tabela 5.2 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-hidroxibenzóico. 145

Tabela 5.3 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-hidroxibenzóico. 146

Tabela 5.4 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-hidroxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas. 147

Tabela 5.5 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-metoxibenzóico. 147

Tabela 5.6 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-metoxibenzóico. 148

Tabela 5.7 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-metoxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas. 149

Tabela 5.8 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-etoxibenzóico. 149

Tabela 5.9 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-etoxibenzóico. 150

Tabela 5.10 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-etoxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas. 151

Tabela 5.11 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-propoxibenzóico. 151

Tabela 5.12 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-propoxibenzóico. 152

Tabela 5.13 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-propoxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas. 153

Tabela 5.14 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-butoxibenzóico. 153

Tabela 5.15 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-butoxibenzóico. 154

Tabela 5.16 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-butoxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas. 155

Tabela 5.17 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-pentiloxibenzóico. 155

Tabela 5.18 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-pentiloxibenzóico. 156

Tabela 5.19 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-pentiloxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas. 157

Tabela 5.20 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-hexiloxibenzóico. 157

Tabela 5.21 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-hexiloxibenzóico. 158

Tabela 5.22 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-hexiloxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas. 159

Tabela 5.23 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-heptiloxibenzóico. 159

Tabela 5.24 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-heptiloxibenzóico. 160

Tabela 5.25 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-heptiloxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas. 161

Tabela 5.26 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-octiloxibenzóico. 161

Tabela 5.27 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-octiloxibenzóico. 162

Tabela 5.28 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-octiloxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas. 163

Tabela 5.29 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-metilaminobenzóico. 164

Tabela 5.30 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-metilaminobenzóico. 165

Tabela 5.31 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-metilaminobenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas. 166

Tabela 5.32 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-dimetilaminobenzóico. 166

Tabela 5.33 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-dimetilaminobenzóico. 167

Tabela 5.34 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-dimetilaminobenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas. 168

Tabela 5.35 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido tereftálico. 168

Tabela 5.36 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido tereftálico. 169

Tabela 5.37 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido tereftálico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas. 170

Tabela 5.38 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-acetoxibenzóico. 170

Tabela 5.39 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-acetoxibenzóico. 171

Tabela 5.40 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-acetoxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas. 172

Tabela 5.41 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-cianobenzóico. 172

Tabela 5.42 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-cianobenzóico. 173

Tabela 5.43 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-cianobenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas. 174

Tabela 6.1 – Valores experimentais de capacidades caloríficas na fase cristalina e na fase gasosa, relativos à temperatura de 298.15 K, encontrados na literatura e utilizados na estimativa de valores de $C^0_{p,\mathrm{m}}$ (cr) e de $C^0_{p,\mathrm{m}}$ (g) para os compostos estudados. 180

Tabela 6.2 – Valores estimados para as capacidades caloríficas na fase cristalina, $C^0_{p,\mathrm{m}}$ (cr), e na fase gasosa, $C^0_{p,\mathrm{m}}$ (g), relativos à temperatura de 298.15 K, para o ácido 4-hidroxibenzóico e para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos estudados, e o respectivo valor de $\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}} C^0_{p,\mathrm{m}}$. 181

Tabela 6.3 – Valores das entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão, $p^0 = 10^5$ Pa, à temperatura de 298.15 K, para o ácido 4-hidroxibenzóico e para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos estudados. 182

Tabela 6.4 – Valores das entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão, $p^0 = 10^5$ Pa, à temperatura de 298.15 K, para o ácido benzóico e para os ácidos 4-alquilbenzóicos. 183

Tabela 6.5 – Valores estimados das capacidades caloríficas na fase cristalina e na fase gasosa, à temperatura de 298.15 K, e respectivo valor de $\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr}} C^0_{p,\mathrm{m}}$, para os outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico. 192

Tabela 6.6 – Valores das entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, para os outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico. 193

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

A pressão de vapor é uma propriedade característica de uma substância cuja medição pode acarretar grandes dificuldades técnicas, particularmente quando se pretende conhecer a sua variação em grandes intervalos de temperatura, ou conhecer com precisão as pressões de vapor de substâncias de reduzida volatilidade. Caracterizada por uma variação aproximadamente exponencial com a temperatura, a pressão de vapor pode variar desde valores imensuráveis até valores superiores a 10^6 Pa – ordem de grandeza da pressão crítica de muitas substâncias. O facto de substâncias estruturalmente semelhantes possuírem frequentemente grandes diferenças nas relações entre pressão e temperatura, dificulta a estabelecimento de correlações que de uma forma credível permitam efectuar estimativas de pressões de vapor, pese embora o trabalho desenvolvido por alguns investigadores nesse sentido [1-6].

A pressão de vapor é uma propriedade fundamental em termoquímica, muito embora a sua importância exceda em larga escala esta área. Os valores desta propriedade afectam largamente a eficiência de vários métodos de separação, sendo essencial o seu conhecimento para a previsão de condições de destilação, bem como de outras propriedades [1]. Do controlo de qualidade à engenharia de processos, o conhecimento de valores de pressões de vapor tem vindo a assumir uma importância inquestionável em diversos processos industriais.

A química ambiental é talvez uma das áreas onde o conhecimento de valores de pressões de vapor pode assumir maior importância. Numa área onde a avaliação do transporte, distribuição e destino de substâncias químicas é uma das mais proeminentes tarefas para os cientistas, esse conhecimento assume, em conjunto com o conhecimento de outras propriedades como a solubilidade em água, um papel preponderante na criação de modelos do comportamento de substâncias no ambiente. De facto, estas duas propriedades são de suma importância, uma vez que permitem o cálculo de outras propriedades físico-químicas relevantes como coeficientes de distribuição ou constantes de Henry.

A pressão de vapor de uma substância em equilíbrio com a sua fase sólida ou líquida, pode ser encarada como uma medida da concentração máxima de substância que pode existir na fase gasosa a uma determinada temperatura. O seu conhecimento é manifestamente importante em situações de derrame de substâncias toxicas, no planeamento de aterros sanitários e até mesmo em estudos de higiene e segurança no local de trabalho ou em ambientes domésticos. Delle Site [7] faz ainda referência a várias outras

situações, salientando a importância do conhecimento de pressões de vapor nas ciências ambientais.

No que concerne à termoquímica, o conhecimento de valores de pressões de vapor de substâncias puras, a diferentes temperaturas, é fundamental na determinação de vários parâmetros termodinâmicos, como as entalpias de vaporização e de sublimação, cujo conhecimento pode conduzir à determinação de entalpias de formação em fase gasosa, a partir do conhecimento de entalpias de formação em fase condensada. Este parâmetro, $\Delta_f H^0$ (cr) no caso de uma fase cristalina, ou $\Delta_f H^0$ (l) no caso de uma fase líquida, encontra-se dependente quer de forças intramoleculares quer de forças intermoleculares, e pode ser determinado experimentalmente por calorimetria de combustão ou por calorimetria de solução-reacção. Porém, quando o objectivo é efectuar o estudo das energias envolvidas na formação e no rompimento de ligações químicas, torna-se necessário considerar apenas a influência de forças intramoleculares, o que é traduzido pela entalpia de formação padrão da substância no estado de gás ideal, $\Delta_f H^0$ (g), onde as forças intermoleculares são nulas. A determinação experimental directa deste parâmetro pode, contudo, ser mais complexa, e o seu cálculo a partir de valores de $\Delta_f H^0$ (cr) ou de $\Delta_f H^0$ (l) requer o conhecimento da entalpia de sublimação padrão, $\Delta_{cr}^{g} H^0$, ou da entalpia de vaporização padrão, $\Delta_{l}^{g} H^0$, respectivamente, de acordo com a equação 1.1, na qual todos os parâmetros se referem à mesma temperatura:

$$\Delta_f H^0(g) = \Delta_f H^0(cr,l) + \Delta_{cr,l}^{g} H^0 \qquad (1.1)$$

O conhecimento dos valores das entalpias de sublimação e vaporização pode também ser usado na previsão de entalpias de reacções levadas a cabo a altas temperaturas, uma vez conhecida a energética da reacção em fase condensada. Fora do âmbito da termoquímica, as entalpias de sublimação constituem uma forma de medida das interacções moleculares em estruturas cristalinas, permitindo o cálculo de energias de malha através da relação 1.2, e o estudo de movimentos moleculares nessas mesmas estruturas [8].

$$\left|U_m(\text{latt})\right| = \Delta_{cr}^{g} H_m^0 + 2RT \qquad (1.2)$$

Apesar da grande variedade de métodos experimentais disponíveis para a determinação de pressões de vapor e de entalpias de sublimação, persiste para ambos os casos uma extensa lacuna no que diz respeito à quantidade de compostos estudados e à qualidade dos resultados. O facto de frequentemente se encontrarem publicados para o mesmo composto resultados bastante díspares entre si, e a dificuldade em seleccionar valores fiáveis, são factores que podem ter consequências negativas ao promoverem a obtenção de resultados erróneos, que por sua vez poderão vir a ser usados posteriormente no cálculo de outros parâmetros termodinâmicos [9,10].

Com a descoberta diária de um vasto número de novos compostos cujas propriedades é necessário determinar e com o aperfeiçoamento da instrumentação posta à disposição da ciência e da indústria, produto dos constantes avanços tecnológicos, torna-se imperativo realizar novas determinações, que simultaneamente permitam obter resultados mais fiáveis, e eventualmente criar os fundamentos para que se possam estabelecer métodos de estimativa destes parâmetros.

Com o presente trabalho, pretendeu-se contribuir para o progresso desta área, por um lado com o desenvolvimento e teste de um novo aparelho destinado à medição de pressões de vapor por um método estático, usando um manómetro de capacitância, e por outro, pelo estudo termodinâmico de transições de fase de compostos orgânicos através da medição de pressões de vapor pela utilização do método de efusão de Knudsen. A medição de pressões de vapor a várias temperaturas, usando o método de efusão de Knudsen, insere-se numa série de estudos sobre a volatilidade de compostos orgânicos cristalinos e sobre correlações entre parâmetros termodinâmicos de sublimação, que têm vindo a ser realizados pelo Grupo de Termoquímica do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto, CIQ-UP [11]. O desenvolvimento de um novo aparelho estático destinado à medição de pressões de vapor, insere-se no âmbito do projecto de investigação POCTI/QUI/43144/2001 financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

REFERÊNCIAS

1- J. S. Chickos, S. Hosseini, J. F. Liebman, J. Org. Chem. 58 (1993) 5345-5350.

2- E. Olsen, F. Nielsen, Molecules 6 (2001) 370-389.

3- S. E. Stein, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 77 (1981) 1457.

4- A. B. Macknick, J. M. Prausnitz, I&EC Fundam. 18 (1979) 348.
(citado na referência 1)

5- P. Coutsikos, E. Voutsas, K. Magoulas, D. P. Tassios, Fluid Phase Equilibria 207 (2003) 263–281.

6- C. Crampon, L. Trassy, L. Avaullée, E. Neau, L. Coniglio, Fluid Phase Equilibria 216 (2004) 95–109.

7- A. Delle Site, J. Phys. Chem. Ref. Data 26 1 (1997) 157-193.

8- C. S. Ewig, T. S. Thacher, A. T. Hagler, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 6998-7014

9- J. S. Chickos, W. E. Acree, Jr., J. Phys. Chem. Ref. Data 31 2 (2002) 537-698.

10- J. S. Chickos, Netsu Sokutei, 30 3 (2003) 116-124.

11- veja-se por exemplo:

a) M. J. S. Monte, Energetics of Stable Molecules and Reactive Intermediates, editor: M. E. Minas da Piedade, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, The Neetherlands, 1999, 203-214.

b) M. J. S. Monte, A. R. R. P. Almeida, M. A. V. Ribeiro da Silva, J. Chem. Thermodyn. 36 (2004) 385-392.

c) M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, J. Chem. Thermodyn. 33 (2001) 837-847.

d) M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 1088-1092.

e) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, J. Chem. Thermodyn. 24 (1992) 715-724.

CAPÍTULO 2
EQUAÇÕES DE PRESSÕES DE VAPOR E CÁLCULO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS ASSOCIADOS

2.1. EQUAÇÕES PARA A REPRESENTAÇÃO DE PRESSÕES DE VAPOR

Há mais de 150 anos, Dalton afirmava que a pressão de vapor era proporcional a uma potência da temperatura [1]. Várias equações foram posteriormente propostas e, em 1951, Partington [1] fez uma compilação de 56 equações para a representação de pressões de vapor, não contando com diferentes formas particulares da mesma equação. Desde então, várias outras equações têm sido desenvolvidas, aumentando largamente o número de equações disponíveis, sendo que até hoje nenhuma é utilizada universalmente pela comunidade científica. Se, no passado, a selecção de uma equação era fortemente influenciada pela sua simplicidade matemática, o mesmo não acontece desde há uns 20 anos a esta parte, uma vez que o desenvolvimento e a expansão dos meios informáticos veio fazer com que, quando necessário, possa ser dada preferência a equações matematicamente mais complexas, tornando obsoletas muitas das referidas por Partington.

A escolha de uma equação para a representação de pressões de vapor depende da extensão do intervalo de pressões que se deseja considerar. Existem equações de aplicação alargada, que podem ser utilizadas do ponto triplo ao ponto crítico, no caso do equilíbrio líquido-vapor, enquanto outras são apenas aplicáveis a intervalos de pressão bastante mais reduzidos. Algumas equações apresentam ainda a possibilidade de serem expandidas, com inclusão de parcelas adicionais para o estudo de intervalos de pressão mais amplos.

Na escolha da equação a usar, é também necessário ter em conta a ordem de grandeza das pressões em causa, existindo equações mais apropriadas para a representação de pressões reduzidas, e outras, mais indicadas para valores elevados de pressão.

Neste trabalho, pretende-se fazer uma apresentação sucinta das equações actualmente mais usadas para a representação de pressões de vapor, com especial destaque para as aplicáveis no intervalo de pressões determinadas neste trabalho quer pelo novo método estático, quer pelo método de efusão de Knudsen, e para as equações especialmente vocacionadas para a determinação de parâmetros termodinâmicos de transição de fase.

2.1.1. O cálculo de parâmetros termodinâmicos de sublimação e a equação de Clapeyron

Num diagrama de fases, as curvas entre duas fases estabelecem as condições de pressão e temperatura para as quais as duas fases estão em equilíbrio. Ao longo da linha de sublimação ou de vaporização de um diagrama de fases, os potenciais químicos do composto são iguais nas duas fases em equilíbrio:

$$\mu\,(\mathrm{cr}, \mathrm{l}; p; T) = \mu\,(\mathrm{g}; p; T) \tag{2.1}$$

No caso de uma substância pura, μ é a energia de Gibbs molar, G_m. Considerando uma variação infinitesimal da pressão, dp, e a consequentemente variação da temperatura, dT, que conduz a um novo estado de equilíbrio, ter-se-á que:

$$G_m\,(\mathrm{cr}, \mathrm{l}; p+\mathrm{d}p; T+\mathrm{d}T) = G_m\,(\mathrm{g}; p+\mathrm{d}p; T+\mathrm{d}T) \tag{2.2}$$

ou seja:

$$\mathrm{d}G_m\,(\mathrm{cr}, \mathrm{l}) = \mathrm{d}G_m\,(\mathrm{g}) \tag{2.3}$$

Por outro lado, para cada uma das fases verifica-se a seguinte equação:

$$\mathrm{d}G_m = -S_m\,\mathrm{d}T + V_m\,\mathrm{d}p \tag{2.4}$$

onde S_m é a entropia molar e V_m representa o volume molar, pelo que a equação 2.3 pode tomar a forma:

$$-S_m\,(\mathrm{cr}, \mathrm{l})\,\mathrm{d}T + V_m\,(\mathrm{cr}, \mathrm{l})\,\mathrm{d}p = -S_m\,(\mathrm{g})\,\mathrm{d}T + V_m\,(\mathrm{g})\,\mathrm{d}p \tag{2.5}$$

Rearranjando esta equação obtém-se a equação de Clapeyron:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr,l}} S_m}{\Delta^{\mathrm{g}}_{\mathrm{cr,l}} V_m} \tag{2.6}$$

onde $\Delta^{g}_{cr,l}S_m$ é a entropia molar de sublimação ou de vaporização, e $\Delta^{g}_{cr,l}V_m$ representa a variação do volume molar entre a fase gasosa e a fase cristalina ou líquida.

Atendendo à relação 2.7, válida ao longo da linha de equilíbrio, a equação 2.6 pode ser transformada na equação 2.8, uma outra forma da equação de Clapeyron onde $\Delta^{g}_{cr,l}H_m$ representa a entalpia molar de sublimação ou de vaporização:

$$\Delta^{g}_{cr,l}S_m = \frac{\Delta^{g}_{cr,l}H_m}{T} \tag{2.7}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta^{g}_{cr,l}H_m}{T.\Delta^{g}_{cr,l}V_m} \tag{2.8}$$

2.1.2. A equação de Clausius-Clapeyron

Considerando que, a pressões de vapor inferiores a 10^5 Pa o gás pode ser considerado ideal, e desprezando o volume molar da fase condensada, $\Delta^{g}_{cr,l}V_m$ pode ser substituído na equação 2.8 por RT/p, não introduzindo erros significativos. Esta equação adopta assim a forma da equação 2.9, chamada equação de Clausius-Clapeyron, que pode ainda tomar a forma da equação 2.10, evidenciando dessa forma a utilidade de representações gráficas do tipo $\ln p = f(1/T)$ no cálculo de entalpias de sublimação ou de vaporização.

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta^{g}_{cr,l}H_m}{R\,T^2} \tag{2.9}$$

$$\frac{d(\ln p)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta^{g}_{cr,l}H_m}{R} \tag{2.10}$$

Numa gama de temperaturas restrita, considerando que $d(\Delta^{g}_{cr,l}H_m)/dT = 0$, a integração da equação 2.9 ou da equação 2.10, dá origem à expressão 2.11, denominada equação integrada de Clausius-Clapeyron:

$$\ln (p/p^0) = a - \frac{b}{T} \tag{2.11}$$

onde p^0 constitui uma pressão de referência, e onde as constantes a e b permitem o cálculo de parâmetros termodinâmicos à pressão de referência, de acordo com as expressões:

$$a = \frac{\Delta^{g}_{cr,l} S^0_m}{R} \tag{2.12}$$

$$b = \frac{\Delta^{g}_{cr,l} H^0_m}{R} \tag{2.13}$$

Esta é uma equação bastante utilizada na determinação de entalpias de sublimação e de vaporização, e uma das mais importantes na área das pressões de vapor, dado que um grande número de equações podem ser derivadas a partir dela.

Tal como referido por Ambrose [2], vários autores têm verificado a aplicabilidade desta equação ao longo de toda a linha de vaporização, desde o ponto triplo até perto do ponto crítico, onde a entalpia de vaporização é zero, o vapor está longe de se comportar como um gás ideal e o volume molar do líquido está longe de ser desprezável face ao parâmetro análogo do gás. Este facto pode ser justificado pela existência de uma compensação de erros devida à variação de $\Delta^{g}_{cr,l} Z_m$, que traduz a diferença entre o factor de compressibilidade do gás e o parâmetro análogo para a fase condensada, e cuja inclusão na equação de Clausius-Clapeyron a transforma na expressão 2.14.

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta^{g}_{cr,l} H_m}{\Delta^{g}_{cr,l} Z_m} \cdot \frac{1}{R\,T^2} \tag{2.14}$$

2.1.3. A equação de Antoine

Representada pela equação 2.15, esta equação de carácter empírico, proposta em 1888 [3], é considerada por vários autores como a equação mais adequada à representação

de pressões de vapor na gama média, que se pode considerar compreendida entre 1 kPa e 200 kPa [4].

$$\ln (p/p^0) = A - \frac{B}{T+C} \tag{2.15}$$

Esta equação, que serve de base a vários programas de estimativa de pressões de vapor, tem uma forma próxima da equação de Clausius-Clapeyron, diferindo desta pela inclusão de um parâmetro C, de natureza empírica, que é adicionado à temperatura com vista a corrigir a proporcionalidade entre $\ln p$ e $1/T$.

Vários autores, entre os quais Růžička e Majer [5], constataram a inconveniência da aplicação desta equação a pressões mais reduzidas, mencionando ainda que a equação é inadequada à realização de extrapolações abaixo do intervalo experimental.

2.1.4. A equação de Clarke-Glew

Utilizada frequentemente pelo Grupo de Termodinâmica Química da Universidade de Utrecht, na Holanda, esta equação é de fácil aplicação e possibilita a obtenção de valores para os parâmetros termodinâmicos de sublimação ou de vaporização, a uma temperatura e a uma pressão de referência, p^0. É uma equação versátil, onde o número de variáveis a utilizar se encontra dependente do intervalo experimental de temperaturas, tornando-se numa equação mais simples para intervalos mais pequenos.

A equação de Clarke-Glew pode ser deduzida considerando que a pressão de vapor é uma função da temperatura contínua e derivável, o mesmo acontecendo com os parâmetros termodinâmicos $\Delta^{g}_{cr,l} G^0_m$, $\Delta^{g}_{cr,l} H^0_m$ e $\Delta^{g}_{cr,l} C^0_{p,m}$, que se pretendem determinar [6].

Atendendo a relações termodinâmicas fundamentais, para uma temperatura T, tem-se que:

$$R \cdot \ln\left(p/p^0\right) = -\frac{\Delta^{g}_{cr,l} G^0_m(T)}{T} = \Delta^{g}_{cr,l} S^0_m(T) - \frac{\Delta^{g}_{cr,l} H^0_m(T)}{T} \tag{2.16}$$

Considerando uma temperatura de referência, θ, à qual se pretende conhecer os parâmetros termodinâmicos $\Delta^{g}_{cr,l} G^0_m(\theta)$, $\Delta^{g}_{cr,l} S^0_m(\theta)$, $\Delta^{g}_{cr,l} H^0_m(\theta)$ e $\Delta^{g}_{cr,l} C^0_{p,m}(\theta)$, é possível definir $\Delta^{g}_{cr,l} H^0_m(T)$ como sendo uma perturbação do valor de $\Delta^{g}_{cr,l} H^0_m(\theta)$, à temperatura de

referência, usando uma série de Taylor, aqui arbitrariamente expandida até à terceira derivada de $\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}$ [6], considerando-se que $\left(d^3\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}/dT^3\right)_\theta$ é constante para todo e qualquer valor de T, e qualquer derivada de ordem superior é necessariamente zero.

$$\Delta^{g}_{cr,l}H^{0}_{m}(T)=\Delta^{g}_{cr,l}H^{0}_{m}(\theta)+\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}(\theta)(T-\theta)+\frac{1}{2}\left(d\,\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}/dT\right)_\theta(T-\theta)^2+$$
$$\frac{1}{6}\left(d^2\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}/dT^2\right)_\theta(T-\theta)^3+\frac{1}{24}\left(d^3\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}/dT^3\right)_\theta(T-\theta)^4 \qquad (2.17)$$

Da mesma forma, $\Delta^{g}_{cr,l}S^{0}_{m}(T)$ pode ser definido por:

$$\Delta^{g}_{cr,l}S^{0}_{m}(T)=\Delta^{g}_{cr,l}S^{0}_{m}(\theta)+\int_\theta^T\frac{\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}}{T}dT \qquad (2.18)$$

onde $\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}(T)$ é traduzido pela expansão da série de Taylor:

$$\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}(T)=\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}(\theta)+\left(d\,\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}/dT\right)_\theta(T-\theta)+$$
$$\frac{1}{2}\left(d^2\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}/dT^2\right)_\theta(T-\theta)^2+\frac{1}{6}\left(d^3\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}/dT^3\right)_\theta(T-\theta)^3 \qquad (2.19)$$

Atendendo às relações 2.16 a 2.19, é possível derivar-se a equação 2.20, com seis parâmetros determináveis.

$$R\ln\left(p/p^0\right)=-\frac{\Delta^{g}_{cr,l}G^{0}_{m}(\theta)}{\theta}+\Delta^{g}_{cr,l}H^{0}_{m}(\theta)\left(\frac{1}{\theta}-\frac{1}{T}\right)+\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}(\theta)\left[\left(\frac{\theta}{T}\right)-1+\ln\left(\frac{T}{\theta}\right)\right]$$
$$+\frac{\theta}{2}\left(d\,\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}/dT\right)_\theta\left[\left(\frac{T}{\theta}\right)-\left(\frac{\theta}{T}\right)-2\ln\left(\frac{T}{\theta}\right)\right]$$
$$+\frac{\theta^2}{12}\left(d^2\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}/dT^2\right)_\theta\left[\left(\frac{T}{\theta}\right)^2-6\left(\frac{T}{\theta}\right)+3+2\left(\frac{\theta}{T}\right)+6\ln\left(\frac{T}{\theta}\right)\right]$$
$$+\frac{\theta^3}{72}\left(d^3\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}/dT^3\right)_\theta\left[\left(\frac{T}{\theta}\right)^3-6\left(\frac{T}{\theta}\right)^2+18\left(\frac{T}{\theta}\right)-10-3\left(\frac{\theta}{T}\right)-12\ln\left(\frac{T}{\theta}\right)\right] \qquad (2.20)$$

Na aplicação desta equação a valores experimentais de pressões de vapor, o termo correspondente à derivada de $\Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{0}$ de maior grau, pode ser desprezado sempre que se verifique que este não difere significativamente de zero, dentro do intervalo experimental. Ao desprezar-se um termo correspondente a uma derivada de determinada ordem, todos os termos relativos a derivadas de ordem superior deverão também ser desprezados, por forma a manter válida a expansão efectuada através da série de Talylor. O uso de um parâmetro supérfluo, não altera os valores obtidos para os parâmetros anteriores, ao contrário do que acontece com outras equações, mas o valor obtido para este não terá significado físico. Para um intervalo experimental de temperaturas inferior a cerca de 60 K, verifica-se não existir vantagem no uso de uma equação com mais de três parâmetros [7,8], o que corresponde unicamente às três primeiras parcelas do segundo membro da equação 2.20. Em intervalos experimentais de cerca de 20 K, é usual usar-se a equação com apenas dois parâmetros, o que é equivalente a usar a equação de Clausius-Clapeyron. O uso da equação com três parâmetros em intervalos experimentais reduzidos, conduz frequentemente à derivação de valores de $\Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{0}$ incorrectos.

Clarke e Glew referem ainda, no seu trabalho de 1966 [6], que a variação da pressão com a temperatura dada pela equação 2.20 é exactamente igual à dada pela equação 2.21:

$$R \ln (p/p^0) = A + B/T + C \ln T + DT + ET^2 + FT^3 \qquad (2.21)$$

onde:

F está relacionado com $\mathrm{d}^3 \Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{0} / \mathrm{d}T^3$,

E está relacionado com $\mathrm{d}^2 \Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{0} / \mathrm{d}T^2$ e com $\mathrm{d}^3 \Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{0} / \mathrm{d}T^3$,

D está relacionado com $\mathrm{d} \Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{0} / \mathrm{d}T$, $\mathrm{d}^2 \Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{0} / \mathrm{d}T^2$ e com $\mathrm{d}^3 \Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{0} / \mathrm{d}T^3$,

C está relacionado com os quatro parâmetros de $\Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{0}$ a $\mathrm{d}^3 \Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{0} / \mathrm{d}T^3$,

B está relacionado com os cinco parâmetros de $\Delta_{cr,l}^{g} H_{m}^{0}$ a $\mathrm{d}^3 \Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{0} / \mathrm{d}T^3$,

A está relacionado com os seis parâmetros de $\Delta_{cr,l}^{g} G_{m}^{0}$ a $\mathrm{d}^3 \Delta_{cr,l}^{g} C_{p,m}^{0} / \mathrm{d}T^3$.

FACULDADE DE CIÊNCIAS U.P. BIBLIOTECA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

2.1.5. A equação de Rankine-Kirchhoff

A equação 2.21 constitui um caso particular de um grupo de equações representadas pela expressão 2.22, que têm tido alguma aplicação, sob formas mais ou menos extensas, frequentemente com a inclusão de parâmetros empíricos, conforme é referido por Ambrose [2].

$$\ln\left(p/p^0\right)=\sum_{n=-1}^{N} A_n T^n + B\ln T \tag{2.22}$$

A equação de Rankine-Kirchhoff, representada pela expressão 2.23, constitui outro exemplo deste tipo de equações.

$$\ln\left(p/p^0\right) = A + B/T + C\ln T \tag{2.23}$$

Esta equação, pode ser equiparada com a equação de Clarke e Glew com três parâmetros, atendendo às expressões seguintes, onde θ é uma temperatura de referência:

$$A = -\frac{\Delta^{g}_{cr,l} G^0_m(\theta)}{R\theta} + \frac{\Delta^{g}_{cr,l} H^0_m(\theta)}{R\theta} - \frac{\Delta^{g}_{cr,l} C^0_{p,m}(\theta)}{R}\left(1+\ln\theta\right) \tag{2.24}$$

$$B = -\frac{\Delta^{g}_{cr,l} H^0_m(\theta)}{R} + \frac{\Delta^{g}_{cr,l} C^0_{p,m}(\theta)}{R}\theta \tag{2.25}$$

$$C = \frac{\Delta^{g}_{cr,l} C^0_{p,m}(\theta)}{R} \tag{2.26}$$

O uso de equações do tipo das representadas pela equação 2.22, apresenta o inconveniente de um parâmetro adicional influenciar fortemente os valores dos parâmetros anteriores. Exemplificando, o uso de uma equação de quatro parâmetros, pode conduzir a valores para os três primeiros bastante diferentes dos que seriam obtidos por aplicação de uma equação de três parâmetros, o que não acontece por exemplo com a equação de Clarke e Glew, onde, como foi referido, o uso de um parâmetro adicional não altera os valores

obtidos para os parâmetros anteriores. Este facto é consequência da interdependência estabelecida entre os vários parâmetros, bem explícita nas últimas três expressões apresentadas.

Ambrose [2] refere ainda que para formas mais longas das equações geradas pela expressão 2.22, o termo de ln T pode mesmo levar a indeterminações no ajuste da equação aos valores experimentais.

O uso deste tipo de equações é assim pouco indicado perante a possibilidade de uso de outras equações como a de Clarke-Glew. Num trabalho sobre a representação de pressões de vapor de líquidos, entre o ponto triplo e o ponto crítico, também Ambrose [2] dá preferência ao uso de outro tipo de equações (ver secção 2.1.7) em detrimento das equações derivadas da expressão 2.22.

2.1.6. A equação de Cox

Růžička e Majer [5] efectuaram uma análise do desempenho de várias equações para a representação de pressões de vapor, após a qual concluíram que a equação de Cox, representada pela expressão 2.27, é a mais eficaz na representação do equilíbrio de vaporização para pressões não muito afastadas do ponto triplo, podendo também ser aplicada ao estudo do equilíbrio de sublimação.

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)=\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\cdot\exp\left(\sum_{i=0}^{n}A_i T^i\right) \tag{2.27}$$

Esta equação, onde T_0 é uma temperatura de referência escolhida arbitrariamente e p_0 representa a pressão de vapor correspondente, é normalmente usada com três parâmetros ajustáveis para intervalos de temperatura de cerca de 80 K, com a possibilidade de se acrescentarem ou suprimirem termos, conforme o intervalo experimental de temperaturas assim o justifique, de resto de forma análoga ao que acontece com algumas das equações já descritas.

Em estudos onde se pretendam caracterizar os processos de vaporização e de sublimação, é aconselhável que a escolha de T_0 recaia sobre a temperatura do ponto triplo.

No caso do valor da pressão neste ponto ser desconhecida, p_0 pode ser tratado como mais um parâmetro ajustável na equação 2.27.

Segundo Růžička et al. [9], a aplicação da equação de Cox possibilita ainda o cálculo dos parâmetros termodinâmicos $\Delta^{g}_{cr,l}H_m$ e $\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}$. Aplicando a equação com quatro parâmetros a um processo de sublimação ou de vaporização, ter-se-á que:

$$\Delta^{g}_{cr,l}H_m = R\exp(A_0+A_1T+A_2T^2+A_3T^3)\,[T_0+(T-T_0)\,(A_1T+2A_2T^2+3A_3T^3)] \qquad (2.28)$$

$$\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m} = RT\exp(A_0+A_1T+A_2T^2+A_3T^3)\,\{2A_1+4A_2T+6A_3T^2 + (T-T_0)\,[2A_2+6A_3T+(A_1+2A_2T+3A_3T^2)^2]\} \qquad (2.29)$$

2.1.7. Os polinómios de Chebyshev

Ambrose [2], apresentou em 1970, um trabalho sobre a utilização dos polinómios de Chebyshev na representação de pressões de vapor ao longo de toda a linha de vaporização, demonstrando as suas vantagens perante as equações derivadas da expressão 2.22. O autor concluiu que uma representação do tipo T log p, de acordo com o representado na expressão 2.30, apresenta alguns benefícios relativamente à representação mais simples de log p.

$$T\log p = \sum_{s=0}^{n} a_n E_n(x) \qquad (2.30)$$

Nesta expressão, $E_s(x)$ = cos[s.cos^{-1}(x)] representa o polinómio de Chebyshev de grau s, em x, onde x é uma função da temperatura, variável entre -1 e 1:

$$x = \{2T-(T_{max}+T_{min})\}/(T_{max}-T_{min}) \qquad (2.31)$$

onde T_{max} e T_{min} representam, respectivamente, as temperaturas arredondadas à unidade, imediatamente acima e imediatamente abaixo do intervalo experimental. Os primeiros polinómios de Chebyshev são dados por: $E_0(x) = 1$; $E_1(x) = x$; $E_2(x) = 2x^2-1$; $E_3(x) = 4x^3-3x$;

$E_4(x) = 8x^4-8x^2+1$, sendo possível o cálculo de um polinómio de qualquer grau uma vez conhecidos os dois polinómios anteriores, através da expressão 2.32:

$$E_{s+1}(x)-2x\,E_s(x)+E_{s-1}(x) = 0 \qquad (2.32)$$

No mesmo trabalho de Ambrose, é possível ainda encontrar outras considerações referentes à aplicação destes polinómios, nomeadamente no que concerne à escolha do número de polinómios a usar em cada situação, o que obviamente está dependente da extensão do intervalo experimental.

Estes polinómios foram aplicados por Ambrose às pressões de vapor obtidas para vários compostos, não só líquidos como também cristalinos, como é o caso do tratamento efectuado às pressões medidas para o naftaleno, onde este autor aplicou os polinómios até ao quarto grau para um intervalo experimental de temperaturas de cerca de 110 K [10].

2.1.8. Outras equações

Equações, como a de Wagner [11] e outras, embora vulgares no seio da engenharia, são também equações de carácter empírico, aplicáveis ao equilíbrio de vaporização e em especial a pressões elevadas, próximas do ponto crítico, necessitando frequentemente das coordenadas (T, p) deste ponto, pelo que não serão discutidas neste trabalho. Existem no entanto vários trabalhos onde pode ser encontrada informação acerca destas equações [11-14].

2.2. CÁLCULO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE SUBLIMAÇÃO PADRÃO À TEMPERATURA DE 298.15 K

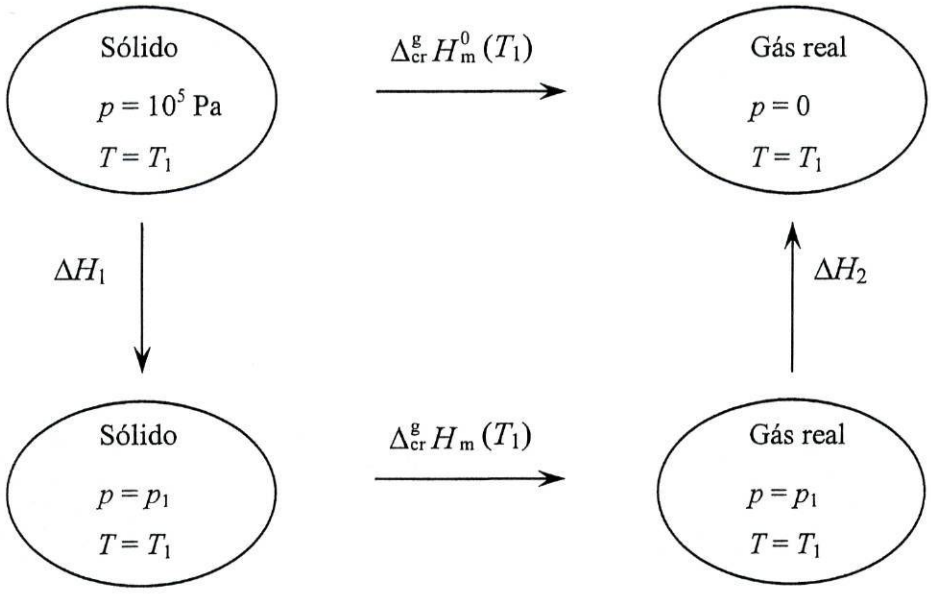
2.2.1. Cálculo de entalpias de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K

O cálculo de parâmetros termodinâmicos visa frequentemente a determinação de quantidades em condições padrão. Considere-se, por exemplo, o processo de sublimação.

A entalpia de sublimação padrão a uma temperatura T_1, $\Delta_{cr}^{g} H_m^0 (T_1)$, traduz a variação entálpica do processo isotérmico descrito por:

$$\text{cristal (estado padrão)} \longrightarrow \text{gás (estado padrão)}$$

O estado padrão de um cristal à temperatura T_1, é o estado correspondente à sua forma cristalina mais estável à temperatura referida e sob uma pressão de 10^5 Pa, salvo excepções, como por exemplo o fósforo, onde outra forma foi convencionada. Para um gás, o estado padrão à temperatura T_1 corresponde ao hipotético gás ideal a essa temperatura e a uma pressão de 10^5 Pa, estado que é entalpicamente equivalente ao estado do gás real à temperatura considerada e a pressão nula. A entalpia de sublimação padrão à temperatura T_1, $\Delta_{cr}^{g} H_m^0 (T_1)$, pode ser relacionada com a entalpia de sublimação medida para uma pressão p_1, à mesma temperatura, $\Delta_{cr}^{g} H_m (T_1)$, pelo diagrama seguinte:



Com base neste diagrama pode derivar-se a equação

$$\Delta_{cr}^{g} H_m^0 (T_1) = \Delta H_1 + \Delta_{cr}^{g} H_m (T_1) + \Delta H_2 \qquad (2.33)$$

onde as variações de entalpia ΔH_1 e ΔH_2 estão definidas, respectivamente, pelas equações 2.34 e 2.35

$$\Delta H_1 = \int_{10^5\,\mathrm{Pa}}^{p_1} \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \right] \mathrm{d}p \tag{2.34}$$

$$\Delta H_2 = \int_{p_1}^{0} \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \right] \mathrm{d}p \tag{2.35}$$

com $T = T_1$ e onde V representa o volume da fase cristalina na equação 2.34 e da fase gasosa na equação 2.35.

Para uma mole de composto, e considerando uma temperatura de 298.15 K, o integrando na equação 2.34 deverá ser da ordem dos 10^{-1} dm^3, pelo que poderá ser considerado independente da pressão [15]. ΔH_1 será tanto maior quanto mais p_1 se aproximar de zero, atingindo um máximo perto dos 10^4 $Pa.dm^3.mol^{-1}$, o que corresponde a $\Delta H_1 = 10$ $J.mol^{-1}$. Considerando uma ordem de grandeza de 10^5 $J.mol^{-1}$ para $\Delta_{cr}^{g} H_m(T_1)$ [16,17], e tendo em conta que a incerteza associada à sua medição é de aproximadamente 10^3 $J.mol^{-1}$, pode concluir-se que a parcela ΔH_1 pode ser negligenciada na equação 2.33.

Por outro lado, para a maioria dos compostos orgânicos, a uma temperatura de 298.15 K, o valor do integrando da equação 2.35 encontra-se normalmente compreendido entre 1 $dm^3.mol^{-1}$ e 10 $dm^3.mol^{-1}$ [15], podendo por aproximação ser considerado independente da pressão. Com p_1 próximo da pressão nula, ΔH_2 será muito pequeno e desprezável relativamente a ΔH_1.

Em conclusão, e de acordo com as aproximações feitas, é possível afirmar que a consideração da igualdade $\Delta_{cr}^{g} H_m(T_1) = \Delta_{cr}^{g} H_m^0(T_1)$ não introduz erros significativos.

É possível efectuar a conversão de um valor obtido para a entalpia molar de sublimação padrão relativamente a uma temperatura T_1, $\Delta_{cr}^{g} H_m^0(T_1)$, para o valor correspondente a uma temperatura T_2, $\Delta_{cr}^{g} H_m^0(T_2)$, mediante a equação 2.36, onde qualquer uma das temperaturas pode ser a temperatura de referência de 298.15 K:

$$\Delta_{cr}^{g} H_m^0(T_2) = \Delta_{cr}^{g} H_m^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{cr}^{g} C_{p,m}^0 \, \mathrm{d}T \tag{2.36}$$

No caso de a influência da temperatura sobre o termo $\Delta_{cr}^{g} C_{p,m}^0$ poder ser desprezada no intervalo de temperaturas considerado, é possível a utilização da equação 2.37.

$$\Delta_{cr}^{g} H_m^0 (T_2) = \Delta_{cr}^{g} H_m^0 (T_1) + (T_2 - T_1)\ \Delta_{cr}^{g} C_{p,m}^0 \qquad (2.37)$$

onde $\Delta_{cr}^{g} C_{p,m}^0$ é relativo a qualquer temperatura dentro do intervalo considerado.

2.2.2. Cálculo de entropias de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K

Considerando que o valor de $\Delta_{cr}^{g} C_{p,m}^0$ não varia dentro do intervalo de temperaturas considerado, a entropia molar de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K pode ser obtida por meio da equação 2.38, onde a primeira parcela, $\Delta_{cr}^{g} S_m(T_1, p_1)$, representa a entropia molar de sublimação à temperatura T_1 e a uma pressão p_1.

$$\Delta_{cr}^{g} S_m^0 (298.15\,\mathrm{K}) = \Delta_{cr}^{g} S_m(T_1, p_1) + \Delta_{cr}^{g} C_{p,m}^0 \ln\left(\frac{298.15\,\mathrm{K}}{T_1}\right) - R \ln\left(\frac{p^0}{p_1}\right) \qquad (2.38)$$

2.2.3. Cálculo de energias de Gibbs de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K

A partir dos parâmetros termodinâmicos padrão à temperatura de 298.15 K já referidos, é possível o cálculo da energia de Gibbs de sublimação padrão à mesma temperatura, $\Delta_{cr}^{g} G_m^0$, por intermédio da equação 2.39.

$$\Delta_{cr}^{g} G_m^0 (298.15\ \mathrm{K}) = \Delta_{cr}^{g} H_m^0 (298.15\ \mathrm{K}) - 298.15\, \Delta_{cr}^{g} S_m^0 (298.15\ \mathrm{K}) \qquad (2.39)$$

2.3. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS RESULTADOS DA MEDIÇÃO DE PRESSÕES DE VAPOR

2.3.1. O método do arco

Este método, de aplicação simples, permite analisar a qualidade dos resultados experimentais, quer em termos da existência de erros aleatórios quer em termos de erros sistemáticos. Desenvolvido pelo Grupo de Termodinâmica Química da Universidade de Utrecht, na Holanda, e apresentado em 1998 [18,19], este método tem vindo a ter aplicação sistemática aos resultados obtidos desde então pelo referido grupo. Num trabalho recente este método foi novamente apresentado por meio de uma nova abordagem [20].

Uma representação gráfica do tipo $\ln(p/p^0) = f\ (1/T)$, ainda que aplicada a um intervalo de temperaturas não muito alargado, apresenta uma ligeira curvatura causada pela variação de $\Delta^{g}_{cr,l}H_m$ com a temperatura, ainda que visualmente a representação tenha o aspecto de uma recta e que, mesmo analiticamente, o ajuste de uma recta ao conjunto dos pontos permita a obtenção de um óptimo coeficiente de correlação linear.

A simples adição de uma contribuição linear a $\ln(p/p^0)$, tal como é dado na expressão 2.40, leva a um aumento na sensibilidade em ambos os eixos do gráfico, permitindo evidenciar a curvatura dada pelos pontos experimentais.

$$\ln f = \ln\left(p/p^0\right) - \alpha + \beta / T \qquad (2.40)$$

Nesta expressão, α e β são escolhidos de forma a que $\ln f$ adopte valores próximos de zero em ambos os extremos do intervalo experimental de temperaturas. Os seus valores podem ser obtidos considerando apenas os pares $(\ln p, 1/T)$ nos extremos do intervalo. Para um conjunto genérico de resultados, de óptima qualidade, uma representação gráfica de $\ln f$ em função de $1/T$ adquire um aspecto em arco semelhante ao da figura 2.1, que tem origem no facto de $\Delta^{g}_{cr,l}H_m$ diminuir com o aumento da temperatura, consequência do valor negativo de $\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}$.

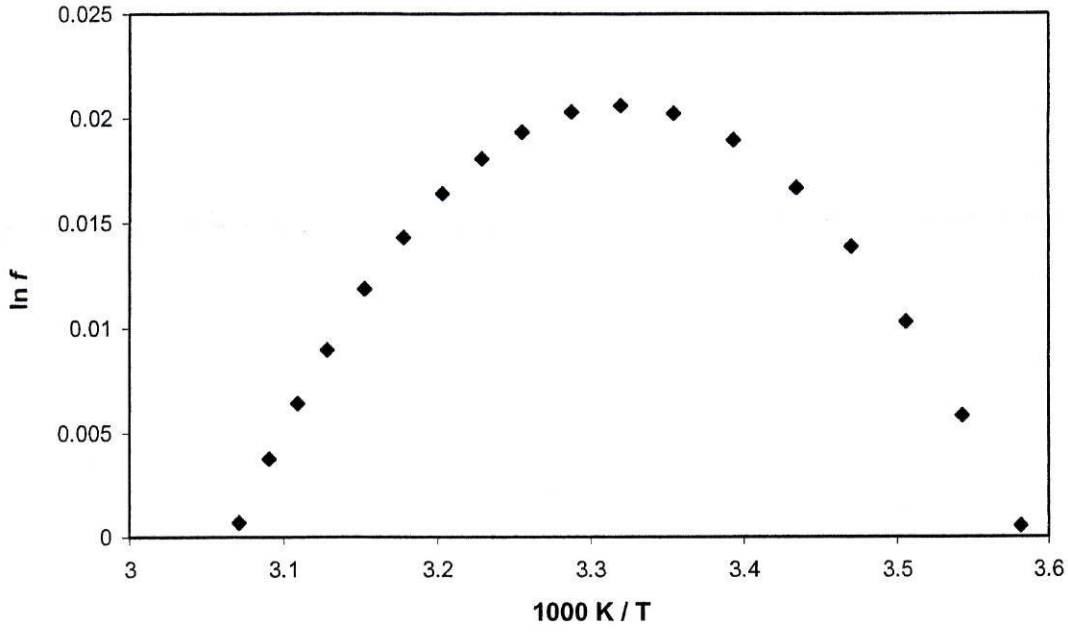


Figura 2.1 – Método do arco aplicado a um conjunto de resultados genérico, de óptima qualidade.

O declive da função $\ln f$ relaciona-se com $\Delta^{g}_{cr,l}H_m$, e no ponto máximo do arco, a entalpia de sublimação à respectiva temperatura é dada por $\beta.R$ [18]. As dimensões características do arco, dependem da forma como a entalpia varia com a temperatura e, considerando $\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}$ constante no intervalo experimental, é possível estimar este parâmetro de acordo com a equação 2.41:

$$\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m} \cong -8R(T_{max}\, b)^{-2}\, h \qquad (2.41)$$

onde T_{max} é a temperatura à qual $\ln f$ atinge o seu máximo, b representa a base do arco, ou seja, a diferença entre os inversos das temperaturas nos extremos do intervalo considerado, e h representa a altura do arco.

Da mesma forma que a aplicação da equação de Clarke-Glew com três parâmetros a intervalos experimentais da ordem de 20 K não permite, normalmente, a obtenção de valores aceitáveis de $\Delta^{g}_{cr,l}C^{0}_{p,m}$, devido à precisão dos pontos experimentais, também a aplicação do método do arco a intervalos desse tipo não conduz, geralmente, à obtenção de um gráfico com o aspecto de um arco, face aos mesmos motivos.

A análise da concordância entre os resultados obtidos por diferentes autores, por aplicação de diferentes métodos, para as pressões de vapor de um mesmo composto, é

também facilitada pela aplicação deste método, como de resto fica bem sublinhado pelo trabalho desenvolvido por van Genderen e Oonk [20]. É necessário ter em conta, no entanto, que devido ao facto desta representação se basear na aplicação de um factor logarítmico aos valores de pressão, o lado direito do arco, correspondente às pressões mais baixas, é bastante mais sensível que o lado esquerdo, sendo portanto de esperar que aí ocorra uma maior dispersão de pontos sempre que este método seja aplicado. Este facto é ilustrado na figura 2.2, onde foram considerados os valores de pressão que serviram de base à construção da figura 2.1, desta feita acompanhados de um erro de ± 0.1 Pa. Na figura podem ver-se duas curvas que traduzem os limites dados pela incerteza considerada.

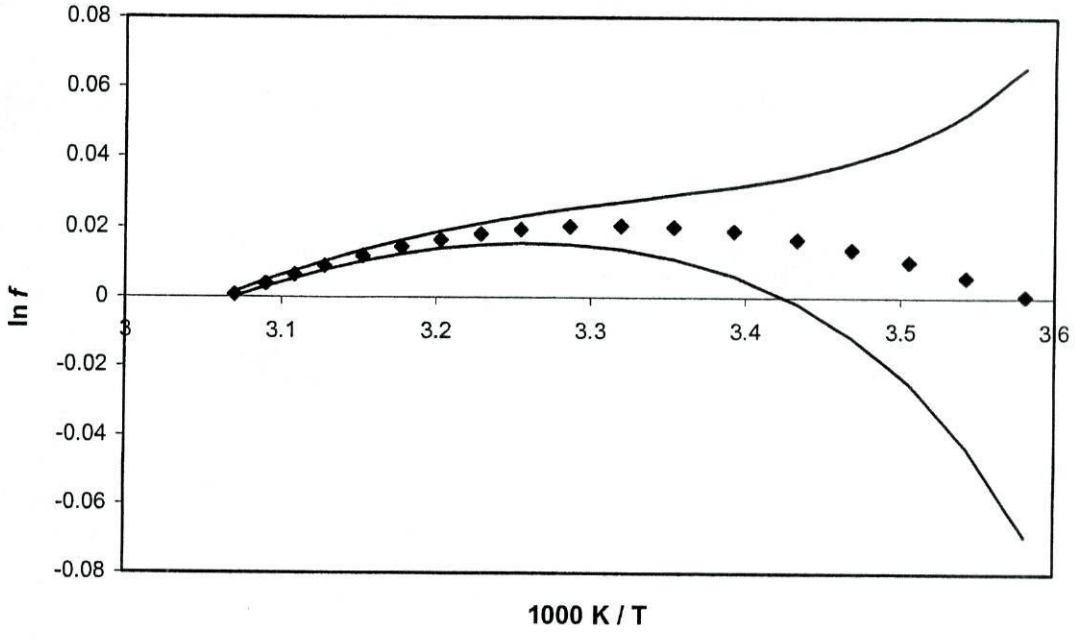


Figura 2.2 – Aplicação do método do arco a um conjunto de resultados genérico, onde as pressões se consideram acompanhadas de uma incerteza de ± 0.1 Pa.

REFERÊNCIAS

1- J. R. Partington, An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Wiley, New York, 1951.
(citado na referência 2)

2- D. Ambrose, J. F. Counsell, A. J. Davenport, J. Chem. Thermodyn. 2 (1970) 283-294.

3- C. Antoine, Compt. Rend. 107 (1888) 681.

4- V. Roháč, J. E. Musgrove, K. Růžička, V. Růžička, M. Zábranský, J. Chem. Thermodyn. 31 (1999) 971-986.

5- K. Růžička, V. Majer, AIChE J. 42 (1996) 1723-1740.

6- E. C. W. Clarke, D. N. Glew, Trans. Faraday Soc. 62 (1966) 539-547.

7- H. A. J. Oonk, P. R. van der Linde, J. Huinink, J. G. Blok, J. Chem. Thermodyn. 30 (1998) 897-907.

8- P. R. van der Linde, J. G. Blok, H. A. J. Oonk, J. Chem. Thermodyn. 30 (1998) 909-917.

9- K. Růžička, I. Mokbel, V. Majer, V. Růžička, J. Jose, M. Zábranský, Fluid Phase Equilibria 148 (1998) 107–137.

10- D. Ambrose, I. J. Lawrenson, C. H. S. Sprake, J. Chem. Thermodyn. 7 (1975) 1173-1176.

11- W. Wagner, Cryogenics, 13 (1973) 470-482. (citado na referência 13)

12- B. E. Poling, Fluid Phase Equilibria 116 (1996) 102-109.

13- D. Peng, J. Zhao, J. Chem. Thermodyn. 33 (2001) 1121-1131.

14- D. W. Scott, A. G. Osborn, J. Phys. Chem. 83 (1979) 2714-2723.

15- J. D. Cox, G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London, 1970.

16- M. J. S. Monte, Aplicação de Técnicas de Efusão à Determinação de Entalpias de Sublimação, Dissertação de doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal 1990.

17- J. S. Chickos, Heats of Sublimation, in: J. F. Liebman, A. Greenberg editors, Molecular Structure and Energetics, Vol. 2, VCH Publishers, New York, 1987.

18- H. A. J. Oonk, P. R. van der Linde, J. Huinink, J. G. Blok, J. Chem. Thermodyn. 30 (1998) 897-907.

19- P. R. van der Linde, J. G. Blok, H. A. J. Oonk, J. Chem. Thermodyn. 30 (1998) 909-917.

20- A. C. G. van Genderen, H. A. J. Oonk, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 213 (2003) 107-115.

CAPÍTULO 3

MONTAGEM E TESTE DE UM APARELHO PARA MEDIÇÃO DE PRESSÕES DE VAPOR UTILIZANDO UM MANÓMETRO DE CAPACITÂNCIA

3.1. INTRODUÇÃO

No grupo de investigação em termoquímica do CIQ-UP, existem dois aparelhos para a medição de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen, por diferença de massa [1,2], e um aparelho de efusão equipado com um oscilador de quartzo [3] que, embora não permita a determinação de pressões de vapor, possibilita o conhecimento da variação desta propriedade com a temperatura. O método de efusão de Knudsen é apenas aplicável à medição de pressões de vapor inferiores a 1 Pa, e unicamente ao estudo de substâncias puras, sendo que a pressão calculada é dependente da massa molar do vapor (ver Capítulo 5). Por questões práticas, a aplicação do método restringe-se normalmente a sólidos.

O método estático baseado no manómetro de capacitância permite o estudo de pressões de vapor de sólidos e de líquidos, de substâncias puras e de misturas, medindo directamente a pressão do gás em equilíbrio com a fase condensada. Estes manómetros são aplicáveis à medição de pressões superiores a 1 Pa, com um limite superior variável com o modelo, de entre os vários comercialmente disponíveis, normalmente situado entre 100 Pa e 10^5 Pa.

Os intervalos de aplicação dos dois métodos, em termos de pressão, são assim complementares, permitindo não só verificar a coerência dos resultados obtidos através dos dois métodos, para valores de pressão próximos de 1 Pa, como também detectar problemas que possam surgir com um dos aparelhos. Dada a dependência entre a pressão calculada pelo método de efusão de Knudsen e a massa molar do vapor, é ainda possível conjugar os dois métodos na tentativa de detectar e avaliar a ocorrência de processos de associação ou dissociação de moléculas em fase gasosa, como posteriormente será exemplificado no Capítulo 5.

3.1.1. Princípio de funcionamento do manómetro de capacitância

Os primeiros manómetros de diafragma, possuíam grandes volumes internos e usavam frequentemente materiais lubrificantes com pressões de vapor significativas, além

de que a deflexão do diafragma, transmitida a um ponteiro de deflexão angular, não podia ser medida com a precisão necessária à obtenção de valores fiáveis.

O manómetro de capacitância é actualmente o tipo de manómetro de diafragma mais utilizado, tendo por base a deflexão de uma membrana por acção da pressão. Em 1951, Alpert, Matland e McCoubrey [4], apresentaram o primeiro manómetro de capacitância, de tipo diferencial, que usaram como detector de zero para a diferença entre uma pressão desconhecida, a medir, e uma pressão de referência regulável e conhecida com o auxílio de um manómetro de tubo em U. A figura 3.1 é uma representação esquemática de um dos primeiros manómetros de capacitância, onde a deflexão do diafragma provoca um desequilíbrio na capacitância entre este e os eléctrodos fixos.

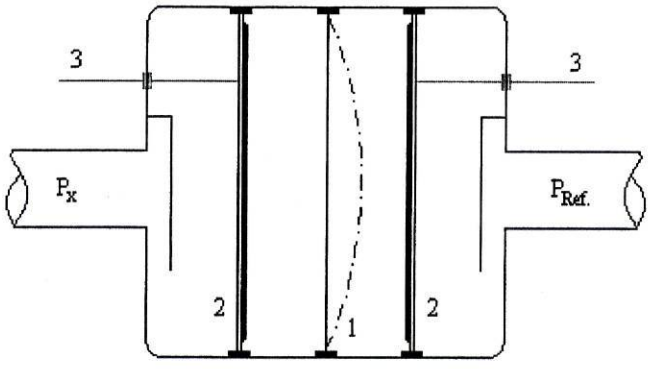


Figura 3.1 – Representação esquemática de um dos primeiros manómetros de capacitância. P_X – pressão da amostra; P_{Ref} – pressão de referência; 1 – diafragma; 2 – eléctrodos fixos; 3 – ligações à parte electrónica.

O manómetro aqui representado é do tipo diferencial, à semelhança do usado por Alpert e pelos seus colaboradores, e permite medir a diferença de pressão entre os dois lados do diafragma. Estes manómetros podem ser usados em medições absolutas, com o lado de referência evacuado a uma pressão desprezável relativamente à pressão a medir, ou de forma diferencial aplicando no lado de referência uma pressão conhecida de um gás inerte, permitindo desta forma expandir o intervalo de aplicabilidade do manómetro.

Os manómetros do tipo representado na figura 3.1, apresentavam no entanto vários problemas que se prendiam fundamentalmente com o facto de um dos eléctrodos fixos se encontrar no seio do gás cuja pressão se pretendia determinar. Em consequência, a pressão medida era dependente da constante dieléctrica do gás, e a existência de componentes em porcelana no suporte dos eléctrodos em contacto com o vapor, ocasionava graves problemas de limpeza devido à ocorrência de fenómenos de absorção.

Estas questões foram ultrapassadas com a criação de manómetros onde os dois eléctrodos fixos se encontram no lado de referência, conforme apresentado na figura 3.2, onde um dos eléctrodos, circular, se encontra alinhado com o centro do diafragma e o outro, com a forma de um anel, é colocado à volta do primeiro.

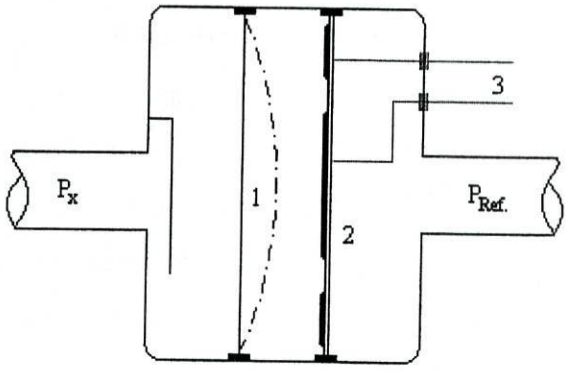


Figura 3.2 – Representação esquemática de um manómetro de capacitância com ambos os eléctrodos no lado de referência. P_X – pressão da amostra; P_{Ref} – pressão de referência; 1 – diafragma; 2 – eléctrodos fixos; 3 – ligações à parte electrónica.

Existem outros manómetros, do tipo absoluto, onde a câmara de referência, evacuada até ultra alto vácuo, se encontra selada. A qualidade do vácuo é assegurada ao longo do tempo de vida do manómetro, pela activação no interior da câmara de referência, de um "getter" (substância cuja função é remover qualquer gás residual da câmara, por adsorção ou por absorção, conforme o manómetro deva ser utilizado a baixas ou a altas temperaturas, respectivamente).

Apesar dos manómetros de capacitância modernos integrarem avançados sistemas electrónicos, um baixo nível de ruído electrónico é um factor de grande importância para uma boa resolução e uma elevada sensibilidade. Também a estabilidade mecânica e térmica do sensor são primordiais para a exactidão e estabilidade das medições. A deflexão do diafragma em resposta à diferença de pressão nas duas câmaras, pode chegar a ser da ordem de nanómetros, pelo que qualquer vibração transmitida ao manómetro pode ter consequências nas medições de pressão. Da mesma forma, a expansão térmica de qualquer dos componentes do sensor pode levar a variações no zero e na calibração do sensor, dando origem a erros que podem ser consideráveis. O primeiro problema é normalmente resolvido pela utilização de tubagens flexíveis na ligação entre o sensor e os componentes que produzem a vibração, ao passo que a segunda questão pode ser resolvida com a

manutenção do sensor a uma temperatura constante, ou com a utilização de sensores equipados com sistemas electrónicos de compensação de temperatura.

Por forma a evitar fenómenos de condensação, a temperatura do sensor deverá ser sempre superior à temperatura da amostra, e em determinações de pressões de vapor a temperaturas próximas da temperatura ambiente, usuais em química ambiental por exemplo, é comum o emprego de sensores com temperatura controlada a 45 °C. Quando o objectivo é a medição de pressões de vapor em intervalos de temperatura mais amplos e a temperaturas mais elevadas, torna-se necessário o uso de sensores com temperaturas de operação igualmente mais elevadas, existindo já no mercado sensores com controlo próprio de temperatura até 200 °C. Embora o risco de acumulação de impurezas no interior seja menor, o uso de manómetros a temperaturas tão elevadas leva a uma degradação do limite de sensibilidade e de estabilidade do sensor, e aumenta a possibilidade de decomposição do vapor de alguns compostos, bem como os desvios na pressão medida, devidos à ocorrência de fenómenos de transpiração térmica, que constituem um dos maiores problemas na utilização deste tipo de manómetros.

3.1.2. Transpiração térmica

Considerando duas câmaras a temperaturas diferentes, T_1 e T_2, interligadas por meio de um tubo de diâmetro d, a relação entre as pressões nas duas câmaras, p_1 e p_2, depende da relação entre o livre percurso médio das moléculas do gás, λ, e o diâmetro do tubo, d. A teoria cinética dos gases prevê que para pressões mais elevadas, em condições de fluxo viscoso, em que λ é muito inferior a d, as pressões em ambas as câmaras são iguais, e que, em condições de fluxo molecular, onde o livre percurso médio das moléculas é superior ao diâmetro do tubo, a razão entre as duas pressões tende para o valor dado pela relação 3.1.

$$\frac{p_2}{p_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \tag{3.1}$$

Em situações intermédias, a razão entre as duas pressões está entre a unidade e o valor dado pela expressão 3.1.

Segundo O'Hanlon [5], foi Neumann quem em 1872 [6] fez a descoberta do efeito de transpiração térmica, que veio posteriormente a ser estudado por outros investigadores como Maxwell [7] e Knudsen [8]. Foi contudo Bromberg [9], que cerca de um século mais tarde, observou que um manómetro de capacitância cuja resposta é linear com a pressão quando opera à temperatura ambiente, perde a sua linearidade a pressões mais reduzidas quando o sensor é mantido a uma temperatura elevada, tendo associado este facto ao fenómeno da transpiração térmica. Este efeito condiciona a medição de pressões de vapor quando se usa um sensor cuja temperatura é significativamente superior à temperatura da amostra, dando origem a erros por excesso nas medições, que serão tanto maiores quanto maior for a diferença entre as duas temperaturas e menor for a pressão de vapor a medir, sendo em geral desprezável para pressões superiores a 10 Pa.

Nas últimas décadas têm sido desenvolvidos vários estudos teóricos com o objectivo de estabelecer modelos que permitam quantificar o efeito da transpiração térmica em diversos intervalos de temperatura e de pressão. Em 1972, Annis [10] efectuou uma revisão crítica de diversos modelos desenvolvidos até à data, concluindo que a aproximação proposta por Loyalka [11,12] era a que melhor se adaptava aos resultados experimentais. A avaliação dos efeitos de transpiração térmica com base nestes modelos teóricos envolve, no entanto, a resolução de complexas equações integrais.

Várias equações de carácter empírico, têm também vindo a ser desenvolvidas e aperfeiçoadas. Entre as mais importantes encontramos a equação apresentada por Liang [13,14]:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\alpha \Phi^2 X^2 + \beta \Phi X + \sqrt{T_2/T_1}}{\alpha \Phi^2 X^2 + \beta \Phi X + 1} \tag{3.2}$$

onde

$$X = p_2 \times d \tag{3.3}$$

e α e β são parâmetros que foram determinados experimentalmente por Liang:

$$(\alpha / \mathrm{Pa^{-2}.m^{-2}}) = 4.48 \times 10^{-2} \tag{3.4}$$

$$(\beta / \mathrm{Pa^{-1}.m^{-1}}) = 1.024 \times \left(1 - \sqrt{T_2/T_1}\right) \tag{3.5}$$

Ainda na equação 3.2, Φ é denominado o factor de deslocamento da pressão, variável com a natureza do gás, assumindo um valor relativo de 1.00 para o hélio. Após o estudo de vários gases, Liang concluiu ser possível derivar o factor de deslocamento da pressão para qualquer gás através da expressão 3.6, também de carácter empírico:

$$0.27 \log \Phi = \log D + 9.59 \tag{3.6}$$

onde D representa o diâmetro molecular do gás, em metros.

A importância do trabalho de Liang advém sobretudo do facto de ter servido de base a muitos outros autores que, ao longo do tempo, foram efectuando algumas alterações, aperfeiçoando o modelo apresentado por este investigador. Trabalhos como os de Bennett e Tompkins [15], Rosenberg e Martel Jr. [16], ou Edmonds e Hobson [17], permitiram não só aperfeiçoar o cálculo dos valores de α e β, como levaram também a uma melhoria na estimativa dos valores de Φ através do estudo experimental da transpiração térmica para gases para os quais este efeito não tinha sido ainda determinado experimentalmente, nomeadamente para gases com moléculas de maior dimensão.

No entanto, todos estes trabalhos foram desenvolvidos com base em resultados experimentais obtidos a baixas temperaturas, que chegavam a ser de 77 K para a câmara à temperatura mais baixa. Takaishi e Sensui [18], realizaram uma série de ensaios para a medição do efeito de transpiração térmica utilizando uma câmara à temperatura de 298 K e outra à temperatura de 473 K ou de 673 K. Com base nos resultados deste estudo, estes investigadores apresentaram uma nova fórmula para o cálculo da transpiração térmica, também baseada na equação de Liang,

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{A X^2 + BX + C\sqrt{X} + \sqrt{T_2/T_1}}{A X^2 + BX + C\sqrt{X} + 1} \tag{3.7}$$

onde X mantém o significado da equação 3.3, e onde:

$$A = A^* (T^*)^{-2} \tag{3.8}$$

$$B = B^* (T^*)^{-1} \tag{3.9}$$

$$C = C^* (T^*)^{-0.5} \tag{3.10}$$

$$T^* = \frac{T_1 + T_2}{2} \tag{3.11}$$

Takaishi e Sensui aplicaram a expressão 3.7 aos resultados por eles obtidos, bem como a resultados existentes na literatura, por forma a optimizar, para cada gás, os valores dos parâmetros A^*, B^* e C^*, que tomaram como variáveis no ajuste da equação aos valores experimentais. O resultado deste processo permitiu correlacionar os valores encontrados para estas constantes com o diâmetro molecular dos gases em questão, levando à obtenção das seguintes equações empíricas, que possibilitam o cálculo de A^*, B^* e C^* para diferentes gases:

$$(A^* / \mathrm{K}^2.\mathrm{Pa}^{-2}.\mathrm{m}^{-2}) = 2.49 \times 10^2 \exp(1.17 \times 10^{10} \times D) \tag{3.12}$$

$$(B^* / \mathrm{K}.\mathrm{Pa}^{-1}.\mathrm{m}^{-1}) = 0.747 \ \exp(1.40 \times 10^{10} \times D) \tag{3.13}$$

$$(C^* / \mathrm{K}^{0.5}.\mathrm{Pa}^{-0.5}.\mathrm{m}^{-0.5}) = (4.02 \times 10^{-9} / D) - 5.11 \tag{3.14}$$

Quase duas décadas depois do trabalho realizado por Takaishi e Sensui, Yasumoto [19] repetiu as medições efectuadas por estes investigadores, e alargou o estudo a outros compostos de maiores dimensões, tendo calculado valores para os parâmetros A^*, B^* e C^*, que comparou, para os compostos em comum, com os valores encontrados por Takaishi e Sensui. De uma forma geral, os valores encontrados para A^* são concordantes, o mesmo não sucedendo com os encontrados para as outras duas constantes. Yasumoto apresentou uma forma alternativa para o cálculo de A^* e de C^*, considerando B^* como sendo independente do diâmetro molecular.

Šetina [20] derivou recentemente, a partir da equação de Takaishi e Sensui, uma nova fórmula que interpretou como sendo universal, mas cujos parâmetros dependem igualmente das características do gás, pelo que acaba por não trazer grandes vantagens sobre as equações anteriores.

A equação de Takaishi e Sensui continua, até aos dias de hoje, como uma das mais importantes referências na avaliação do efeito de transpiração térmica. Poulter [21] comparou esta equação com a apresentada por Liang, e com outras equações daí derivadas,

tendo concluído que a equação 3.7 originava valores que se encontravam em maior conformidade com os resultados experimentais. A igual conclusão chegaram York et al. [22] que recentemente compararam também a equação de Takaishi e Sensui com a equação de Liang. Com base num trabalho de cariz teórico, Nishizawa e Hirata [23] derivaram recentemente resultados relativos ao fenómeno da transpiração térmica, que também se encontram de acordo com os resultados originados pela equação 3.7.

A aplicação da equação de Takaishi e Sensui para a correcção de pressões de vapor está dependente do conhecimento do diâmetro molecular do gás, D, ou do valor da viscosidade, dado que estes dois parâmetros podem ser relacionados pela expressão seguinte, derivada da teoria cinética dos gases:

$$\eta = \frac{5}{16 D^2}\sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \tag{3.15}$$

onde η representa a viscosidade dinâmica do gás, m é a massa da molécula, k representa a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Apesar de autores como Poulter [21] ou Poledníček [24] referirem uma abundância na literatura de valores de diâmetros moleculares para diferentes gases, na realidade os valores relativos a compostos orgânicos são escassos.

Trabalhos como o de Marcus [25], sublinham as dificuldades inerentes à obtenção de valores consistentes para os diâmetros moleculares. Este autor faz referência a vários modelos para o cálculo desta propriedade, salientando as diferenças entre resultados obtidos por cada um dos métodos. Importa destacar que, no caso das correcções para a transpiração térmica, o interesse recai sobre o chamado diâmetro de colisão, definido para moléculas no estado gasoso, em que não se verifiquem quaisquer interacções entre as moléculas (estado de gás ideal). Esta consideração possibilita o uso de "software" específico mais simples, que pode conduzir a valores razoáveis. Note-se, no entanto, que algumas aproximações frequentes, como o facto de se considerar a molécula como uma esfera, podem limitar bastante a consistência dos resultados.

Para o cálculo de diâmetros moleculares a partir de valores de viscosidade, através da equação 3.15, é frequente haver a necessidade de se efectuar também uma estimativa desta propriedade. Para tal, podem ser encontrados na literatura vários métodos, como o de Chung [26,27], também descrito por Reid et al. [28], e já usado por Poledníček [24] no

cálculo de diâmetros moleculares com vista a corrigir efeitos de transpiração térmica. Autores como Monnery et al. [29], ou Elsharkawy [30] têm também desenvolvido novos métodos. É no entanto frequente que os métodos à disposição sejam bastante complexos, e tenham por base de cálculo outras propriedades físicas cujos valores nem sempre são conhecidos, como as coordenadas do ponto crítico, valores de densidade ou de condutividade térmica, ou ainda o valor do segundo coeficiente virial.

3.2. DESCRIÇÃO DE ALGUMAS INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS

São apresentados de seguida, de forma resumida, algumas instalações destinadas à medição de pressões de vapor pela utilização de um manómetro de capacitância. Os aparelhos que em seguida se descrevem foram construídos na última década, com excepção de dois, mais antigos, que pela qualidade dos resultados que originaram (que frequentemente servem ainda de referência ou como termo de comparação), merecem ser aqui descritos, ainda que alguns dos seus componentes possam já ter sido substituídos por soluções tecnologicamente mais avançadas.

National Physical Laboratory, Reino Unido, 1975
(Ambrose et al.)

Não foi encontrada na literatura uma referência com a descrição detalhada deste aparelho, tendo contudo, sido publicada uma descrição sumária, conjuntamente com os resultados obtidos para o naftaleno [31]. Trata-se de uma instalação com quase 30 anos, construída numa época onde não estavam ainda disponíveis muitas das modernas soluções tecnológicas ao nível da instrumentação e controlo.

Ambrose optou por um manómetro MKS Baratron 170M, fabricado pela MKS Instruments, USA, apropriado para medições até cerca de 1300 Pa, a uma temperatura controlada de (373 ± 0.01) K. As pressões eram lidas directamente num voltímetro digital e a amostra, contida num balão de 50 cm^3, era imersa num banho de água com a temperatura controlada com uma precisão de ±0.03 K. Correcções para o efeito da transpiração térmica eram normalmente aplicadas a pressões inferiores 10 Pa.

Universidade Estatal de Utrecht, Holanda, 1981

(C. de Kruif et al.)

C. de Kruif et al. [33] apresentaram na literatura, uma instalação aqui representada esquematicamente na figura 3.3, que utiliza dois manómetros MKS Baratron 94AH, um para pressões até 133 Pa e outro para medições até 133 kPa, ambos inseridos numa câmara de temperatura controlada com uma precisão de 0.1 K.

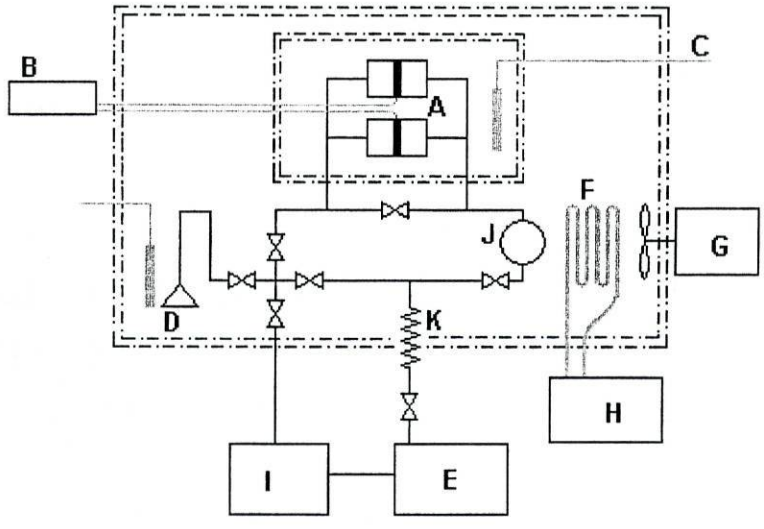


Figura 3.3 – Representação esquemática da instalação construída por de Kruif et al. A – manómetros de capacitância MKS Baratron 94 AH; B – voltímetro digital de 6½ dígitos; C – controlo de temperatura da câmara contendo os sensores; D – célula com a amostra e termómetro de resistência de platina Pt100; E – bomba difusora; F – tubos de circulação de fluído termostático; G – motor com ventoinha para convecção forçada; H – banho recirculador equipado com um controlador de temperatura Tronac; I – regulador de pressão para calibração dos sensores; J – volume tampão utilizado nas calibrações; K – tubo flexível "bellows".

Este aparelho foi construído com tubos em aço inoxidável com 4 mm de diâmetro interno, à excepção do compartimento da amostra que é em vidro. Nesta instalação foram utilizadas ligações Cajon, e válvulas electropneumáticas Nupro SS4H. Todo o sistema de tubagens, bem como a célula da amostra e a câmara com os sensores, estão dentro de uma estufa de ar estanque, e termostatizada com auxilio de convecção forçada. Para temperaturas superiores a 320 K é utilizado ar pressurizado. O aparelho foi concebido para efectuar medições entre 250 K e 390 K, sendo que, de uma forma geral, é necessário efectuar correcções de transpiração térmica para pressões inferiores a 10 Pa.

O pequeno diâmetro interno das tubagens desta instalação reduz o volume no qual se estabelece a pressão de equilíbrio, mas contribui para um aumento do efeito da transpiração térmica. Neste caso em particular, em que se pretende a medição de pressões elevadas, um volume de equilíbrio reduzido, permite utilizar uma menor quantidade de composto nas medições.

Centro Universitário Paris-Norte, França, 1993

(Tobaly e Lanchec)

Tobaly e Lanchec [34] desenvolveram a instalação representada na figura 3.4. Este aparelho tem como base de funcionamento a utilização de um manómetro de diafragma, cuja marca e modelo não são referidos, como detector de zero, sendo a pressão de referência medida por meio de dois manómetros de capacitância MKS. A amostra e o manómetro principal encontram-se dentro de uma estufa, cuja temperatura é controlada com uma precisão de 0.1 K.

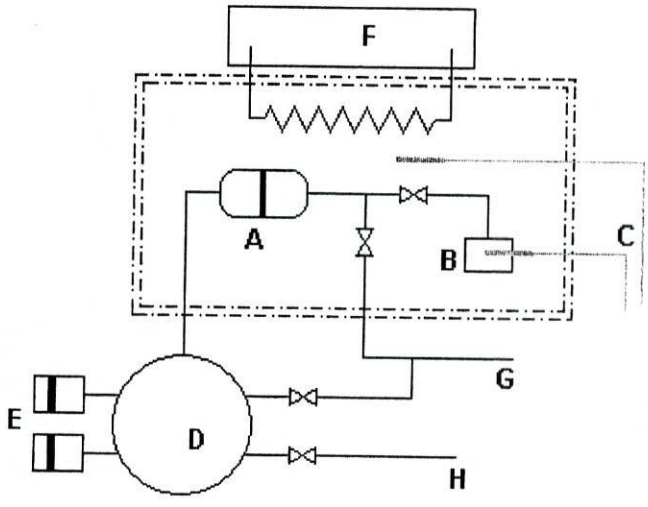


Figura 3.4 – Representação esquemática da instalação construída por Tobaly e Lanchec. A – manómetro de diafragma; B – célula para a amostra; C – termopares; D – reservatório do gás de referência; E – manómetros de capacitância MKS; F – controlador de temperatura; G – ligação às bombas de vácuo; H – entrada de ar ou de azoto.

Nos ensaios realizados por estes autores, no estudo das pressões de vapor de alguns compostos organometálicos, verificou-se a ocorrência de um aumento constante de pressão de cerca de 0.4 $Pa.min^{-1}$ para uma medição de pressão na ordem de 50 Pa, sendo esse aumento mais reduzido para uma medição de pressão próxima de 20 Pa.

Universidade Claude Bernard, Lyon, França, 1995

(Jose et al.)

Jose et al. [35] publicaram, em 1995, valores de pressões de vapor relativos a quinze compostos, que determinaram através de um aparelho estático equipado com um manómetro de capacitância. A instalação utilizada, esquematizada na figura 3.5, é semelhante a uma outra descrita em 1993 [36], e constitui uma evolução da versão inicial descrita por Sasse, Jose e Merlin [37], que ao longo do tempo veio progressivamente a ser melhorada.

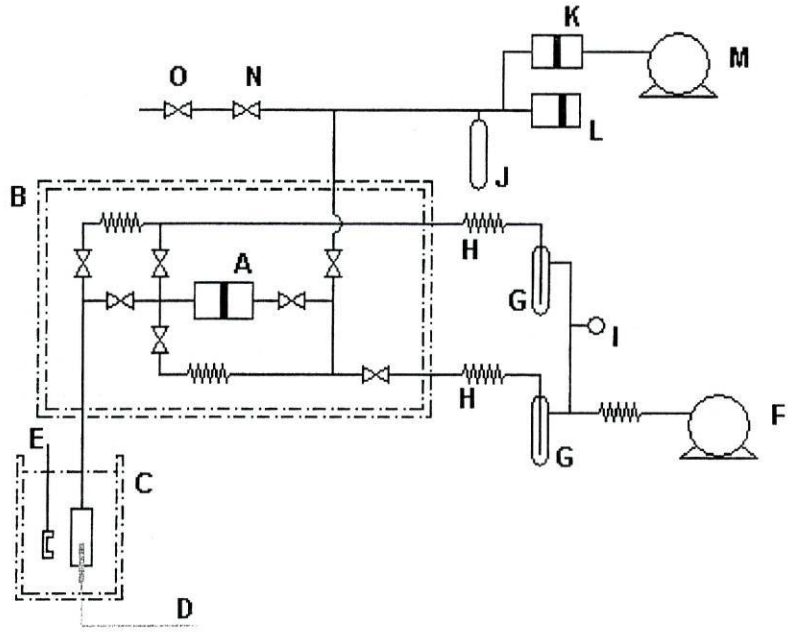


Figura 3.5 – Representação esquemática da instalação construída por Jose et al. A – manómetro de capacitância diferencial Datametrix Barocel; B – estufa termostatizada; C – banho termostático contendo a célula com a amostra; D – termopar; E – agitador; F – sistema de vácuo com bomba difusora; G – "trap" de azoto líquido em vidro; H – "bellows" com transição metal-vidro; I – manómetro para monitorização da pressão residual; J – reservatório de ar; K – manómetro Rosemount de tipo diferencial; L – manómetro Rosemount de tipo absoluto; M – bomba rotativa; N – válvula de isolamento; O – válvula micrométrica.

Utilizando tubos de aço inoxidável de meia polegada (12.7 mm), unidos por meio de ligações do tipo ConFlat (ver figura 3.13), este aparelho está equipado com um manómetro de capacitância Datametrix Barocel aplicável a diferenças de pressão inferiores a cerca de 1300 Pa, que se encontra dentro de uma estufa de temperatura controlada, que pode ser seleccionada entre 303 K e 463 K.

A amostra, colocada no interior de uma célula, é mergulhada num banho termostático cuja temperatura pode ser controlada entre 203 K e 463 K com uma precisão de 0.02 K. A ligação entre a célula e a linha de pressão é efectuada através de uma ligação Swagelok/Cajon VCR.

Instituto de Tecnologia Química, Praga, República Checa, 2001

(Růžička et al.)

A instalação apresentada na figura 3.6, foi já utilizada pelo autor do presente trabalho na medição de pressões de vapor de alguns compostos orgânicos [38], e constitui uma evolução, embora com profundas alterações, de um primeiro aparelho, desenvolvido com base no esquematizado na figura 3.5, cuja descrição foi feita detalhadamente por Poledníček [24] e por Růžička et al. [39].

Equipado com um manómetro de capacitância da MKS de tipo diferencial, capaz de medir diferenças de pressão até cerca de 1300 Pa, este aparelho foi concebido de forma a possibilitar a criação de uma pressão conhecida no lado de referência, permitindo que a aplicabilidade da instalação, em termos de pressão a medir, seja alargada até 10^5 Pa. O sensor de pressão, com possibilidade de operar a uma temperatura compreendida entre 288 K e 573 K, encontra-se no interior de uma estufa termostatizada, cuja temperatura pode ser seleccionada entre 313 K e 573 K e é monitorizada por intermédio de um termómetro de resistência de platina Pt100.

O sistema de tubagem em aço inoxidável possui um diâmetro interno de 6 mm, e uma superfície interior polida electroquimicamente para evitar fenómenos de adsorção. As ligações entre os segmentos de tubagem e as válvulas são do tipo Swagelok/Cajon VCR, onde são usados "gaskets" de cobre recobertos a prata.

A célula para a amostra, também em aço inoxidável, possui na base uma cavidade com 4 mm de diâmetro para alojar um termómetro de resistência de platina Pt100, e enrosca no topo, a um tubo que tem à sua volta uma espiral de cobre para ser usado como condensador, em processos de desgaseificação e de eliminação de impurezas voláteis. A termostatização da célula é feita utilizando um forno cromatográfico adaptado para o efeito, e na monitorização da temperatura da célula é usado um termómetro de resistência de platina Pt100 calibrado.

Um manómetro diferencial Fisher-Rosemount mede a pressão imposta à câmara de referência, para medições de pressões de vapor superiores a cerca de 1300 Pa.

À semelhança da instalação anterior, a célula contendo a amostra encontra-se fora da estufa, tornando possível trocar a célula ou o composto sem perturbar o equilíbrio térmico na estufa.

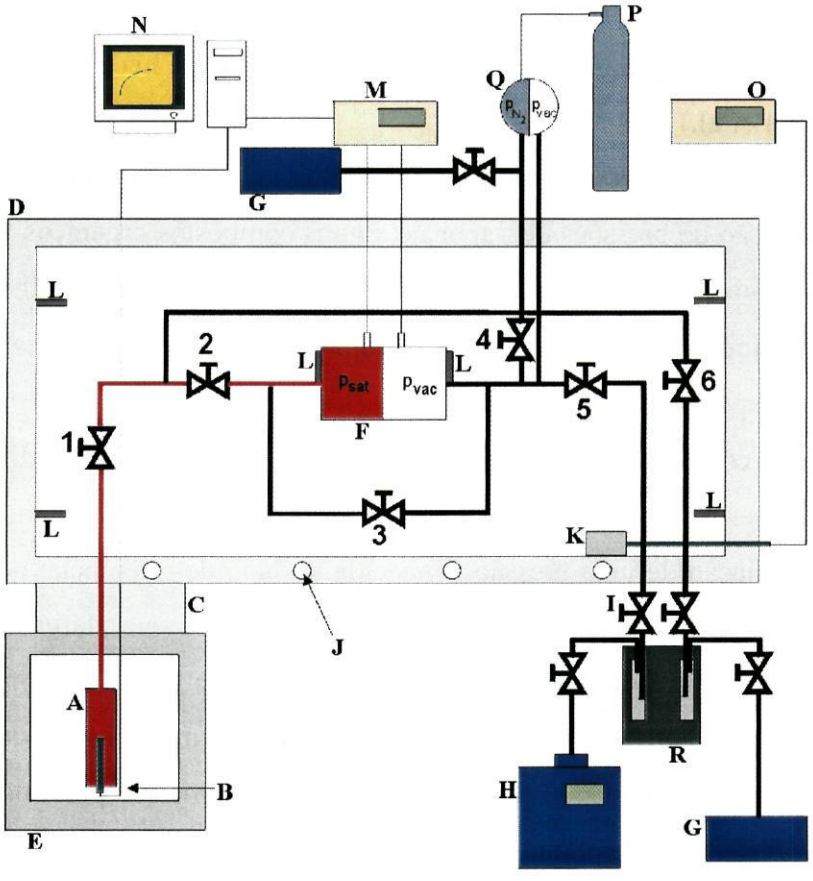


Figura 3.6 – Representação esquemática da instalação desenvolvida por Růžička et al. A – célula contendo a amostra; B – termómetro de resistência de platina Pt100 Omega RTD-860; C – zona de temperatura intermédia; D – caixa termostatizada; E – forno cromatográfico Chrom 5; F – manómetro de capacitância do tipo diferencial MKS Baratron 616A11TRC-SP; G – bomba rotativa Edwards RV3; H – sistema com bomba turbomolecular Pfeiffer Vaccum TSH071; I – válvulas Nupro SS-4BKT-V51; J – cartuchos de aquecimento; K – termómetro de resistência de platina Pt100 ZPA Ekoreg; L – termopares; M – monitor de sinal MKS 670A; N – computador para aquisição de dados; O – controlador de temperatura Ascon MS; P – reservatório de azoto; Q – manómetro Fisher-Rosemount 3051CD; R – "trap"; 1 a 6 – Válvulas Nupro SS-4BG-V51.

3.3. A NOVA INSTALAÇÃO

A instalação experimental desenvolvida, tem por objectivo a medição de pressões de vapor superiores a 1 Pa, num intervalo complementar ao intervalo de aplicabilidade do método de efusão de Knudsen. Entre os métodos mais fiáveis dentro do intervalo de pressões pretendido, onde podemos incluir também o método de saturação de gás, o método estático com manómetro de diafragma mostra-se como o mais vantajoso, quer em termos de rapidez no estudo de compostos, quer em factores como a simplicidade no desenvolvimento do próprio aparelho.

Uma imagem geral da instalação desenvolvida é apresentada na figura 3.7, onde é possível observar uma estrutura especialmente concebida para suportar e conter toda a instalação.

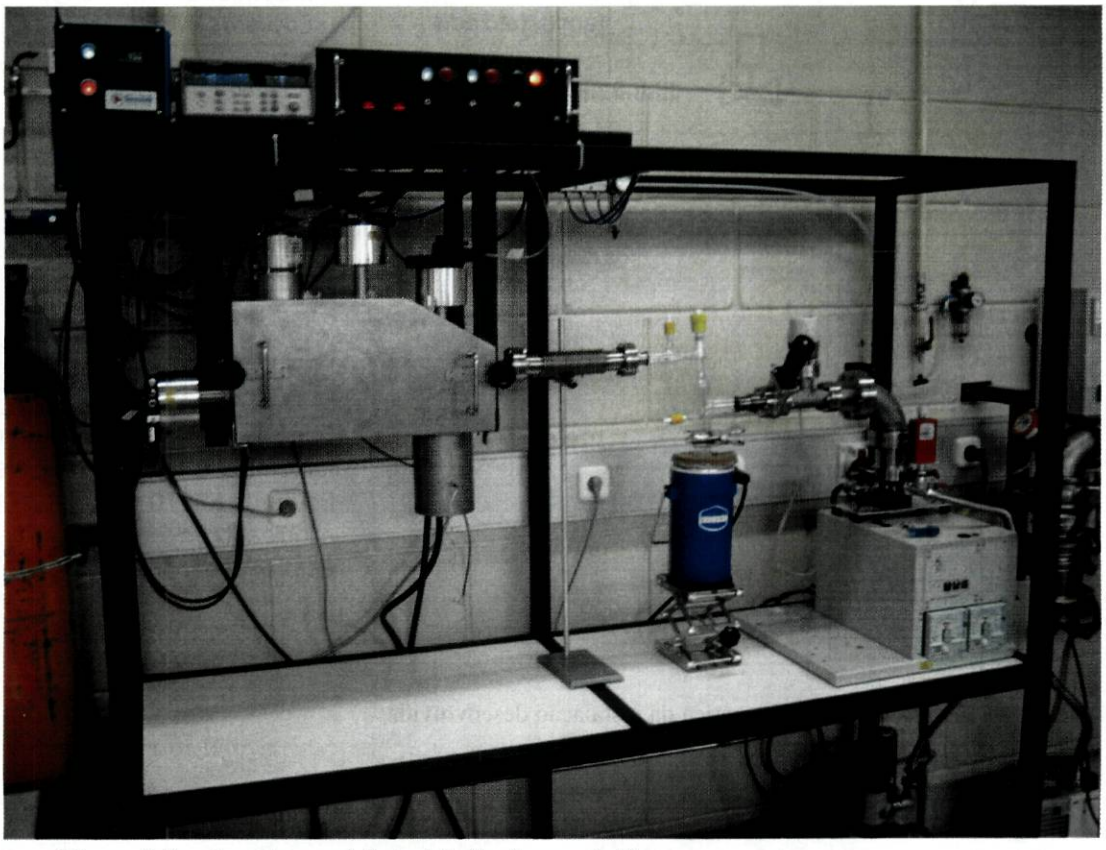


Figura 3.7 – Aspecto geral da instalação desenvolvida.

Esquematizada na figura 3.8, a instalação será descrita em seguida, considerando cinco partes fundamentais: o manómetro de capacitância; a linha de pressão, constituída

por um conjunto de tubos e válvulas que fazem a ligação entre a amostra e o manómetro; o sistema da célula para a amostra e o banho termostático; o sistema de vácuo; e os sistemas auxiliares.

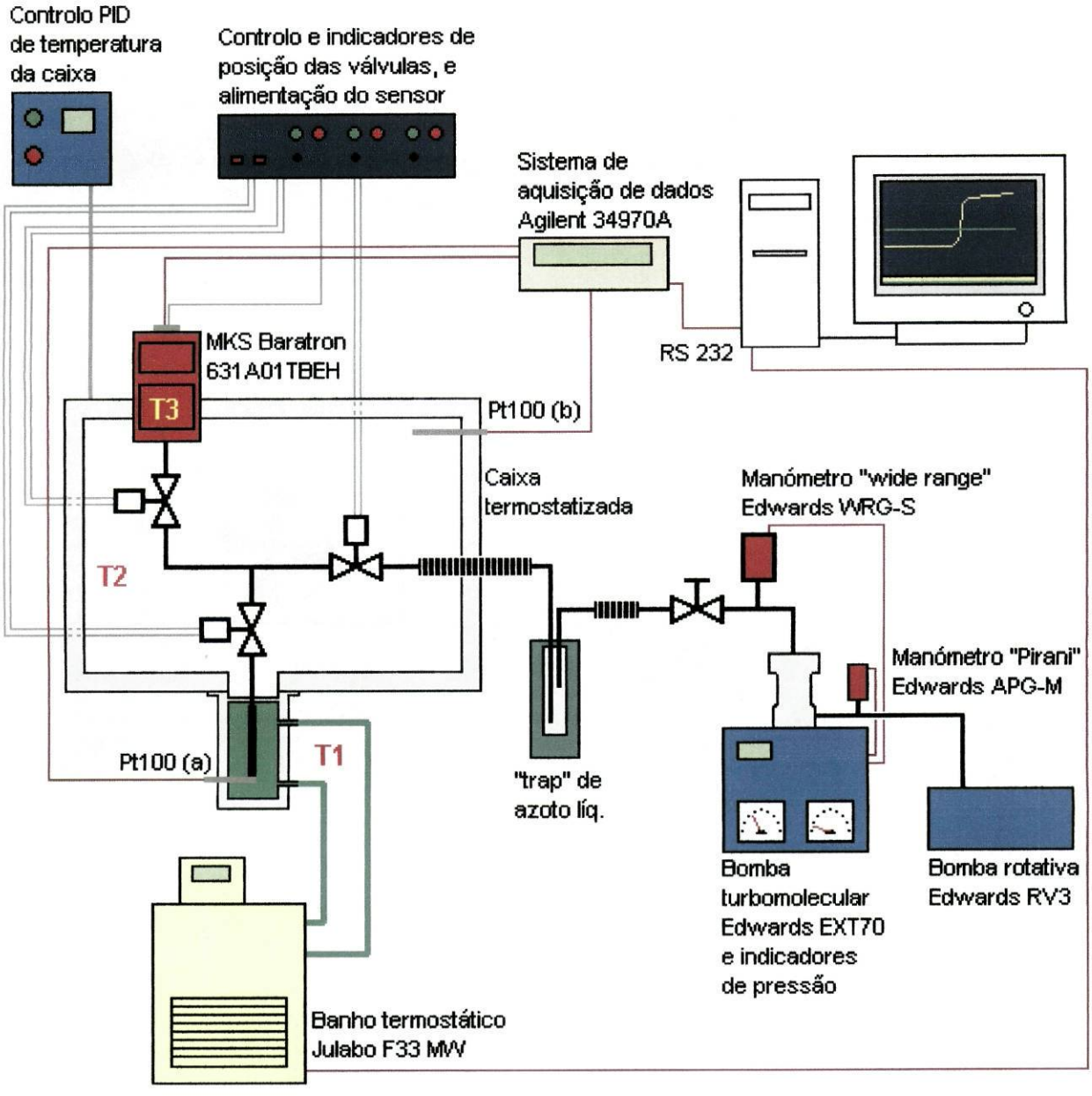


Figura 3.8 – Representação esquemática da instalação desenvolvida.

3.3.1. O manómetro de capacitância

Apesar das vantagens que caracterizam os manómetros de tipo diferencial, na construção deste aparelho optou-se pela utilização de um manómetro do tipo absoluto, que

permite uma maior simplicidade em termos do sistema de tubagem. A escolha do sensor a usar recaiu sobre um manómetro da MKS Instruments, empresa líder de mercado, com provas dadas em instalações desenvolvidas por vários investigadores.

Prevê-se que a instalação venha a dispor de dois manómetros com intervalos de aplicabilidade diferentes, um para a medição de pressões até 133 Pa, e outro destinado à medição de pressões superiores.

Numa primeira fase foi adquirido um manómetro MKS Baratron 613A01TBEH aplicável à medição de pressões inferiores a 133 Pa, que se encontra representado na figura 3.9, onde é visível que o manómetro se encontra dividido em dois compartimentos. A parte inferior contém o diafragma sob tensão e o sistema de eléctrodos fixos, de acordo com o representado na figura 3.10, operando a uma temperatura regulada a 150 °C, com um tempo de aquecimento e estabilização referido pela MKS de 4 horas, embora na prática só se obtenha uma linha de base estável após cerca de 6 horas de funcionamento, o que é demonstrativo da influência da temperatura no zero do sensor.

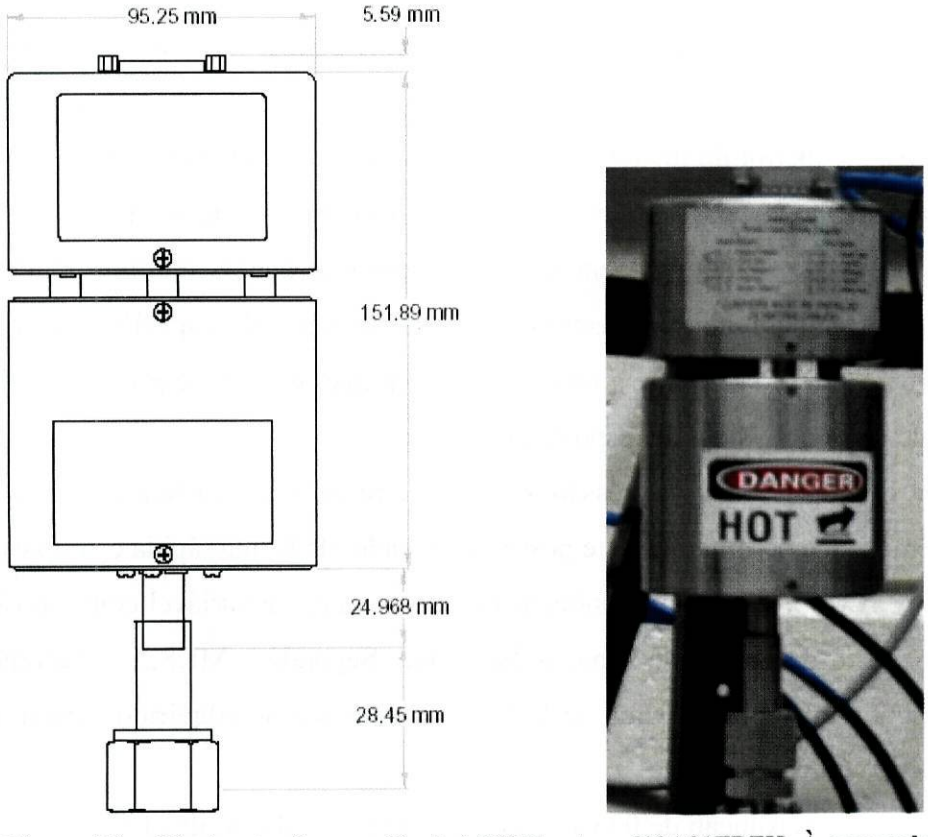


Figura 3.9 – Manómetro de capacitância MKS Baratron 613A01TBEH. **À esquerda:** Esquema do manómetro com as respectivas medidas. **À direita:** Imagem do mesmo.

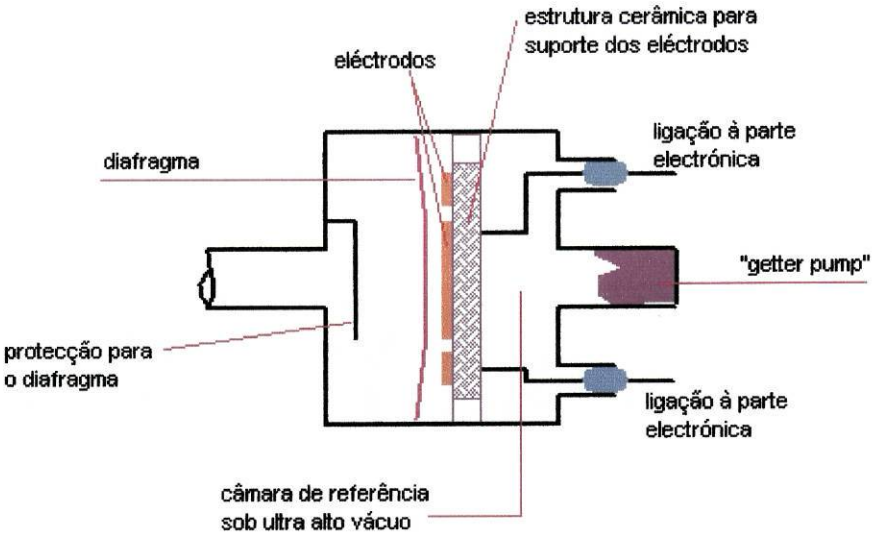


Figura 3.10 – Esquema do interior da parte inferior do manómetro de capacitância.

Todos os componentes em contacto com o gás, cuja pressão se pretende medir, são em aço inoxidável 316 ou em Inconel, uma liga de níquel, crómio e ferro, de que é também constituído o diafragma. A câmara que contém o gás, possui um volume interior de 6.3 cm^3, e a respectiva câmara de referência está evacuada a uma pressão inferior a 1.3×10^{-5} Pa, mantida por um "getter" de absorção.

A parte superior do manómetro contém os componentes electrónicos necessários ao seu funcionamento e possui, também, um controlo próprio de temperatura operando a 65 °C. No topo do manómetro encontram-se dois indicadores luminosos que permitem verificar se a temperatura do sensor se encontra no intervalo especificado, um parafuso para acerto do zero do sensor, e a tomada DB15, através da qual se processa a alimentação eléctrica do sensor e o sinal de resposta do mesmo.

Na ligação à linha de pressão, o manómetro possui uma ligação Swagelok/Cajon 8-VCR fêmea, que permite que este possa ser trocado, de forma rápida e simples, por outro manómetro. A resposta de um manómetro de capacitância é variável com a posição deste, devido ao efeito da gravidade sobre o diafragma. Segundo a MKS, os manómetros mais sensíveis, com um limite máximo de 133 Pa, semelhantes ao adquirido, devem apenas ser instalados na vertical.

Com uma resolução de 0.001 % do valor máximo da escala (133 Pa), o manómetro adquirido permite efectuar medições com uma exactidão superior a 99.75 %. O acerto do zero do sensor, realizado através do parafuso existente no topo do manómetro, apenas deve ser efectuado a pressões abaixo de 6×10^{-4} Pa.

Na tabela 3.1 encontram-se os resultados obtidos pela MKS na calibração do sensor adquirido. Mais detalhes sobre esta calibração podem ser encontrados no respectivo certificado, apresentado no Apêndice 1.

Tabela 3.1 – Resultados obtidos pela MKS na calibração efectuada ao sensor adquirido.

Pressão aplicada / Torr [a]	d.d.p. esperada / V	d.d.p. obtida / V	Erro / mV	erro (%)
0.00000	0.0000	0.0000	0.0	
0.10323	1.0323	1.0310	-1.3	-0.13
0.20246	2.0246	2.0278	3.2	0.16
0.40178	4.0178	4.0270	9.2	0.23
0.60140	6.0140	6.0226	8.6	0.14
0.80108	8.0108	8.0144	3.6	0.04
1.00083	10.0083	10.0005	-7.8	-0.08

a: 1 Torr = 133.322312 Pa

É possível definir um factor de correcção, α, que deve ser multiplicado pela pressão medida por forma a obter a pressão aplicada (pressão corrigida). Este factor foi calculado para os valores de pressão relativos à calibração do sensor, com base na tabela apresentada, tendo em conta a relação do sinal de saída (0-10 V; 0-133 Pa). Os valores calculados, apresentados na tabela 3.2, estão na origem do gráfico da figura 3.11.

Tabela 3.2 – Factores de correcção α a aplicar às pressões medidas na calibração efectuada pela MKS.

Pressão medida / Pa	Factor de correcção α	Pressão corrigida / Pa
0.00000	1.00000	0.00000
13.74553	1.00126	13.76286
27.03510	0.99842	26.99244
53.68890	0.99772	53.56624
80.29470	0.99857	80.18004
106.84983	0.99955	106.80184
133.32898	1.00078	133.43297

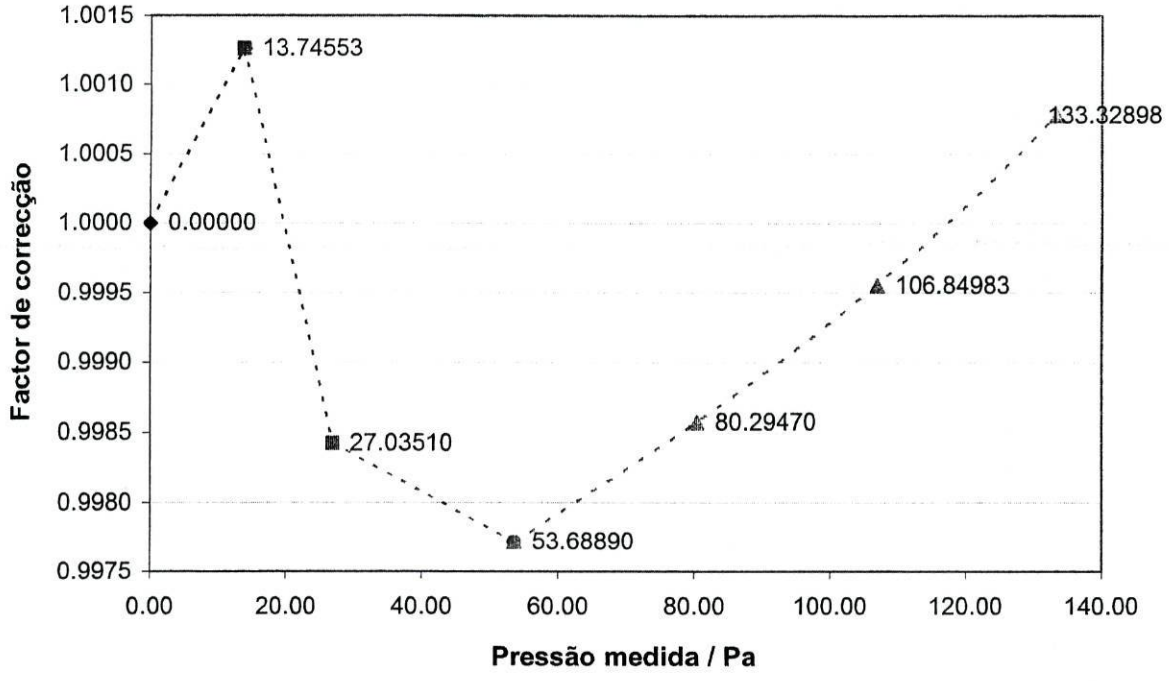


Figura 3.11 – Factores de correcção a aplicar às pressões medidas na calibração efectuada pela MKS.

Com base nos valores referentes aos pontos de calibração, traçaram-se as linhas representadas, tendo em conta que não se trata da única representação possível, e que envolve, portanto, um certo grau de incerteza. De referir que estas correcções estão dentro do limite do erro de exactidão de 0.25% do valor medido, que caracteriza o manómetro. Com base nas linhas apresentadas, foram definidas as expressões matemáticas que permitem o cálculo do factor de correcção para qualquer valor de pressão medida. Estas expressões são apresentadas na tabela 3.3, conjuntamente com o intervalo de aplicabilidade de cada uma.

Tabela 3.3 – Expressões definidas com vista ao cálculo de factores de correcção para qualquer valor de pressão medida.

p_{medida} / Pa	α
$0.00 < p_{medida} \leq 13.75$	$\alpha = 9.173 \times 10^{-5} \times p_{medida} + 1.000$
$13.75 < p_{medida} \leq 27.04$	$\alpha = -2.136 \times 10^{-4} \times p_{medida} + 1.004$
$27.04 < p_{medida} \leq 53.69$	$\alpha = -2.651 \times 10^{-5} \times p_{medida} + 0.9991$
$53.69 < p_{medida} \leq 133.33$	$\alpha = 1.163 \times 10^{-9} \times (p_{medida})^3 - 1.924 \times 10^{-7} \times (p_{medida})^2 + 4.211 \times 10^{-5} \times p_{medida} + 0.9958$

Na figura 3.12 é apresentada uma representação gráfica das correcções aplicadas, na forma de desvio absoluto, dado como a diferença entre a pressão corrigida e o respectivo valor medido, em função dos valores da pressão medida.

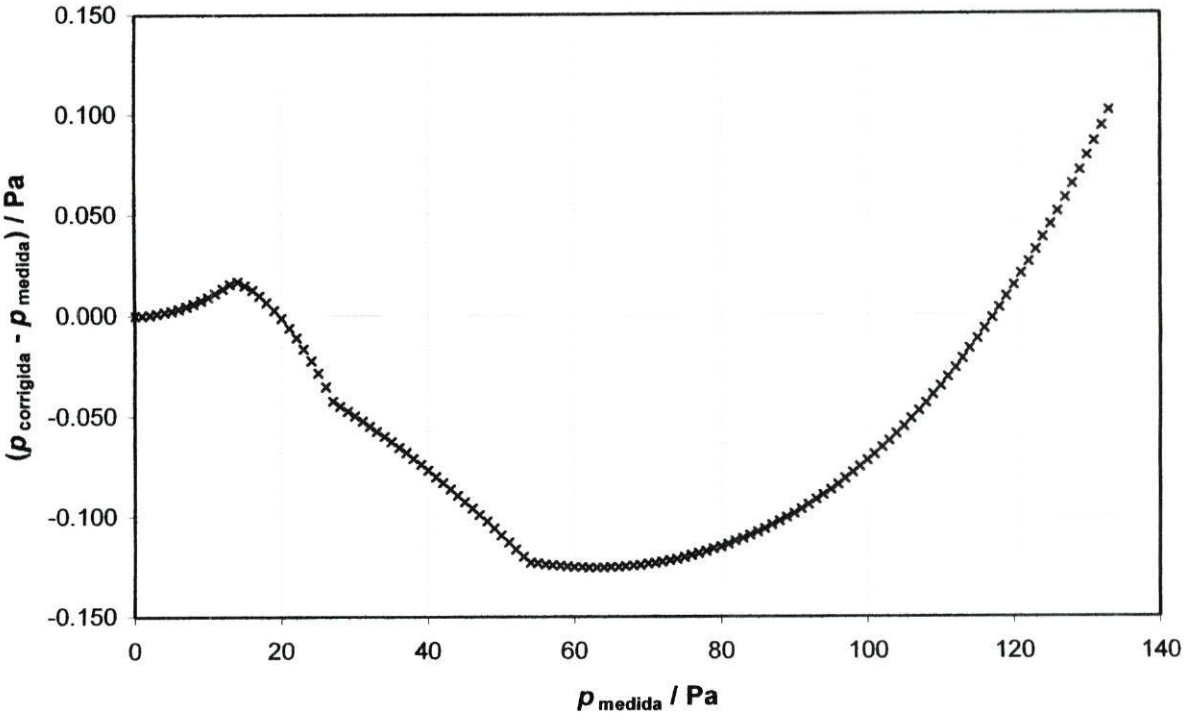


Figura 3.12 – Representação gráfica das diferenças entre as pressões medidas e os respectivos valores corrigidos, em função dos valores de pressão medida ($p_{corrigida} = \alpha \times p_{medida}$).

3.3.2. A linha de pressão

Na construção da linha de pressão foram usados segmentos de tubo standard em aço inoxidável 304, com um diâmetro interno de 17 mm, unidos por meio de ligações ConFlat DN 16 CF, representadas na figura 3.13. A opção pela utilização de segmentos de tubo sem o emprego de soldadura nas uniões, tem como propósito facilitar uma eventual futura alteração no desenho da linha, ou a substituição de apenas alguns segmentos.

As ligações do tipo ConFlat são ligações metal-metal onde um "gasket" de cobre recoberto a prata é esmagado entre os dois segmentos de tubos, por duas arestas cónicas. Estas ligações são ideais para sistemas limpos, uma vez que dispensam qualquer tipo de lubrificante, sendo supostamente utilizáveis entre -200 °C e 450 °C, a pressões tão reduzidas como 1×10^{-11} Pa.

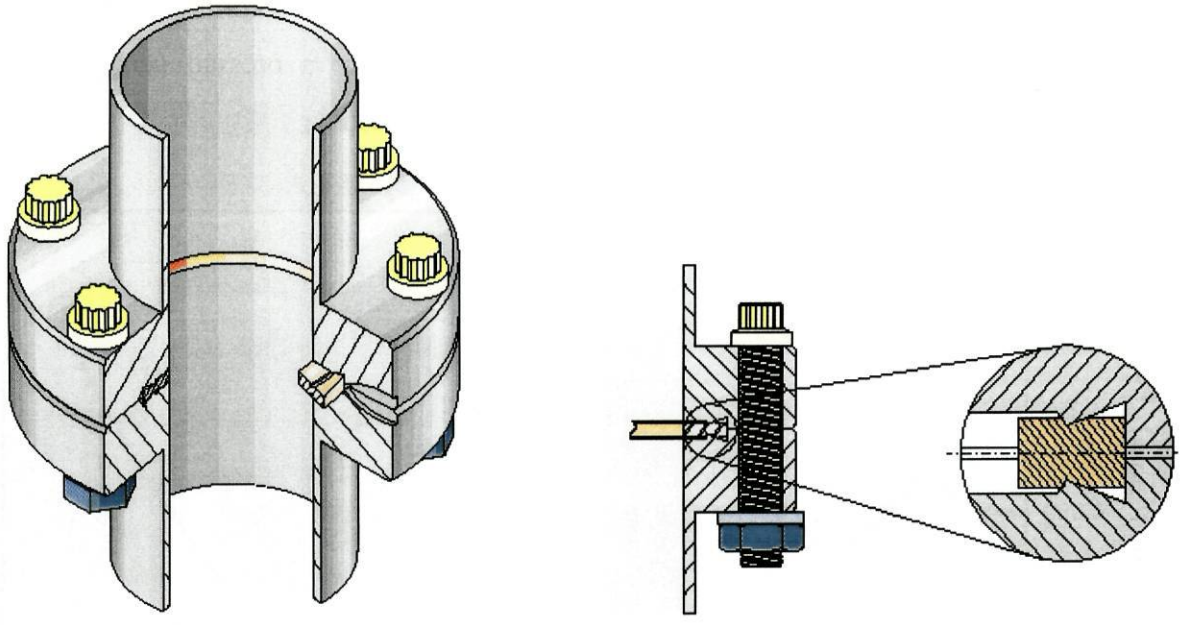


Figura 3.13 – Ligação do tipo ConFlat, própria para ultra alto vácuo. **À esquerda:** Esquema da ligação entre dois segmentos de tubo. **À direita:** Pormenor da mesma ligação, evidenciando o esmagamento do "gasket" que é colocado entre os dois segmentos.

Ainda na linha de pressão, foram utilizadas três válvulas VAT série 57 "all-metal angle valve", próprias para utilização em condições de ultra alto vácuo, mesmo em meios corrosivos. Representadas na figura 3.14, estas válvulas utilizam a tecnologia VATRING, marca registada da empresa VAT Vakuumventile AG, onde a selagem é efectuada por um anel cónico de aço inoxidável que é comprimido contra o corpo da válvula.

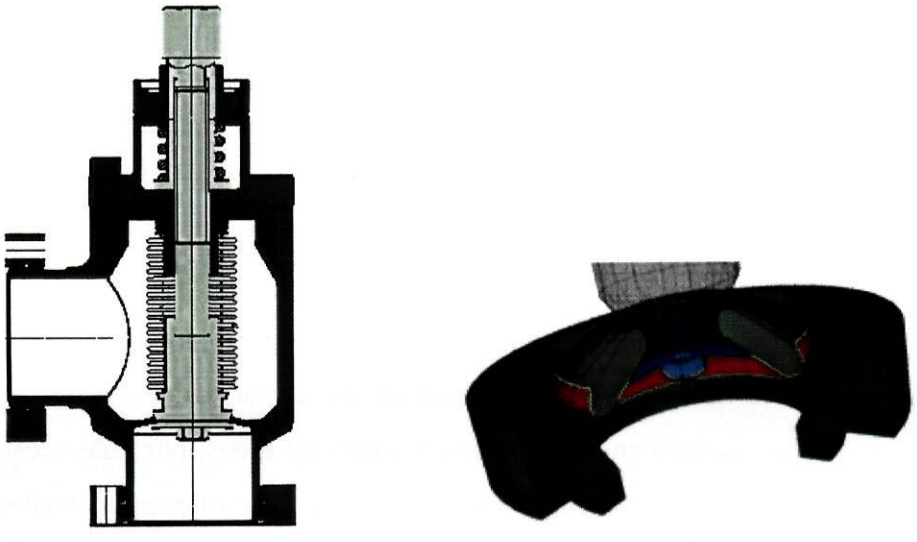


Figura 3.14 – Válvula VAT série 57 "all metal angle valve". **À esquerda:** Esquema da válvula na posição fechada. **À direita:** Pormenor da tecnologia VATRING.

As válvulas utilizadas são operadas por um controlador pneumático, activado por um solenóide, tal como é representado na figura 3.15.

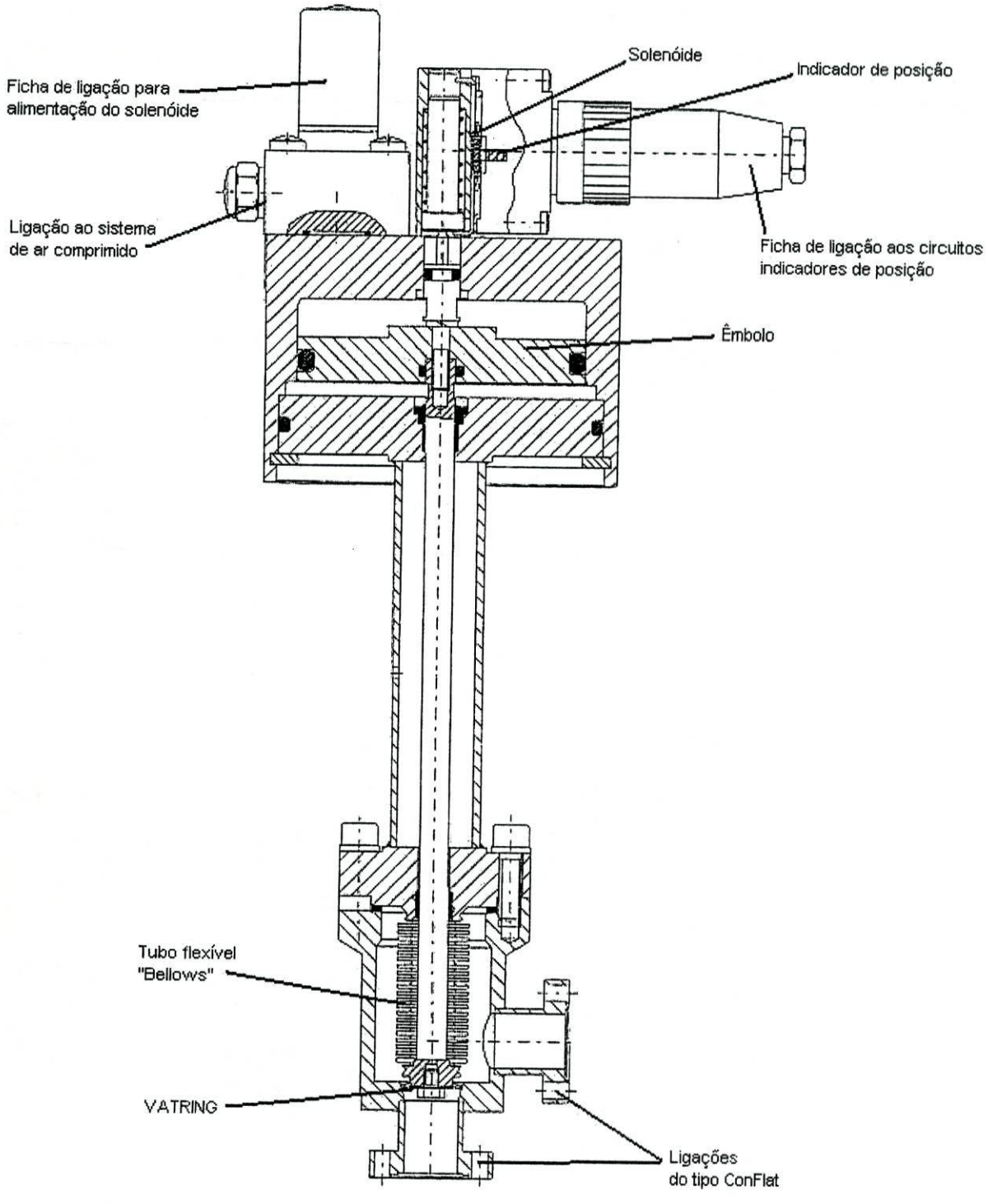


Figura 3.15 – Representação esquemática de uma válvula VAT série 57, "All metal angle valve", de actuação electropneumática.

O sistema pneumático é alimentado com ar comprimido a uma pressão de 4 a 5 bar, e o solenóide é actuado a 24 V AC. Por questões de segurança, se existir uma interrupção

no fornecimento de energia eléctrica, as válvulas fecham automaticamente. Um sistema de duplo indicador de posição, constituído por dois circuitos eléctricos, permite conhecer de forma remota, a posição aberta ou fechada das válvulas. Estas possuem ainda um indicador visual de posição junto ao controlo manual de abertura ou fecho das mesmas.

Capazes de suportar temperaturas de 350 °C quando fechadas, e de 450 °C na posição aberta, estas válvulas permitem um diferencial máximo de pressão no anel de 5 bar e vêm equipadas com ligações do tipo ConFlat, semelhantes às descritas atrás.

Na figura 3.16 é apresentada uma vista geral da linha de pressão, onde é visível o sistema de tubos, o manómetro de capacitância, as válvulas e, na parte inferior, uma célula para a amostra que será descrita de forma pormenorizada posteriormente.

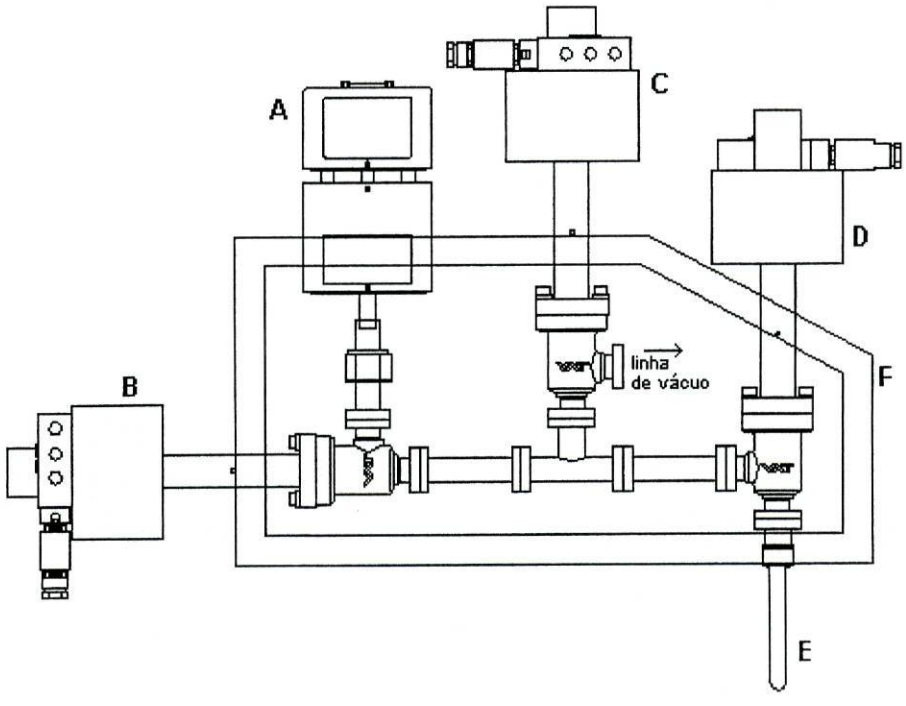


Figura 3.16 – Representação esquemática da linha de pressão, inserida no interior de uma estufa para controlo de temperatura. A – manómetro de capacitância; B – válvula de isolamento do sensor; C – válvula de ligação à linha de vácuo; D – válvula de isolamento da amostra; E – célula para a amostra; F – estufa para controlo da temperatura da linha.

O manómetro encontra-se ligado à linha de pressão por meio de um adaptador 8 VCR – DN 16 CF. A linha encontra-se no interior de uma estufa a uma temperatura controlada entre a temperatura da amostra e a temperatura do manómetro. Tanto a parte superior do manómetro, como os controladores das válvulas, encontram-se fora da estufa,

dado que esta parte do manómetro opera a uma temperatura controlada de 65 °C, e os controladores das válvulas não podem suportar temperaturas superiores a 80 °C.

A estufa, utilizável até uma temperatura de cerca de 200 °C, foi construída pela empresa Termolab, de acordo com as especificações apresentadas. As paredes são constituídas por duas camadas de aço inoxidável de 2 mm, separadas por 2 cm de material isolante térmico. O controlo de temperatura é efectuado por um controlador Eurotherm 2116, com controlo PID, e a homogeneização da temperatura é promovida por convexão forçada, através de uma ventoinha existente na parede posterior da estufa, junto à qual se encontram a resistência de aquecimento e um termómetro de resistência de platina Pt100 ligado ao controlador de temperatura. Ainda no interior da caixa, e em contacto com a linha de pressão, existe um outro termómetro de resistência de platina Pt100, ligado ao sistema de aquisição de dados, destinado à monitorização da temperatura da linha. Com vista a permitir um fácil acesso ao interior da estufa, a sua parte frontal é totalmente amovível, tal como se pode verificar na figura 3.17, onde é apresentada uma imagem da linha colocada no interior da estufa, de forma semelhante ao esquematizado na figura 3.16.

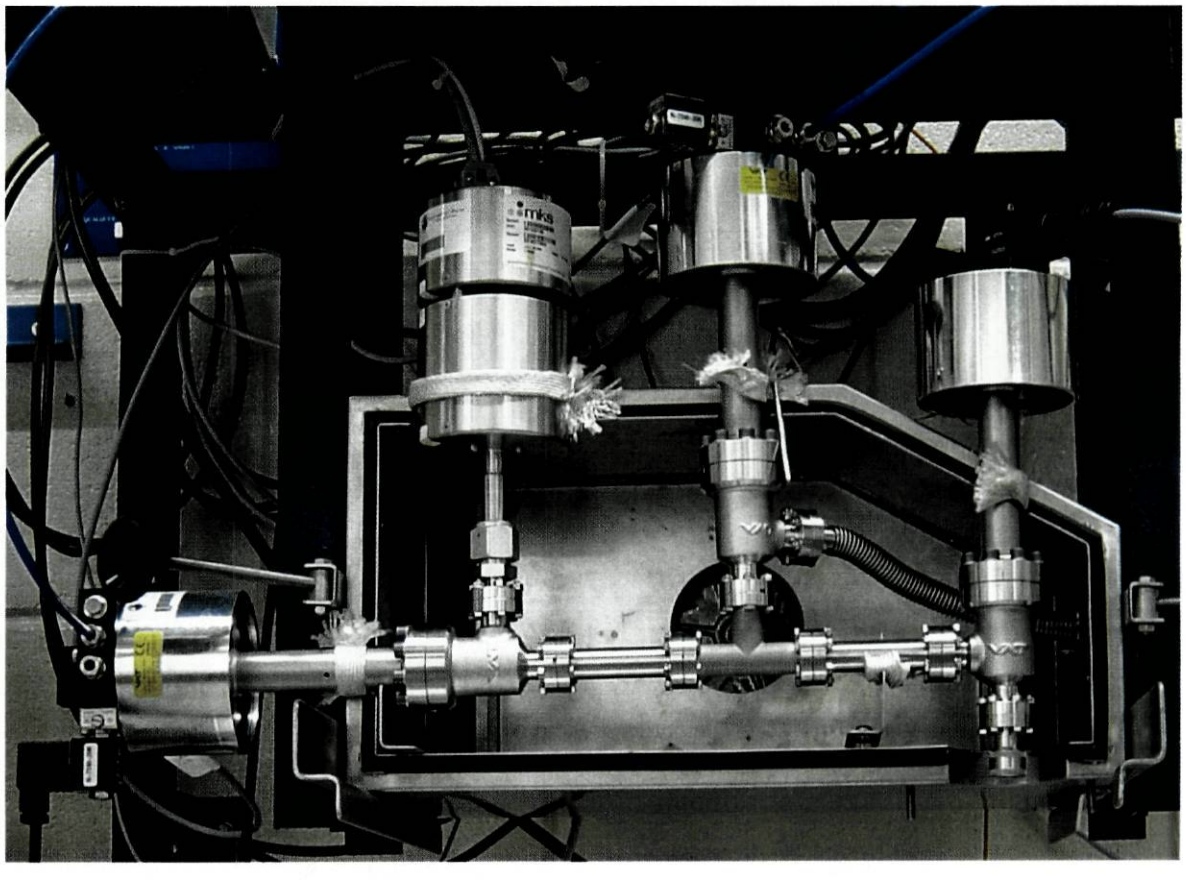


Figura 3.17 – Imagem da linha de pressão, inserida na estufa (sem a parte frontal).

3.3.3. A célula para a amostra

A célula para a amostra é constituída por um tubo em vidro, de 12 mm de diâmetro e 11 cm de altura. Contando com 9 mm de diâmetro interno, esta célula, representada na figura 3.18, possui a 20 mm do seu extremo superior, uma protuberância anelar que serve de batente quando a célula é ligada à linha de pressão.

A ligação da célula à linha de pressão é do tipo Quick-Disconnects, da MDC/Caburn, estando igualmente representada na figura 3.18. O modo de funcionamento deste tipo de ligações assenta essencialmente no esmagamento de um "o-ring", que ao ser comprimido tende a expandir-se no plano perpendicular à compressão, com uma diminuição do diâmetro interno, e a consequente aderência ao tubo de vidro.

Segundo a empresa MDC, este tipo de ligações pode ser usado para pressões da ordem de 1×10^{-6} Pa, e a temperaturas que podem ir até 150 °C, constituindo uma das formas mais rápidas e práticas de estabelecer uma ligação do tipo metal-vidro. A peça de ligação Quick-Disconnects usada na instalação, possui na parte superior uma ligação DN 16 CF, que assegura a ligação à linha de pressão.

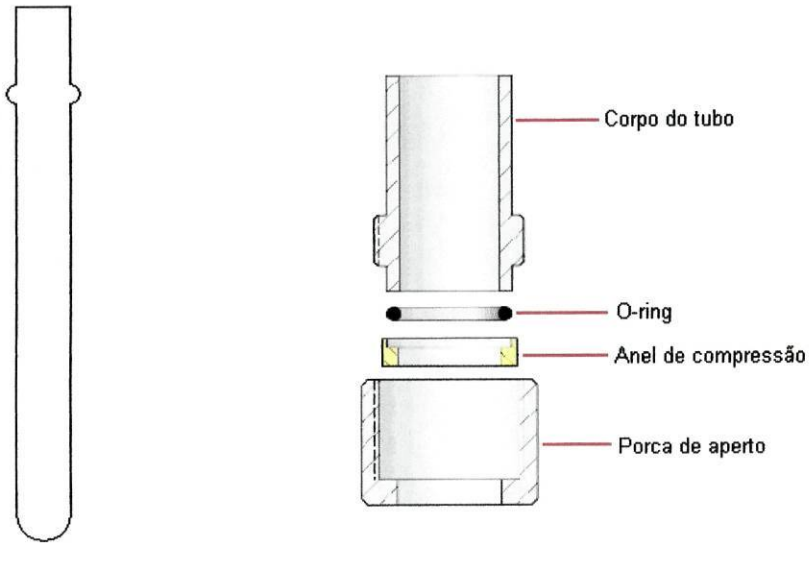


Figura 3.18 – Célula para a amostra e respectiva ligação à linha de pressão. **À esquerda:** Representação esquemática da célula para a amostra. **À direita:** Esquema de uma ligação do tipo Quick-Disconnects da MDC/Caburn.

O uso de uma célula em vidro para a amostra, apresenta vantagens, na medida em que permite que para cada composto estudado se use uma célula nova, evitando as dificuldades que por vezes existem na remoção de vestígios da substância estudada anteriormente. Esta escolha implica no entanto, o uso de uma ligação do tipo da apresentada acima, que quando comparada com as ligações usadas no resto da linha de pressão se verifica ser de um nível inferior. Não se tratando de uma ligação exclusivamente em metal, depende da utilização de um "o-ring" em Viton ou outro polímero adequado, que envolve a necessidade do uso, ainda que em quantidades muito reduzidas, de materiais lubrificantes. Mesmo desprezando a pressão de vapor do material lubrificante utilizado, permanecem ainda questões relacionadas com a permeabilidade dos polímeros usados nos "o-rings", e com a variação desta com a temperatura [5].

De facto, em testes de hermeticidade do sistema, realizados com a nova instalação, e ao contrário do anunciado pela MDC, verificou-se uma perda considerável de eficácia da ligação quando utilizada a temperaturas superiores a 70 °C, onde se verificou um acréscimo significativo do aumento da pressão em função do tempo, após interrupção da ligação ao sistema de vácuo. Foram efectuados testes com vários "o-rings", alguns com diâmetros ligeiramente diferentes, com e sem lubrificante, tendo-se obtido resultados semelhantes.

Foram ainda efectuados testes de hermeticidade com um "o-ring" em Teflon, que apesar de se tratar de um material mais duro, de deformação mais difícil, é de uma forma geral mais indicado para aplicações a temperaturas mais elevadas. Os resultados, apresentados de seguida na figura 3.19, demonstraram uma maior eficácia do Viton para temperaturas mais baixas, o que provavelmente advém da sua maior maleabilidade, não se verificando também para as temperaturas mais elevadas, quaisquer vantagens no uso de Teflon. Todos os testes de hermeticidade referidos foram efectuados após a manutenção prévia da linha de pressão a uma temperatura de 130 °C, por forma a minimizar a eventual contribuição da desadsorção de moléculas das paredes da linha de pressão para os aumentos de pressão verificados.

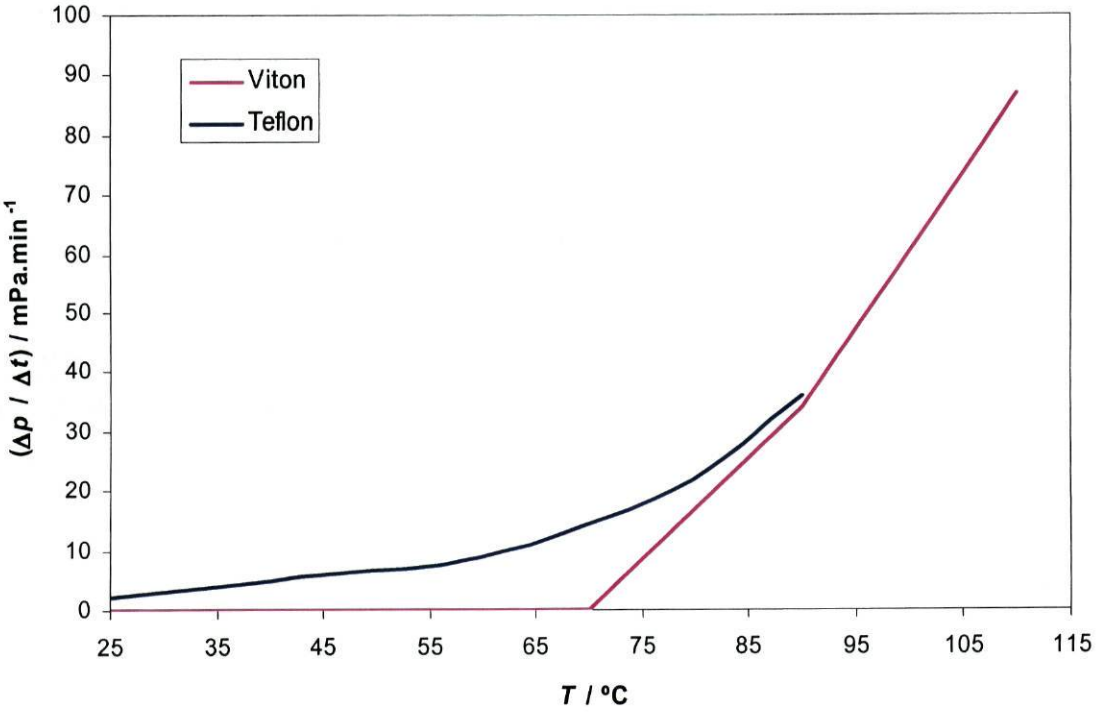


Figura 3.19 – Representação gráfica relativa aos testes de hermeticidade realizados, com vista a verificar a eficiência das ligações do tipo Quick-Disconnects.

A termostatização da célula com a amostra, é efectuada com o auxílio de um vaso de paredes duplas, esquematizado na figura 3.20, que conta com um volume interno de 409 cm^3. Além de conter uma cavidade especialmente desenhada para acolher a célula de vidro que contém a amostra, com 124 mm de profundidade e 12.5 mm de diâmetro interno, o vaso de paredes duplas conta ainda com uma outra cavidade com 4 mm de diâmetro interno, destinada a albergar um termómetro de resistência de platina Pt100, classe 1/10, calibrada por comparação com uma SPRT 25 (Tinsley, 5187A) ligada a uma ponte de resistências automática ASL F26. Ambas as cavidades terminam num pequeno bloco cúbico em latão, com cerca de 4 cm^3, que visa promover um bom contacto térmico entre a amostra e o termómetro referido. Na cavidade destinada a receber a célula com a amostra, é ainda colocada uma pequena quantidade de uma massa de contacto térmico à base de silicone e óxidos metálicos, com o objectivo de aumentar a conductividade térmica entre o tubo de vidro e a parede da respectiva cavidade.

A temperatura do fluido térmico que circula na célula de paredes duplas é regulada por um banho termostático Julabo F33-MW, equipado com um sistema de refrigeração. O banho tem um volume interno de 16 dm^3 e permite o controlo de temperaturas entre -30 °C e 200 °C, com uma estabilidade de ± 0.01 °C, sendo operado e monitorizado a partir do

computador, via RS232, usando o programa "EsayTemp", fornecido pela empresa Julabo Labortechnik GmbH.

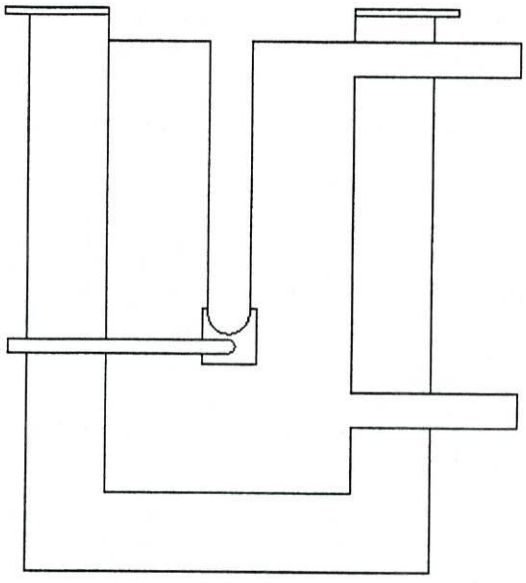


Figura 3.20 – Representação esquemática do vaso de paredes duplas destinado a termostatizar a célula que contém a amostra.

3.3.4. O Sistema de vácuo

Face às exigências deste tipo de aparelhos relativamente à qualidade do vácuo necessário, seja para facilitar a obtenção de um zero estável no sensor, seja por forma a manter a linha de pressão limpa (com um mínimo de moléculas adsorvidas na superfície das paredes interiores), o sistema de vácuo é sem dúvida um dos componentes mais importantes da instalação, sendo constituído pelo sistema de bombagem e pela linha de vácuo que faz a ligação entre este sistema e a linha de pressão

No presente trabalho, a escolha do sistema de bombagem recaiu sobre um conjunto "EXP Combined Outfit", da BOC Edwards, constituído por uma bomba turbomolecular Edwards EXT70 e por uma bomba rotativa de apoio Edwards RV3.

A bomba turbomolecular utilizada, tem cerca de 16 cm de altura por 11 cm de diâmetro, e permite atingir uma pressão final de cerca de 10^{-8} Pa, com uma velocidade de rotação do motor de 90000 rpm, comunicando com a linha de vácuo por uma ligação do tipo DN 63 CF. Tal como se encontra representado no esquema da figura 3.21, esta bomba encontra-se instalada sobre uma base Edwards EXPB 1.5, onde se encontram também o

controlador Edwards EXC120 para o sistema, e dois indicadores de vácuo Edwards AGD. Esta base possui ainda um espaço destinado à bomba de apoio que, no entanto, foi colocada noutro local, de forma a evitar a propagação para a linha de vácuo das vibrações que acompanham o seu funcionamento.

O controlador tem como função gerir todo o sistema de vácuo, ligando automaticamente a bomba turbomolecular apenas quando a linha se encontra já em condições de vácuo primário, e procedendo à abertura da válvula de admissão de ar Edwards TAV existente à saída da bomba turbomolecular quando o sistema é desligado. Este controlo é efectuado com auxílio do manómetro Edwards WRG-S que opera num intervalo de pressão alargado, da pressão atmosférica até 10^{-7} Pa, sendo na realidade constituído por dois manómetros, um do tipo Pirani e um manómetro do tipo magnetrão.

O sistema de vácuo conta ainda com um manómetro Edwards APG-M do tipo Pirani, colocado entre a bomba turbomolecular e a bomba de apoio, e com uma "trap" anti-retorno Edwards FL20K, colocada à entrada da bomba rotativa com vista a eliminar a passagem para a linha de qualquer resíduo de vapor do óleo utilizado por esta bomba.

Na parte que fica alojada no interior da estufa, a linha de vácuo é constituída pelo tubo flexível visível na figura 3.17. O esquema da figura 3.21 ilustra a parte restante desta linha que conta, logo após a saída da estufa, com um adaptador/redutor DN 16 CF – DN 40 CF e com um tubo flexível que faz a ligação à "trap", apresentada na figura 3.22. Construída em vidro, especialmente para esta instalação, esta "trap" possui um "bellows" e duas ligações metal-vidro, permitindo que a ligação à tubagem metálica se estabeleça por meio de duas ligações DN 40 CF. Encontra-se ainda equipada com duas válvulas de admissão de ar J.Young ASL1 em teflon e com uma válvula de isolamento J.Young POR20RA no mesmo material. Uma ligação vidro-vidro do tipo "glass ball" também da J.Young, cuja hermeticidade é garantida por um "o-ring" em Viton utilizado sem qualquer lubrificante, permite a abertura da "trap" para limpeza. A utilização de uma "trap" em vidro implica um maior cuidado dada a fragilidade deste material, mas a sua transparência confere vantagens indiscutíveis relativamente a uma "trap" metálica.

A linha de vácuo conta ainda com uma válvula VAT série 010, "mini UHV gate valve", com vista a possibilitar o isolamento do sistema de bombagem. Equipada com tecnologia MONOVAT, marca registada da empresa VAT Vakuumventile AG, e com a vedação a ser estabelecida por uma peça em Viton não lubrificada, estas válvulas podem suportar diferenciais de pressão até 2 bar.

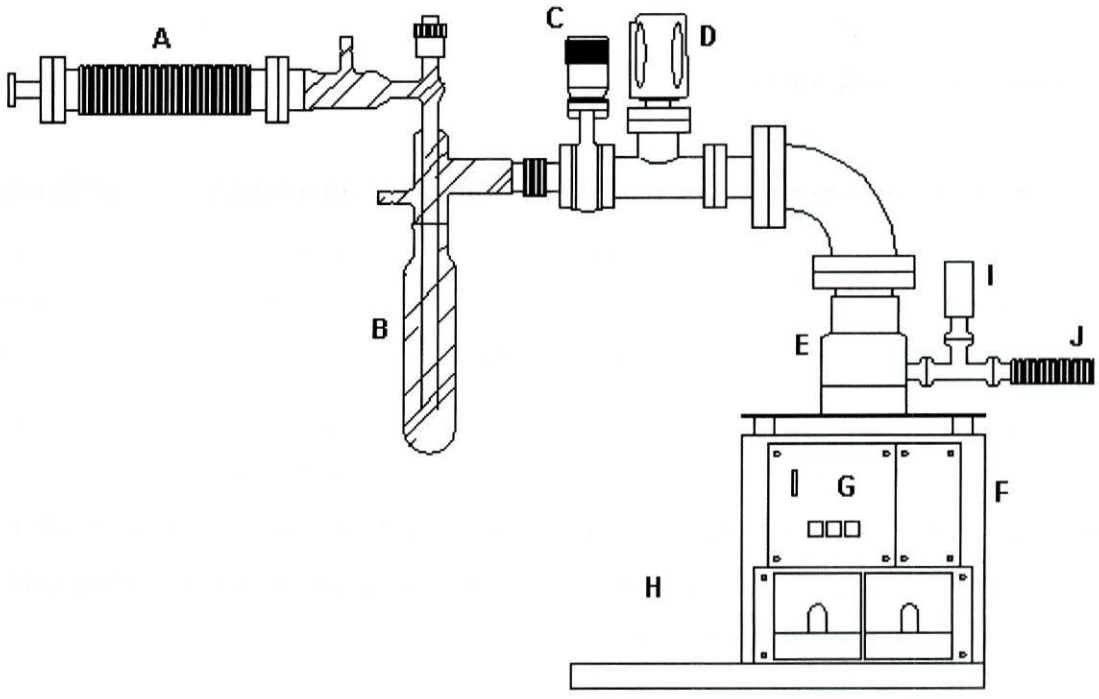


Figura 3.21 – Representação esquemática do sistema de vácuo. A – tubo flexivel "bellows"; B – "trap" em vidro; C – válvula VAT série 010 "mini UHV gate valve"; D – manómetro Edwards WRG-S; E – bomba turbomolecular Edwards EXT70; F – base Edwards EXPB1.5; G – controlador EXC120; H – espaço para a bomba de apoio; I – manómetro APG-M; J – tubo flexível para ligação à bomba de apoio.

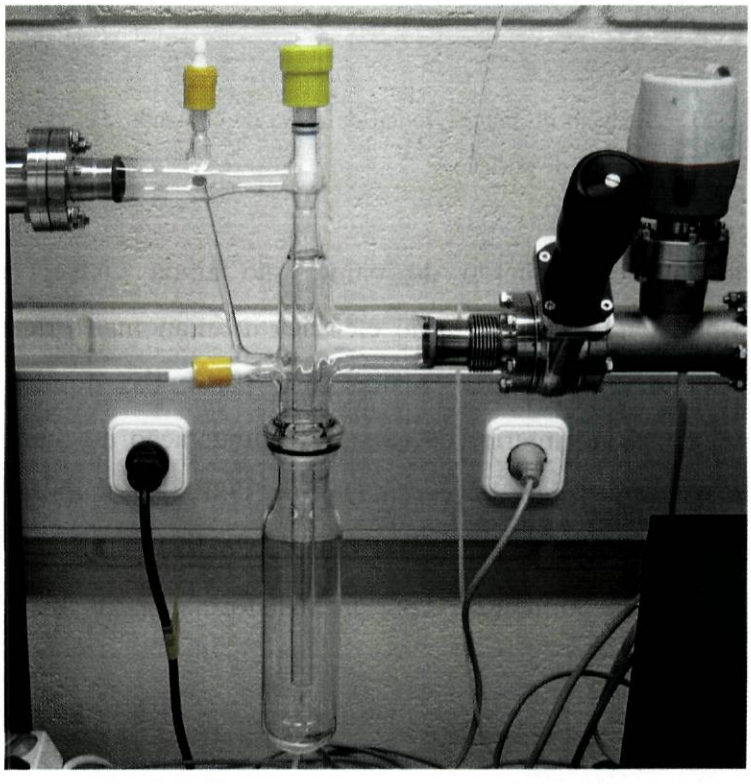


Figura 3.22 – Imagem da "trap" em vidro, com duas válvulas de admissão de ar J.Young ASL1 em teflon, e válvula de isolamento J.Young POR20RA também em teflon. São ainda visíveis na figura a válvula VAT série 010 "mini UHV gate valve" e o manómetro Edwards WRG-S.

3.3.5. Sistemas de apoio

Controlo e indicadores de posição das válvulas e alimentação do manómetro

Para actuação sobre as válvulas electropneumáticas utilizadas na linha de pressão, construiu-se uma caixa onde estão também instalados os indicadores das suas posições extremas. Na figura 3.23 é apresentada uma imagem do painel frontal desta caixa de comando, onde se evidenciam três pares de luzes indicadoras, correspondentes a cada uma das válvulas. Para cada uma delas, a luz verde ou vermelha indica a posição aberta ou fechada, respectivamente. Sob cada par de luzes indicadoras, encontra-se o interruptor para abertura ou fecho da válvula respectiva.

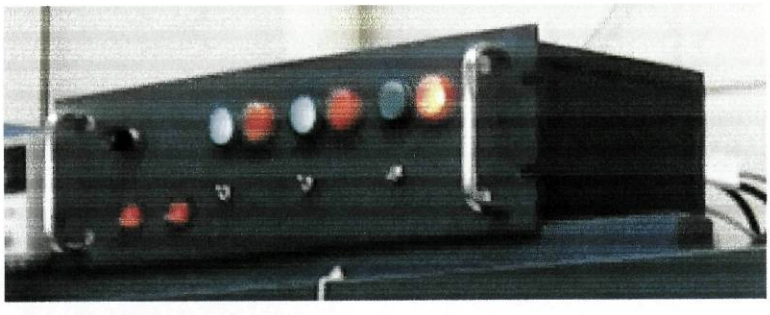


Figura 3.23 – Imagem do painel frontal da caixa de comando das válvulas, com os respectivos indicadores de posição.

No canto inferior esquerdo do painel são ainda visíveis dois interruptores luminosos correspondentes à alimentação eléctrica do manómetro de capacitância e das válvulas electropneumáticas, que é realizada a partir das fontes de tensão e do transformador existentes no interior da caixa. A alimentação do manómetro é realizada simultaneamente por uma fonte de tensão Omron S28K-00728 de +15 V/-15 V de 0.2 A/0.2 A, e por uma fonte Omron S28K-05024 de 24 V DC e 2.1 A, ao passo que os solenóides das válvulas são alimentados por um transformador 230 V AC – 24 V AC.

Sistema de aquisição de dados

A ultima versão do programa Agilent BenchLink Data Logger processa e apresenta a informação que recebe do sistema de aquisição de dados Agilent 34970A, programado para efectuar leituras, em intervalos de 10 segundos, da pressão de vapor e das temperaturas da amostra e da linha de pressão. Na figura 3.24 é apresentada uma imagem típica da monitorização dos dados, gerada a partir da aplicação Agilent BenchLink Data Logger configurada para o efeito.

Figura 3.24 – Imagem típica da monitorização dos dados, gerada a partir da aplicação Agilent BenchLink Data Logger configurada para o efeito.

3.4. DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A figura 3.25 é uma representação esquemática simplificada da linha de pressão descrita anteriormente, onde as válvulas se encontram numeradas de forma a facilitar a compreensão do procedimento experimental em seguida descrito.

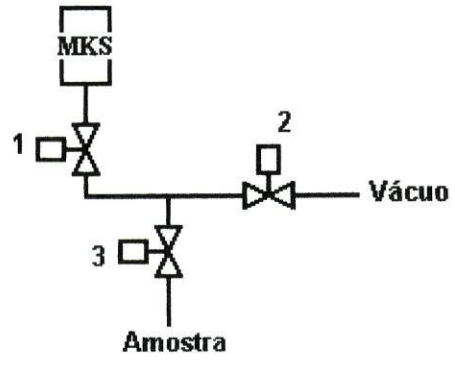


Figura 3.25 – Representação simplificada da linha de pressão, com o manómetro MKS e as ligações à amostra e à linha de vácuo.

A primeira etapa, previamente ao estudo de qualquer composto, passa por manter a estufa que contém a linha de pressão a uma temperatura próxima de 420 K durante algumas horas, com vista a promover a desadsorção de eventuais vestígios de substâncias alojadas em experiências anteriores. Este processo deverá ser efectuado com uma célula vazia, e com todas as válvulas abertas, sendo aconselhável que a "trap" esteja mergulhada em azoto líquido. Após o arrefecimento da estufa para a temperatura de trabalho, são efectuados testes para verificar a hermeticidade do sistema.

O passo seguinte consiste na desgaseificação da amostra. Com a válvula 3 encerrada, a célula vazia é trocada por uma contendo a amostra. Testes efectuados demonstraram que, no caso de amostras sólidas, não existe diferença nos valores das pressões medidas, após desgaseificação, utilizando composto previamente fundido na célula ou, em vez disso, composto pulverizado e prensado. Em termos de desgaseificação, as experiências indicaram que uma amostra previamente fundida parece conter menos gás, no entanto a utilização de uma amostra pulverizada parece permitir uma desgaseificação mais rápida.

Por outro lado, a pré-fusão e solidificação da amostra, aumenta a densidade desta, fomentando um melhor contacto térmico, e permitindo que em igual volume se possa colocar uma maior quantidade de amostra. Há que considerar, contudo, que os compostos que sofrem decomposição não podem passar por este processo.

Após o encerramento da válvula 1, de forma a proteger o manómetro, dá-se início ao processo de desgaseificação da amostra contida na célula, que se encontra à pressão atmosférica quando é colocada na instalação. A amostra é mantida a uma temperatura à qual apresente uma pressão de vapor reduzida com vista a prevenir perdas significativas de composto. A válvula 3 é aberta, deixando a célula ligada ao sistema de vácuo, promovendo por algum tempo, a desgaseificação da amostra. A válvula 2 é então encerrada por alguns minutos, permitindo que se estabeleça o equilíbrio na linha de pressão, sendo depois reaberta por um curto período de tempo, de forma a evacuar novamente o sistema. Este processo é então repetido com a válvula 1 aberta, registando os valores das pressões de vapor no equilíbrio, até que os valores medidos sejam coerentes.

Alternativamente, e no caso de amostras cristalinas, a amostra pode ser cristalizada na célula após fusão a pressão reduzida, repetindo-se em seguida o procedimento descrito.

Concluído o processo de desgaseificação da amostra, o banho e a estufa são programados para as temperaturas desejadas, devendo a temperatura da linha de pressão ser sempre superior à temperatura da amostra de forma a impedir a condensação de vapor no seu interior. A monitorização contínua das temperaturas permite detectar qualquer necessidade no ajuste da temperatura da estufa.

Após estabilização de ambas as temperaturas, com as válvulas 1 e 2 abertas e a válvula 3 encerrada, aguarda-se até que a pressão indicada pelo manómetro seja estável, criando uma linha de base próxima do zero, com a linha a ser evacuada a cerca de 10^{-6} Pa. A leitura da pressão, a uma dada temperatura, é precedida por uma curta evacuação da linha, de forma a garantir que a formação do vapor ocorra num ambiente inicialmente à pressão zero. No sistema de controlo pneumático usado, a abertura completa das válvulas é imediata, ao passo que o encerramento completo demora, dependendo da válvula, 20 a 30 segundos. Assim, abrindo a válvula 3, e dando imediatamente ordem de encerramento à válvula 2, promove-se um novo período de evacuação de duração conhecida, após o qual se estabelece o equilíbrio entre o vapor da amostra e a sua fase condensada.

Aguarda-se a estabilização da pressão indicada pelo manómetro, sendo que a diferença desta para a pressão que caracteriza a linha de base, traduz a pressão de vapor do

composto àquela temperatura. No caso de não ocorrer estabilização, mas sim um aumento constante da pressão ao longo do tempo, tal com o aconteceu nos testes realizados com a linha de pressão a temperaturas mais elevadas, onde não foi possível assegurar a completa hermeticidade do sistema, torna-se necessário extrapolar o valor da pressão indicada pelo manómetro para o momento de encerramento da válvula 2, a partir do qual a linha de pressão ficou isolada da linha de vácuo. Determinado este primeiro valor de pressão, a válvula 2 é aberta e a 3 encerrada, com vista à evacuação da linha de pressão, repetindo-se o processo de medição descrito até à obtenção de valores concordantes.

Como foi já discutido, as falhas de hermeticidade do sistema, verificadas nos testes efectuados com a linha de pressão a temperaturas mais elevadas, parecem ficar a dever-se, sobretudo, a problemas com a ligação Quick-Disconnects utilizada na ligação da célula com a amostra à linha de pressão.

Na figura 3.24 encontra-se o registo de sete experiências, realizadas a quatro temperaturas diferentes, sob a forma de uma representação gráfica da pressão e das temperaturas da amostra e da linha de pressão em função do tempo. No momento de captação da imagem aguardava-se a estabilização do sensor na linha de base.

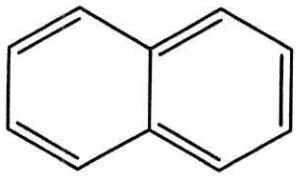
3.5. RESULTADOS OBTIDOS COM COMPOSTOS DE REFERÊNCIA

Numa primeira fase de testes, um dos objectivos principais foi aferir a qualidade dos valores de pressão de vapor medidos ao longo do intervalo de aplicabilidade do sensor, ou seja, entre 1 Pa e 133 Pa. Tratando-se dos primeiros testes à instalação, procedeu-se ainda ao exame de muitos outros aspectos e à solução de problemas que são, no fundo, inevitáveis no processo de desenvolvimento de qualquer aparelho.

Optou-se por realizar o estudo do naftaleno e do ácido benzóico, compostos frequentemente usados em testes de medição de pressões de vapor. Em 1987, o naftaleno foi recomendado pela IUPAC como composto de referência para a medição de pressões de vapor inferiores a 1kPa [40], e, mais recentemente, a ICTAC (Confederação Internacional para Análise Térmica e Calorimetria) considerou também este composto como padrão para a determinação de entalpias de sublimação, através da medição de pressões de vapor entre 0.1 Pa e cerca de 10^3 Pa, correspondendo a um intervalo de temperaturas compreendido aproximadamente entre 250 K e 353 K [41]. Não tão utilizado em testes de medição de

pressões de vapor, o ácido benzóico foi igualmente considerado padrão para determinações calorimétricas de entalpias de combustão e de sublimação [41].

3.5.1. Naftaleno



Naftaleno

Fórmula molecular: $C_{10}H_8$

Massa molar: 128.17 $g.mol^{-1}$

Nº registo CAS: 91-20-3

Foram determinadas as pressões de vapor do naftaleno entre 0.5 Pa e 129 Pa, num intervalo de temperaturas compreendido entre 269 K e 326 K. O composto foi adquirido à Aldrich Chemical Co., e as amostras utilizadas foram purificadas por fusão por zonas, que lhes conferiu uma pureza superior a 99.99% em massa, conforme determinado por cromatografia gasosa.

Na tabela 3.4, são exibidos os resultados obtidos no estudo de uma amostra previamente fundida (à pressão atmosférica) e recristalizada na célula de vidro. Foi usada uma quantidade de composto de forma a que a altura deste na célula fosse de cerca de 1 cm após a recristalização, e a desgaseificação da amostra foi efectuada de acordo com o descrito anteriormente, através de medições a uma temperatura próxima dos 273 K, à qual a pressão de vapor do composto é de cerca de 0.8 Pa, até se verificar uma constância nos valores obtidos.

As medições foram realizadas em séries por ordem crescente de temperatura, seleccionando-se na série seguinte temperaturas intermédias das que haviam já sido estudadas. Para cada temperatura, o valor de pressão determinado, e apresentado na tabela 3.4, constitui a média de pelo menos três valores concordantes.

Os resultados obtidos, permitiram a construção do gráfico da figura 3.26, que não possui a resolução necessária à observação de qualquer curvatura, apesar da amplitude do intervalo de temperaturas representado, no qual, tal como foi referido no capítulo 2 deste trabalho, o valor de $\Delta_{cr}^{g} C_{p,m}^{0}$ não pode ser desprezado.

Tabela 3.4 – Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do naftaleno.

T / K	p / Pa	T / K	p / Pa	T / K	p / Pa
269.25	0.506	291.26	5.56	314.69	51.20
271.24	0.630	294.76	7.94	317.18	63.39
273.21	0.793	298.17	11.11	319.70	78.53
276.20	1.105	301.27	15.00	321.69	92.55
279.22	1.539	304.24	19.89	323.61	108.56
282.25	2.140	307.21	26.16	325.69	128.62
285.26	2.96	309.70	32.82		
288.26	4.07	312.20	41.09		

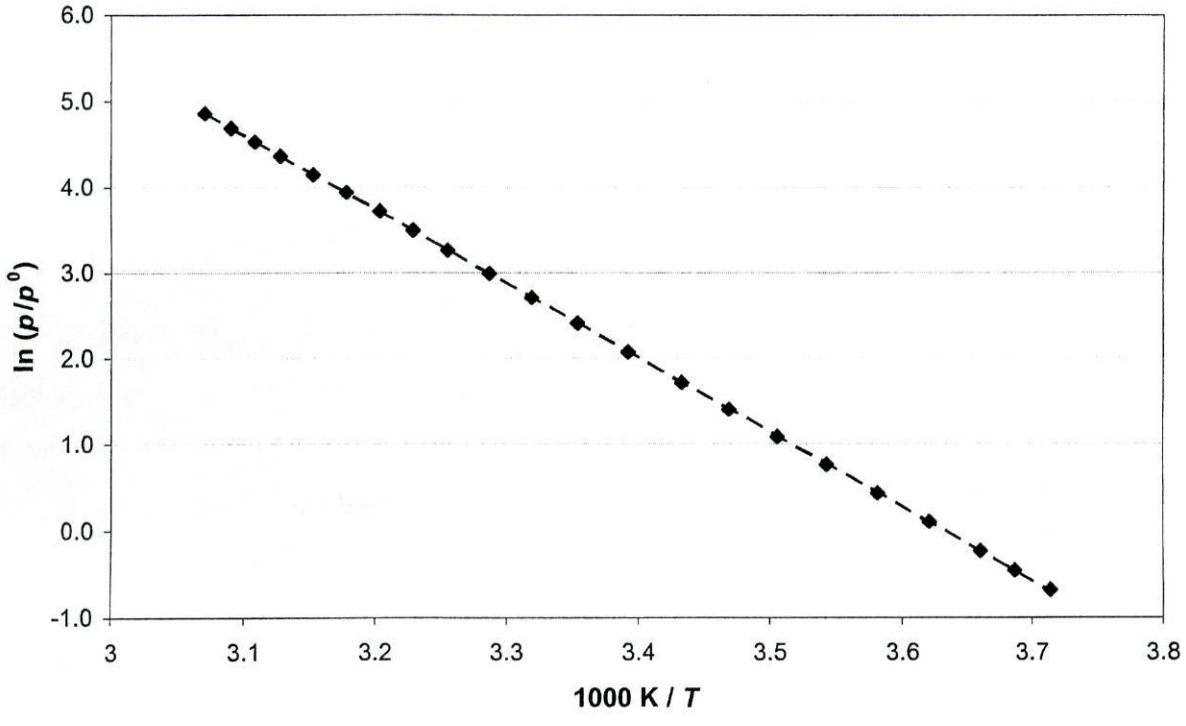


Figura 3.26 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do naftaleno.

A representação gráfica representada na figura 3.27 diz respeito à aplicação do método do arco, descrito no capítulo 2, aos valores apresentados na tabela 3.4. À excepção dos pontos experimentais correspondentes às temperaturas mais baixas, que foram desprezados, é possível observar o arco esperado. O facto de os pontos mais à direita no

gráfico não se incluírem no arco, é sobretudo devida ao facto de, supostamente, se encontrarem afectados de erros devidos ao efeito da transpiração térmica, o que evidencia a necessidade de se efectuarem as respectivas correcções para pressões inferiores 3 Pa.

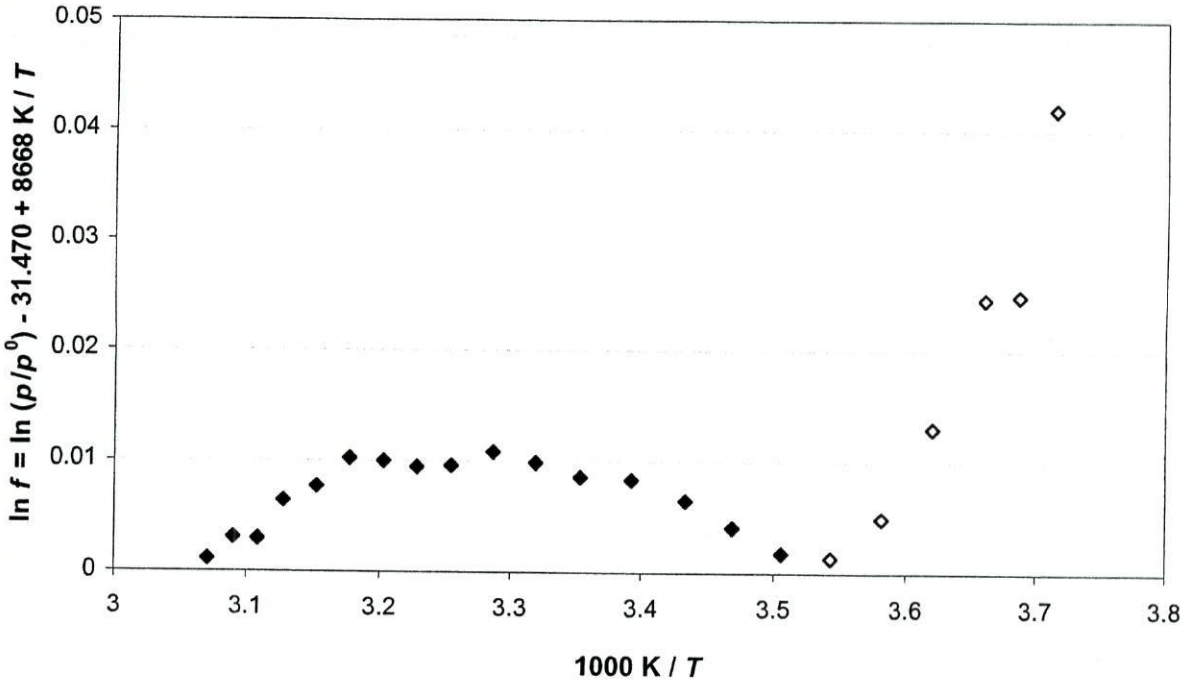


Figura 3.27 – Representação gráfica relativa à aplicação do método do arco aos resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do naftaleno.

Os valores medidos foram sujeitos a correcções para a transpiração térmica, efectuadas de acordo com o modelo proposto por Takaishi e Sensui [18], considerando d = 1 cm, relativo ao diâmetro interno do tubo de ligação ao sensor, e tendo em conta a temperatura do sensor, 150 °C. Para o diâmetro molecular do naftaleno, foi utilizado o valor indicado por Marcus [25], D = 0.587 nm. Na tabela 3.5 são apresentadas as correcções efectuadas, que chegam a ser de cerca de 20 % do valor medido para as pressões mais reduzidas, e são superiores a 2 % para uma pressão medida de 63 Pa. Tendo em conta que a maioria dos autores sugere que o efeito da transpiração térmica pode, normalmente, ser desprezado na medição de pressões de vapor superiores a 10 Pa, os valores encontrados para as correcções parecem exagerados.

Tabela 3.5 – Valores das pressões de vapor do naftaleno corrigidas para o efeito da transpiração térmica.

T / K	p / Pa	$p_{corr.}$ / Pa	$p / p_{corr.}$	$100\ (p - p_{corr.}) / p$
269.25	0.506	0.407	1.242	19.50
271.24	0.630	0.510	1.235	19.06
273.21	0.793	0.646	1.228	18.58
276.20	1.105	0.908	1.217	17.81
279.22	1.539	1.279	1.204	16.94
282.25	2.140	1.799	1.190	15.95
285.26	2.96	2.52	1.175	14.86
288.26	4.07	3.52	1.158	13.65
291.26	5.56	4.88	1.141	12.34
294.76	7.94	7.08	1.120	10.73
298.17	11.11	10.10	1.100	9.12
301.27	15.00	13.85	1.083	7.69
304.24	19.89	18.62	1.068	6.39
307.21	26.16	24.80	1.055	5.22
309.70	32.82	31.40	1.045	4.34
312.20	41.09	39.63	1.037	3.56
314.69	51.20	49.72	1.030	2.89
317.18	63.39	61.92	1.024	2.33
319.70	78.53	77.08	1.019	1.85
321.69	92.55	91.13	1.016	1.53
323.61	108.56	107.18	1.013	1.27
325.69	128.62	127.29	1.010	1.03

Na figura 3.28 é apresentada uma representação gráfica de $\log p = f(T)$ para os resultados obtidos, e para algumas séries de valores encontrados na literatura para as pressões de vapor do naftaleno compreendidas entre 0.02 Pa e 969 Pa. Na mesma figura encontram-se ainda representados os valores recomendados por alguns autores para as pressões de vapor deste composto, no mesmo intervalo de pressões, cujo limite superior se encontra próximo da pressão de vapor do naftaleno no ponto triplo.

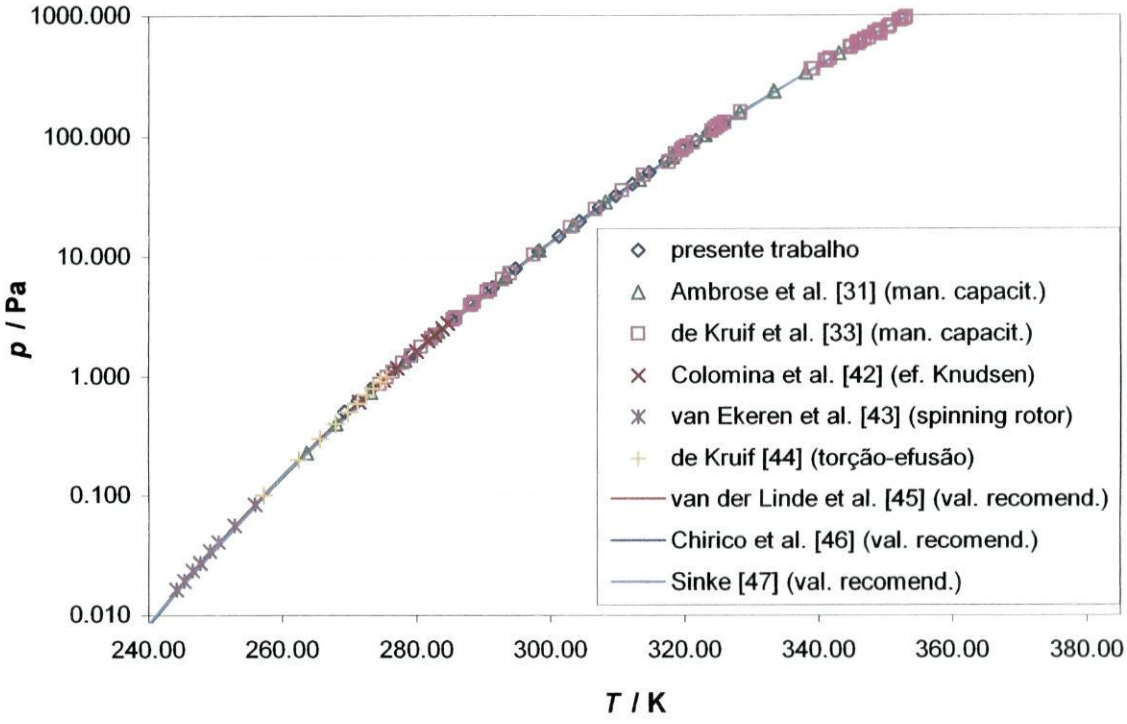


Figura 3.28 – Representação gráfica de $\log p = f(T)$ para os resultados obtidos no presente trabalho, e para valores encontrados na literatura, relativos às pressões de vapor do naftaleno.

Embora esta figura não evidencie a existência de qualquer discrepância entre as várias séries de resultados, o mesmo não acontece com a figura 3.29 onde, para o intervalo de temperaturas estudado neste trabalho, são apresentados os desvios relativos de cada série de resultados, incluindo os valores aqui determinados, relativamente aos valores de pressão de vapor recomendados por van der Linde et al. [45], que resultam da análise de 19 séries de resultados obtidos por diferentes investigadores.

Nesta figura, é notório o afastamento dos valores corrigidos de pressão de vapor determinados neste trabalho, relativamente aos valores encontrados na literatura. Por outro lado, os valores não corrigidos, com excepção dos valores de pressão inferiores a cerca de 3 Pa (os seis pontos mais à esquerda no gráfico), estão em excelente concordância com os valores recomendados por van der Linde et al. [45], e muito próximos dos valores obtidos por de Kruif et al. [33], por Ambrose et al. [31] e por Sinke [47].

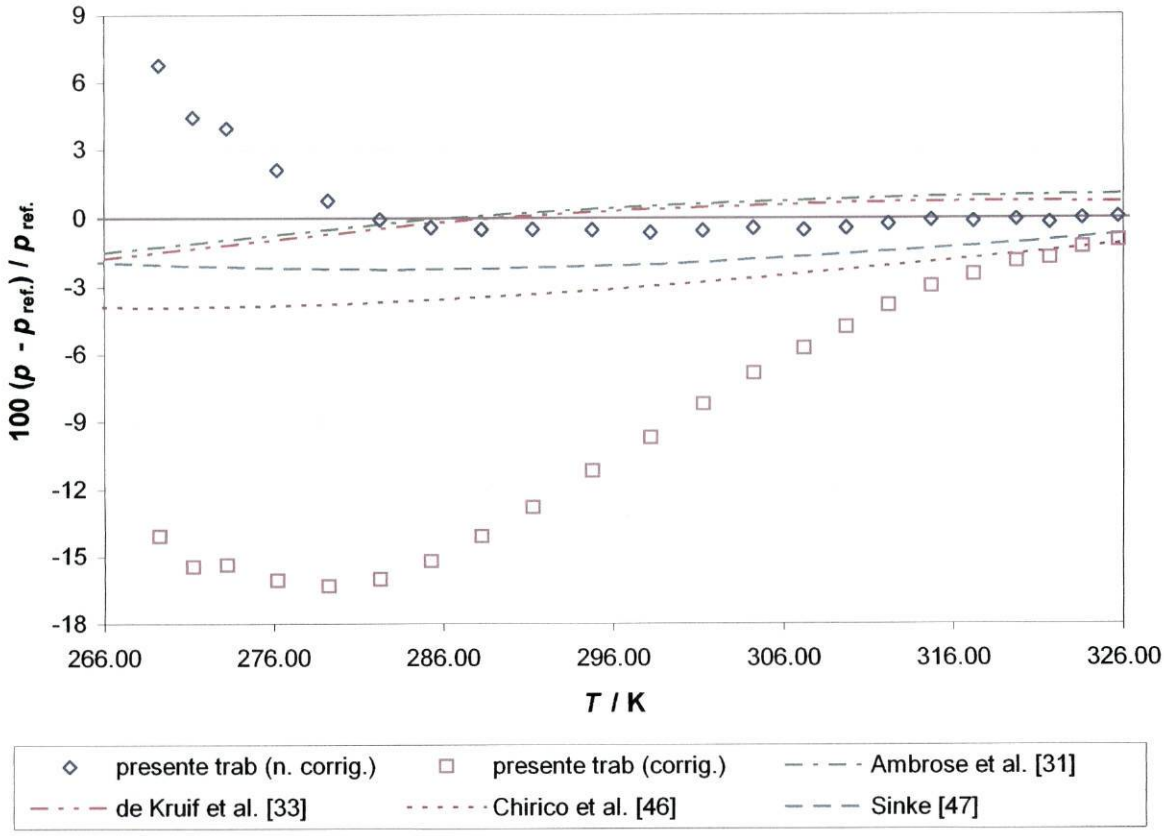


Figura 3.29 – Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos neste trabalho e das séries de resultados encontradas na literatura, relativamente às pressões de vapor recomendadas por van der Linde et al. [45], para o naftaleno.

Na figura 3.30 é apresentado um gráfico relativo à aplicação do método do arco aos resultados obtidos no presente trabalho, e aos valores encontrados na literatura. Também nesta figura, os valores corrigidos de pressão de vapor diferem significativamente dos valores encontrados na literatura e, à semelhança do que se verificou na figura 3.29, os valores de pressão não corrigidos, superiores a 3 Pa, encontram-se em concordância com os valores obtidos por de Kruif et al. [33] e com os valores recomendados por van der Linde et al. [45]. É de salientar, que embora estes valores pareçam um pouco afastados dos recomendados por Chirico et al. [46] ou Sinke [47], eles possuem uma curvatura semelhante.

No que respeita aos valores corrigidos, há ainda a salientar que as correcções de transpiração térmica não eliminaram a tendência de inversão verificada na figura 3.27 para os valores correspondentes às pressões mais reduzidas. Este facto é devido a que as correcções efectuadas para os pontos referidos não são significativamente diferentes das correcções aplicadas aos pontos imediatamente acima dos 3 Pa, o que indicia que as

correcções efectuadas são excessivas e estendem-se, de forma significativa, até valores elevados de pressão.

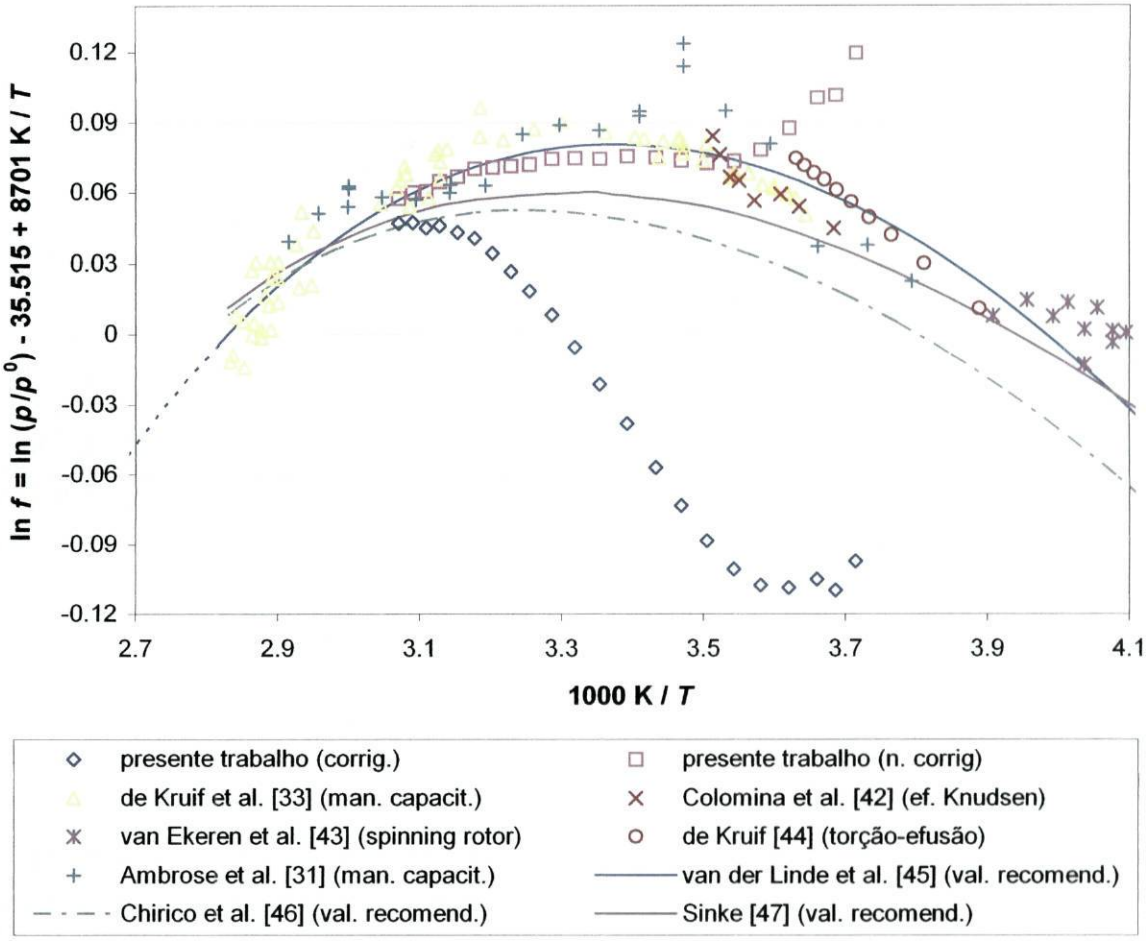


Figura 3.30 – Representação gráfica relativa à aplicação do método do arco aos resultados obtidos no presente trabalho, e a valores encontrados na literatura, referentes às pressões de vapor do naftaleno.

Não pondo em causa a aplicabilidade do modelo de Takaishi e Sensui, cuja validade tem sido ratificada por vários autores através de trabalhos experimentais e teóricos, o exagero verificado nas correcções efectuadas para a transpiração térmica, patente nas figuras 3.29 e 3.30, deverá ter origem no valor usado para o diâmetro interno do tubo onde se verifica o gradiente de temperatura, ou no valor considerado para o diâmetro molecular do composto.

O valor utilizado para o diâmetro molecular, $D = 0.587$ nm, foi referido por Marcus [25] num trabalho recente. Em cálculos efectuados, verificou-se que apenas um aumento do valor do diâmetro molecular até um valor de cerca de 0.88 nm, que é superior ao utilizado em cerca de 50 %, levaria a uma aproximação entre os valores corrigidos e a generalidade dos valores encontrados na literatura, conforme é apresentado na figura 3.31.

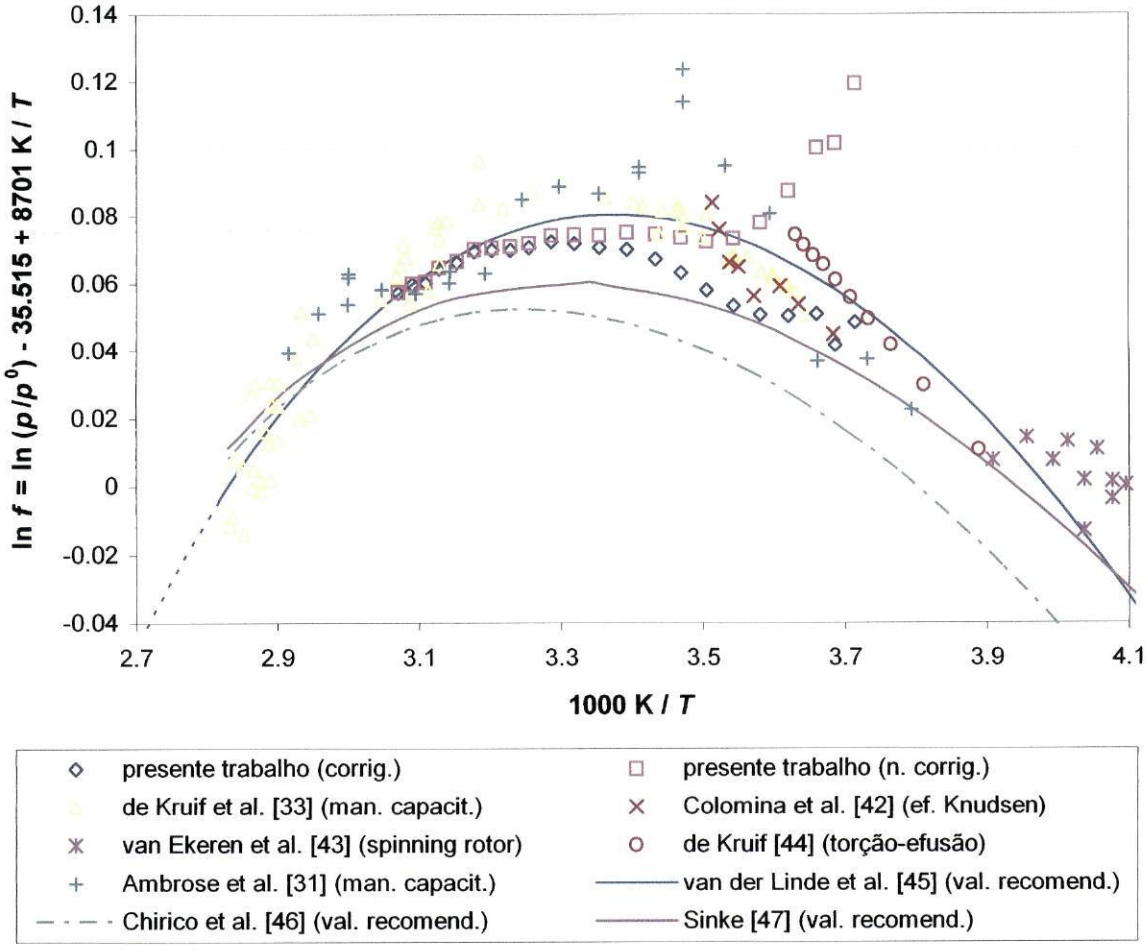


Figura 3.31 – Representação gráfica relativa à aplicação do método do arco aos resultados obtidos no presente trabalho, e a valores encontrados na literatura, referentes às pressões de vapor do naftaleno, considerando um diâmetro molecular de 0.88 nm.

De facto, o valor referido por Marcus para o naftaleno pode, à partida, parecer demasiado baixo quando comparado, por exemplo, com o valor de 0.41 nm referido por Takaishi e Sensui [18] para o diâmetro molecular do metano. Comparando os valores indicados por Marcus para os diâmetros moleculares das substâncias estudadas por Takaishi e Sensui (hidrogénio, hélio, árgon, azoto, oxigénio, entre outros), verifica-se que os valores referidos pelo primeiro são caracterizados por uma menor variação de composto para composto, sendo que para os compostos com moléculas de maiores dimensões, os valores de Marcus são de forma sistemática inferiores aos indicados por Takaishi e Sensui. A comparação entre o valor referido por Marcus para o diâmetro molecular do 1,2,4-triclorobenzeno, D = 0.59 nm, e o valor calculado por Poledníček [24] para o diâmetro da molécula de pentaclorobenzeno, D = 0.86 nm, a partir de um valor de

viscosidade, parece indicar uma vez mais que os valores estimados por Marcus podem, de facto, ser demasiado baixos.

Quanto ao valor do diâmetro interno do tubo, d, onde ocorre o gradiente de temperatura, o valor de 1 cm utilizado, correspondente ao diâmetro interior do tubo que faz a ligação entre o sensor e a ligação VCR. Verificou-se que apenas um valor de cerca de 4 cm, claramente inaceitável face às dimensões da linha de pressão, aproximaria os valores corrigidos dos valores encontrados na literatura.

Os valores de pressão, corrigidos para o efeito da transpiração térmica, foram ajustados à equação de Clarke-Glew, com vista ao cálculo dos parâmetros termodinâmicos apresentados na tabela 3.6. Na última coluna da tabela são apresentados os somatórios dos resíduos de cada ajuste. Todos os parâmetros dizem respeito à temperatura de 298.15 K e à pressão de referência $p^0 = 1$ Pa.

Tabela 3.6 – Parâmetros termodinâmicos calculados a partir do ajuste dos resultados obtidos para o naftaleno, corrigidos para o efeito da transpiração térmica, à equação de Clarke-Glew com 2, 3 e 4 parâmetros.

θ	$\Delta^{g}_{cr}G^{o}_{m}$	$\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}$	$\Delta^{g}_{cr}C^{o}_{p,m}$	$\partial\left(\Delta^{g}_{cr}C^{o}_{p,m}\right)/\partial T$	$\Sigma\left(\Delta p^2\right)^{1/2}$
K	$J\cdot mol^{-1}$	$J\cdot mol^{-1}$	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	$J\cdot K^{-2}\cdot mol^{-1}$	Pa
298.15	-5803.7 ± 12.2	73528 ± 163			3.951
298.15	-5739.0 ± 5.4	76127 ± 173	-143.8 ± 9.3		1.098
298.15	-5737.2 ± 4.9	75872 ± 186	-85.1 ± 25.8	-4.3 ± 1.8	0.813

Considerando o somatório dos resíduos na última coluna da tabela e os valores obtidos para os parâmetros termodinâmicos, um ajuste à equação de Clarke-Glew com quatro parâmetros parece trazer algumas vantagens, apesar de que, tendo em a conta as considerações tecidas no Capítulo 2 sobre os intervalos experimentais e a aplicação desta equação, era esperado que um ajuste à equação de Clarke-Glew com três parâmetros fosse suficiente. As pressões de vapor calculadas a partir dos valores corrigidos para a transpiração térmica, podem assim ser previstas pela equação 3.16:

$$R\ln(p/p^0)=\frac{5737.2}{298.15}+75872\left(\frac{1}{298.15}-\frac{1}{T}\right)-85.1\left[\left(\frac{298.15}{T}\right)-1+\ln\left(\frac{T}{298.15}\right)\right]$$
$$+\frac{298.15}{2}(-4.288)\left[\left(\frac{T}{298.15}\right)-\left(\frac{298.15}{T}\right)-2\ln\left(\frac{T}{298.15}\right)\right] \quad (3.16)$$

O ajuste dos resultados não corrigidos à equação de Clarke-Glew, conduz aos resultados exibidos na tabela 3.7. Embora a análise dos gráficos anteriores leve apenas à exclusão dos valores inferiores a 3 Pa, foram unicamente considerados apenas os valores de pressão superiores a 5 Pa. À semelhança do que foi feito na tabela 3.6, na última coluna da tabela são apresentados os somatórios dos resíduos de cada ajuste. Todos os parâmetros dizem respeito a uma temperatura de 298.15 K e à pressão de referência p^0 = 1 Pa.

Tabela 3.7 – Parâmetros termodinâmicos calculados a partir do ajuste dos resultados obtidos para o naftaleno, não corrigidos, à equação de Clarke-Glew com 2, 3 e 4 parâmetros.

θ	$\Delta^g_{cr}G^o_m$	$\Delta^g_{cr}H^o_m$	$\Delta^g_{cr}C^o_{p,m}$	$\partial\left(\Delta^g_{cr}C^o_{p,m}\right)/\partial T$	$\Sigma\left(\Delta p^2\right)^{1/2}$
K	$J\cdot mol^{-1}$	$J\cdot mol^{-1}$	$J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	$J\cdot K^{-2}\cdot mol^{-1}$	Pa
298.15	-5985.9 ± 4.7	71610 ± 63			1.059
298.15	-5966.0 ± 4.9	72385 ± 162	-42.1 ± 8.6		0.440
298.15	-5966.7 ± 5.2	72361 ± 182	-40.9 ± 23.4	≈ 0 ± 1.9	0.441

Analisando a tabela, parece não existir para esta série de resultados, qualquer vantagem em efectuar um ajuste à equação de Clarke-Glew com mais de três parâmetros, sendo assim possível prever os valores das pressões de vapor através da equação 3.17:

$$R\cdot\ln(p/p^0)=\frac{5966.0}{298.15}+72385\left(\frac{1}{298.15}-\frac{1}{T}\right)-42.1\left[\left(\frac{298.15}{T}\right)-1+\ln\left(\frac{T}{298.15}\right)\right] \quad (3.17)$$

A tabela 3.8 apresenta uma comparação entre os valores obtidos no presente trabalho, no cálculo de parâmetros termodinâmicos à temperatura de 298.15 K e a uma pressão de referência de 1 Pa, e os valores encontrados na literatura. Constam também da tabela os valores de pressão de vapor recomendados por vários autores para a temperatura de 298.15 K.

Tabela 3.8 – Comparação dos resultados obtidos neste trabalho, no cálculo de parâmetros termodinâmicos e para a pressão de vapor a 298.15 K, com valores encontrados na literatura, referentes ao naftaleno.

Autor	Método	$\Delta^{g}_{cr}G^{o}_{m}$ / J·mol^{-1}	$\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}$ / kJ·mol^{-1}	$\Delta^{g}_{cr}C^{o}_{p,m}$ / J·K^{-1}·mol^{-1}	p / Pa	Ref.
de Kruif et al.	man. capacit.	-5989.4 ± 4	72.51 ± 0.07	-57.5 ± 4	11.20	[33]
Ambrose et al. [a]	man. capacit.	-6010 ± 128	72.42 ±0.11	-60.7 ± 10	11.30	[31]
Ambrose et al.	man. capacit.	-5993	72.5 ± 0.25		11.22	[31]
van der Linde et al.	recomendado	-5980	72.26	-46	11.16	[45]
Chirico et al. [b]		-5905	72.64	-37	10.83	[46]
Sinke	saturação gás	-5929		-32.3	10.93	[47]
Colomina et al.	ef. Knudsen		72.8 ± 0.3			[42]
van Ekeren et al.	spinning rotor	-5906 ± 74	72.92 ± 0.37			[43]
de Kruif	torção-efusão		72.6 ± 0.5			[44]
Torres-Gomez et al.	d.s.c.		72.32 ± 0.40			[48]
Miller	Knudsen		72.7 ± 0.3	-59		[49]
Morawetz	calorimetria		72.05 ± 0.3			[50]
Irving	calorimetria		73.00 ± 0.3			[51]
Speirs et al.	calorimetria		73.2 ± 1			[52]
Sabbah et al. [c]			72.60 ± 0.6			[41]
média dos valores		-5959	72.61	-49	11.11	
eq. 3.16 (v. corrig.)	man. capacit.	-5737.2 ± 4.9	75.87 ± 0.18	-85 ± 26	10.12	
eq. 3.17 (n. corrig.)	man. capacit.	-5966.0 ± 4.9	72.39 ± 0.16	-42.1 ± 8.6	11.10	

a – Valores calculados por de Kruif et al. [33] por aplicação da equação de Clarke e Glew aos resultados obtidos por Ambrose et al. [31]; *b* – Valor calculado por van der Linde et al. [44] a partir dos resultados apresentados por Chirico et al. [45]; *c* – Valor recomendado pela Confederação Internacional para Análise Térmica e Calorimetria.

O valor encontrado neste trabalho para a energia de Gibbs de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, pela equação 3.17, obtida com base nos valores de pressão de vapor não corrigidos, acima de 5 Pa, não difere da generalidade dos valores encontrados na literatura, o mesmo acontecendo relativamente à entalpia de sublimação padrão. Para este parâmetro, o valor encontrado está, de resto, em perfeita harmonia com o valor recomendado por van der Linde et al. [45], e com o recomendado pela Confederação Internacional para Análise Térmica e Calorimetria [41].

Quanto aos valores obtidos no cálculo de parâmetros termodinâmicos a partir da equação 3.16, verifica-se que estes se encontram claramente em desacordo com os valores encontrados na literatura, sublinhando a falta de consistência dos valores de pressão corrigidos para o efeito da transpiração térmica.

Quanto aos valor de $\Delta_{cr}^{g} C_{p,m}^{0}$, existem claramente na literatura duas tendências, uma para valores mais elevados, da ordem de -60 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, como os referidos por de Kruif et al. [33], Ambrose et al. [31], e Miller [49], e uma tendência para valores mais baixos como os encontrados por van der Linde et al. [45], Chirico et al. [46] e Sinke [47].

Em termos de valores calorimétricos, Chirico et al. [53] determinaram num trabalho recente, o valor de 165.63 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ para a capacidade calorífica do cristal, $C_{p,m}^{0}$ (cr), que se encontra de pleno acordo com o valor encontrado por McCullough et al. em 1957 [54]. Conjugando este valor, com aquele referido pelo Thermodynamics Research Center [55] para a capacidade calorífica do gás, $C_{p,m}^{o}$ (g), de 133.02 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, obtém-se que $\Delta_{cr}^{g} C_{p,m}^{0}$ = -32.61 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, um valor bastante próximo do encontrado por Sinke [47]. O valor de $\Delta_{cr}^{g} C_{p,m}^{0}$ encontrado neste trabalho com base nos valores de pressão corrigidos, é sem dúvida alguma demasiado elevado, mesmo quando comparado com os valores próximos de -60 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ já referidos. Por outro lado, o valor dado pela equação 3.17 encontra-se de acordo com os valores referidos por van der Linde et al. [45] e por Chirico et al. [46].

Na figura 3.32 é apresentado um gráfico dos desvios relativos dos valores de pressão não corrigidos relativamente à equação 3.17. Os pontos marcados a cheio não foram utilizados na determinação da equação. São também apresentados os desvios relativos da equação 3.16, referente aos valores corrigidos, e das pressões recomendadas por alguns autores para o mesmo intervalo de temperaturas, ainda relativamente aos valores dados pela equação 3.17.

Constata-se que os valores de pressão previstos pela equação 3.17 se encontram de pleno acordo com as pressões recomendadas por van der Linde et al. [45], que são superiores em cerca de 0.7 % para as pressões mais baixas dentro do intervalo considerado. Os valores previstos por esta equação encontram-se ainda em concordância com as pressões recomendadas por de Kruif et al. [33], e com as recomendadas por Ambrose et al. [31] cujos valores são, segundo o autor, acompanhados de uma incerteza de ± 2 %. As pressões recomendadas por Sinke [47] encontram-se entre 1.5 % e 0.7 % abaixo dos

valores determinados neste trabalho, relativamente aos quais os recomendados por Chirico et al. [46] chegam a ser cerca de 3 % inferiores, para as pressões mais reduzidas.

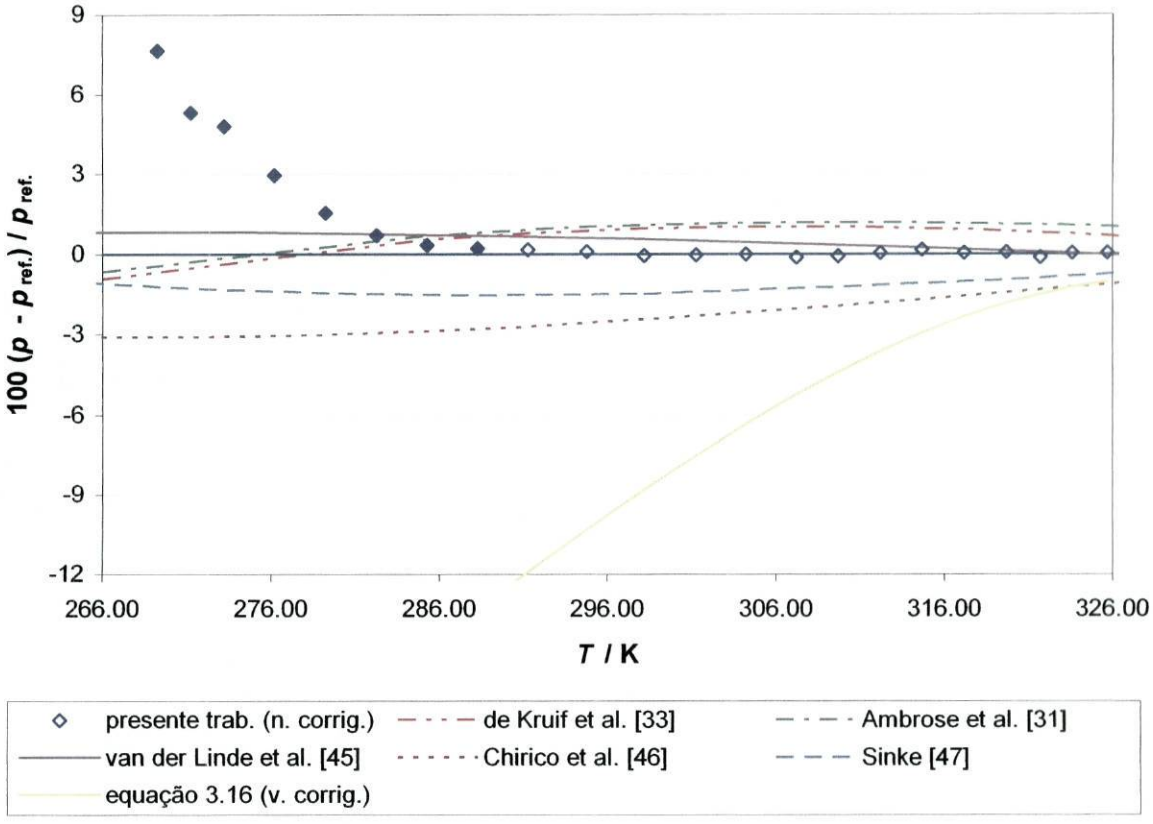


Figura 3.32 – Representação gráfica dos desvios relativos dos valores não corrigidos e das pressões recomendadas por alguns autores, relativamente à equação 3.17. Os valores não corrigidos representados a cheio não foram utilizados na determinação da equação 3.17.

A figura 3.33 diz respeito aos desvios relativos dos valores de pressão corrigidos para a transpiração térmica relativamente à equação 3.16. São igualmente apresentados os desvios relativos dos valores dados pela equação 3.17, e das pressões recomendadas por alguns autores para o mesmo intervalo de temperaturas.

Analisando a figura, é notório o afastamento da equação 3.16 relativamente a todas as outras séries, incluindo à equação 3.17, correspondente aos valores de pressão não corrigidos superiores a 5 Pa, que segue a tendência dos outros conjuntos. Verifica-se ainda que os desvios relativos dos valores de pressão corrigidos, relativamente ao próprio ajuste, equação 3.16, são algo elevados para as pressões mais baixas, atingindo mesmo valores de cerca de 10 %.

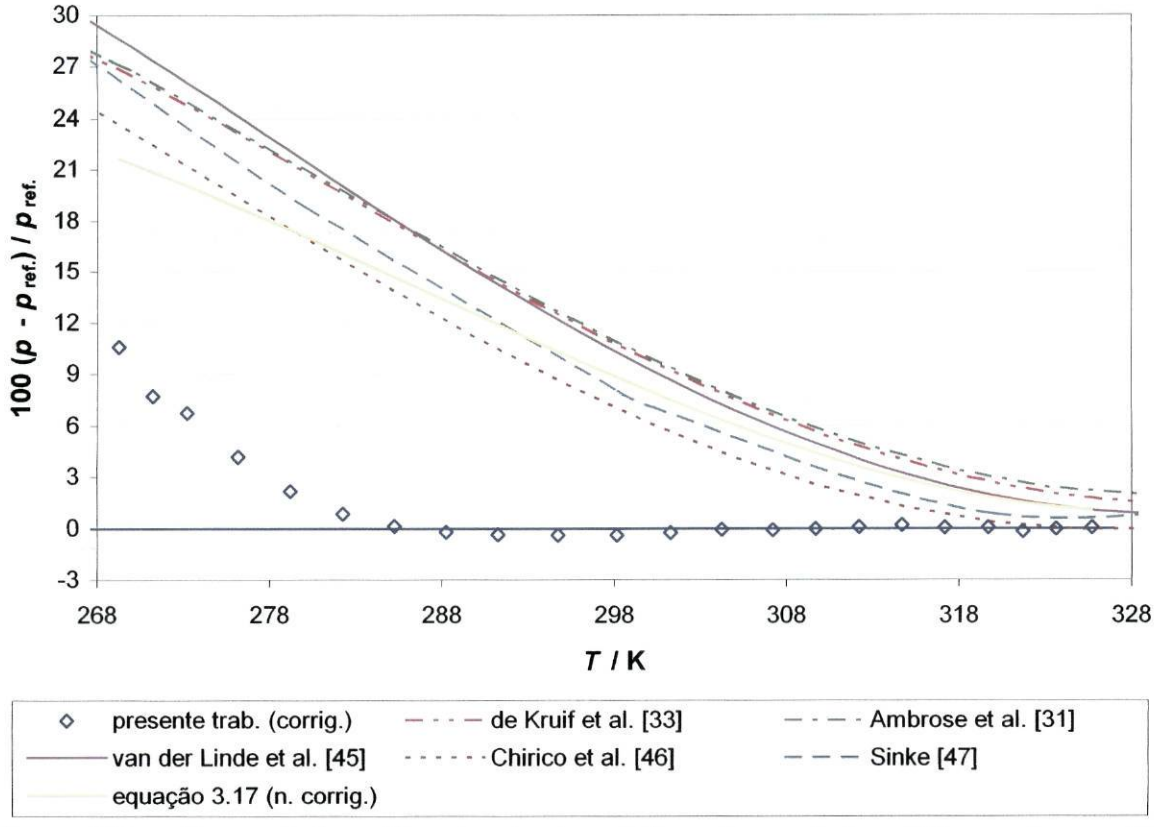
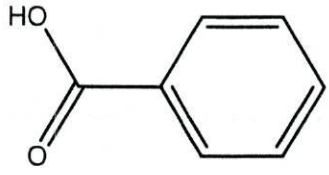


Figura 3.33 – Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos e das pressões recomendadas por alguns autores, relativamente ao ajuste efectuado com os valores corrigidos para a transpiração térmica.

Em conclusão, e tendo em conta todos os aspectos analisados para os resultados obtidos para o naftaleno, parece recomendável a utilização dos valores de pressão não corrigidos, com a obvia exclusão dos valores correspondentes às pressões mais reduzidas.

Quanto às correcções para o efeito da transpiração térmica, o principal entrave à sua aplicação pode estar relacionado com a determinação de valores fiáveis para os diâmetros moleculares. Numa tentativa de solucionar esta questão, foram aplicados outros modelos, nomeadamente o de Liang [14] e o desenvolvido por Bennett e Tompkins [15], este último frequentemente usado por autores como de Kruif e Ambrose, tendo-se verificado no entanto, que a aplicação destes modelos conduz a resultados ainda mais incoerentes, confirmando os resultados do estudo efectuado por Poulter et al. [21], oportunamente referido neste trabalho. Foi ainda aplicado o modelo de Takaishi e Sensui [18] tendo em conta as alterações propostas por Yasumoto [19], que contudo levou sensivelmente aos mesmos resultados.

3.5.2. Ácido benzóico



Ácido benzóico

Fórmula molecular: $C_7H_6O_2$

Massa molar: 122.12 $g.mol^{-1}$

Nº registo CAS: 65-85-0

Uma amostra de ácido benzóico padrão NIST 39j, foi utilizada na medição de pressões de vapor num intervalo compreendido entre 0.8 e 121 Pa, a temperaturas entre 315 e 369 K. A amostra foi previamente fundida (à pressão atmosférica) e recristalizada na célula de vidro, tendo ficado com cerca de 1 cm de altura. A desgaseificação foi efectuada com ciclos constituídos por fusão em vácuo, seguida de recristalização e evacuação do gás libertado. A obtenção de valores concordantes a uma temperatura de cerca de 315 K, à qual o composto possui uma pressão de vapor de cerca de 0.8 Pa, evidenciou a desgaseificação total da amostra.

As medições foram realizadas em séries, por ordem crescente de temperatura, seleccionando-se na série seguinte temperaturas intermédias das que haviam já sido estudadas. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.9 onde, uma vez mais, cada valor de pressão apresentado constitui a média de pelo menos três valores concordantes determinados para a mesma temperatura. O gráfico da figura 3.34 foi construído a partir dos mesmos valores.

Tabela 3.9 – Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do ácido benzóico.

T / K	p / Pa	T / K	p / Pa	T / K	p / Pa
315.22	0.835	333.11	5.13	354.14	35.16
317.20	1.027	336.11	6.86	357.12	45.32
319.20	1.263	339.10	9.11	360.10	58.13
321.19	1.548	341.99	11.91	363.21	75.05
324.15	2.102	344.98	15.66	366.19	95.24
327.14	2.839	347.99	20.57	369.17	120.56
330.13	3.83	350.94	26.67		

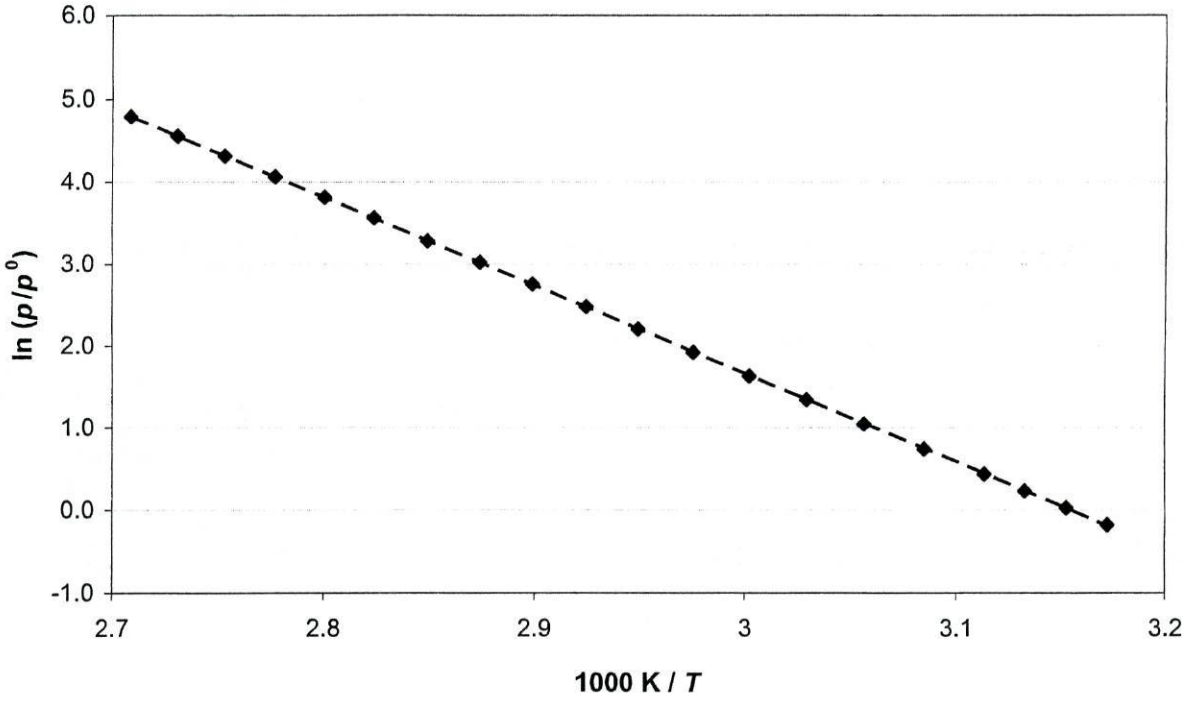


Figura 3.34 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do ácido benzóico.

A aplicação do método do arco a estes resultados, representada na figura 3.35, revela uma vez mais a incoerência dos valores de pressão inferiores a 3 Pa, à semelhança do que aconteceu com o naftaleno.

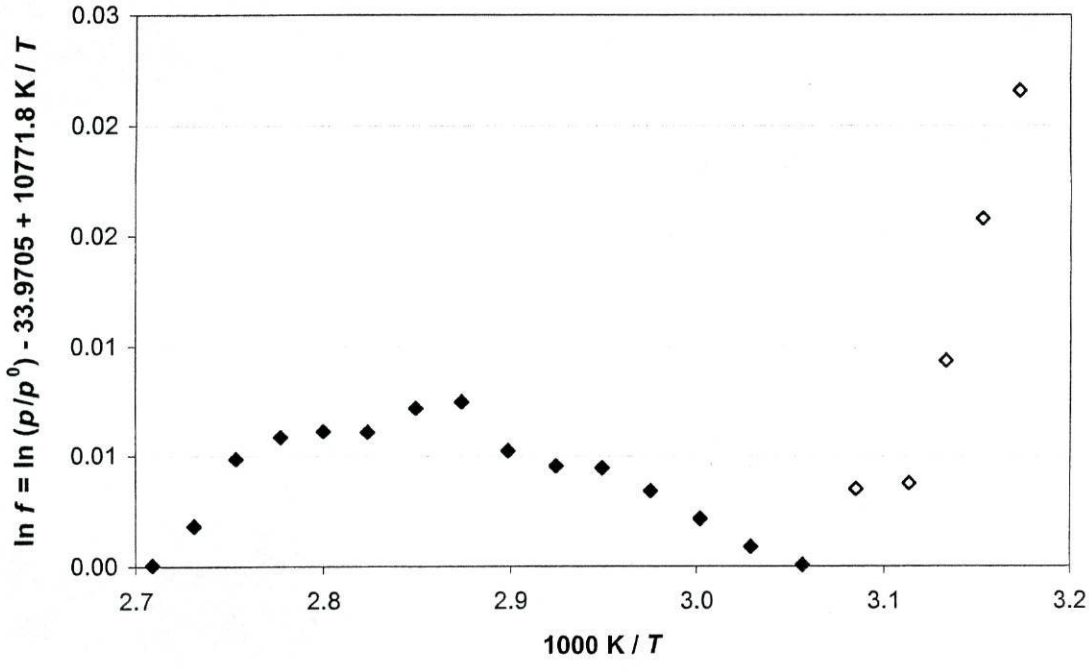


Figura 3.35 – Representação gráfica relativa à aplicação do método do arco aos resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do ácido benzóico.

Na tabela 3.10 são apresentadas as correcções relativas ao efeito da transpiração térmica para os resultados obtidos, de acordo com o modelo proposto por Takaishi e Sensui [18]. considerando d = 1 cm, relativo ao diâmetro interno do tubo de ligação ao sensor, e tendo em conta a temperatura do sensor, 150 °C. Para o diâmetro molecular do ácido benzóico foi utilizado o valor 0.612 nm [25]. As correcções revelam-se uma vez mais excessivas, sendo de cerca de 13 % do valor medido, para o valor de pressão mais reduzido, e quase de 2 % para pressões próximas dos 35 Pa, onde o efeito da transpiração térmica é, segundo a generalidade dos autores, perfeitamente desprezável.

Tabela 3.10 – Correcções relativas ao efeito da transpiração térmica para os resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do ácido benzóico.

T / K	p / Pa	$p_{corr.}$ / Pa	$p / p_{corr.}$	$100\,(p - p_{corr.}) / p$
315.22	0.835	0.729	1.145	12.64
317.20	1.027	0.902	1.139	12.19
319.20	1.263	1.115	1.132	11.70
321.19	1.548	1.375	1.126	11.19
324.15	2.102	1.885	1.116	10.36
327.14	2.839	2.570	1.105	9.48
330.13	3.83	3.50	1.093	8.53
333.11	5.13	4.74	1.082	7.55
336.11	6.86	6.41	1.070	6.56
339.10	9.11	8.60	1.059	5.58
341.99	11.91	11.35	1.049	4.70
344.98	15.66	15.06	1.040	3.85
347.99	20.57	19.93	1.032	3.09
350.94	26.67	26.02	1.025	2.46
354.14	35.16	34.50	1.019	1.88
357.12	45.32	44.66	1.015	1.44
360.10	58.13	57.49	1.011	1.09
363.21	75.05	74.44	1.008	0.81
366.19	95.24	94.67	1.006	0.60
369.17	120.56	120.03	1.004	0.44

Na figura 3.36 é apresentada uma representação gráfica de $\log p = f(T)$ para os resultados obtidos, e para séries de valores encontradas na literatura para as pressões de vapor do ácido benzóico compreendidas entre 0.06 Pa e 734 Pa. É notório o desvio que existe entre as pressões de vapor determinadas por Wiedemann [58] e os restantes conjuntos de valores apresentados no gráfico.

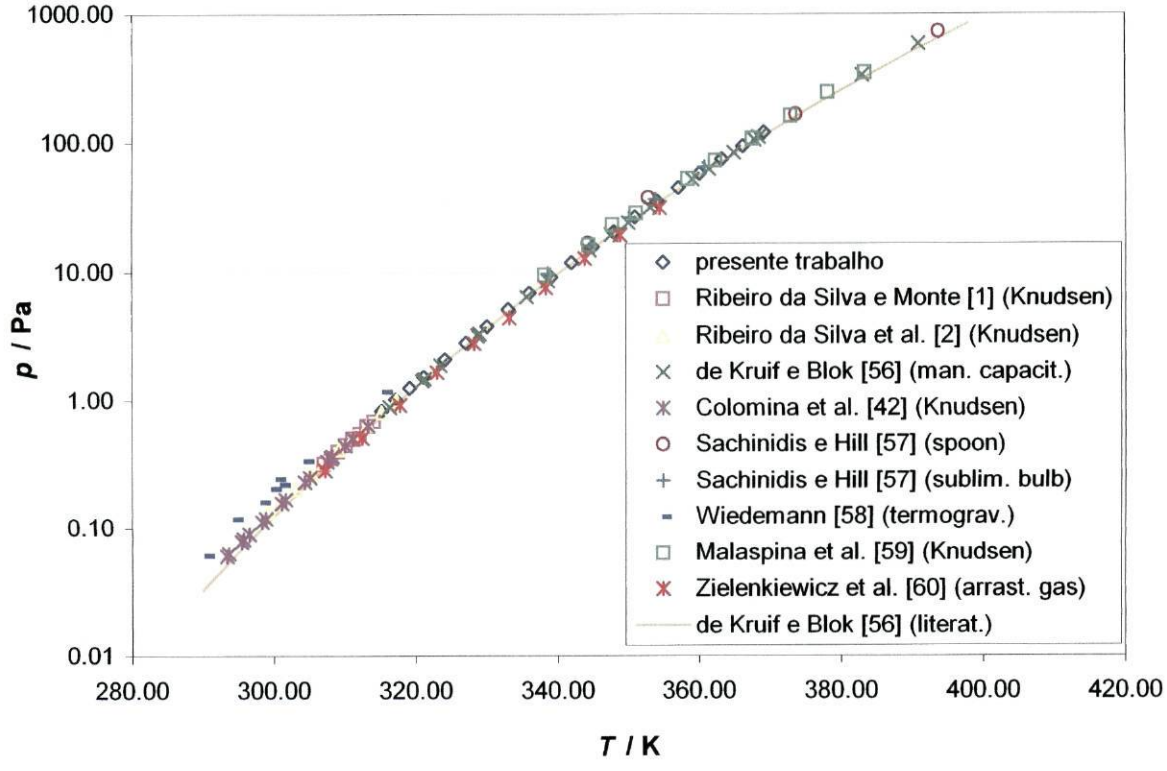


Figura 3.36 – Representação gráfica de $\log p = f(T)$ dos resultados obtidos no presente trabalho, e de valores encontrados na literatura, relativos às pressões de vapor do ácido benzóico.

Na figura 3.37 são apresentados os desvios relativos de cada série de resultados, incluindo os valores aqui determinados, relativamente aos valores de pressão de vapor determinados por de Kruif e Blok [56] com um manómetro de capacitância. São também apresentados os valores recomendados por estes autores após a análise de 24 séries de resultados experimentais publicados na literatura. Foram excluídos desta representação os resultados apresentados por Wiedemann [58], por se encontrarem consideravelmente afastados de todas as outras séries de resultados, sendo superiores entre 45 % a 80 % aos resultados obtidos por de Kruif e Blok [56].

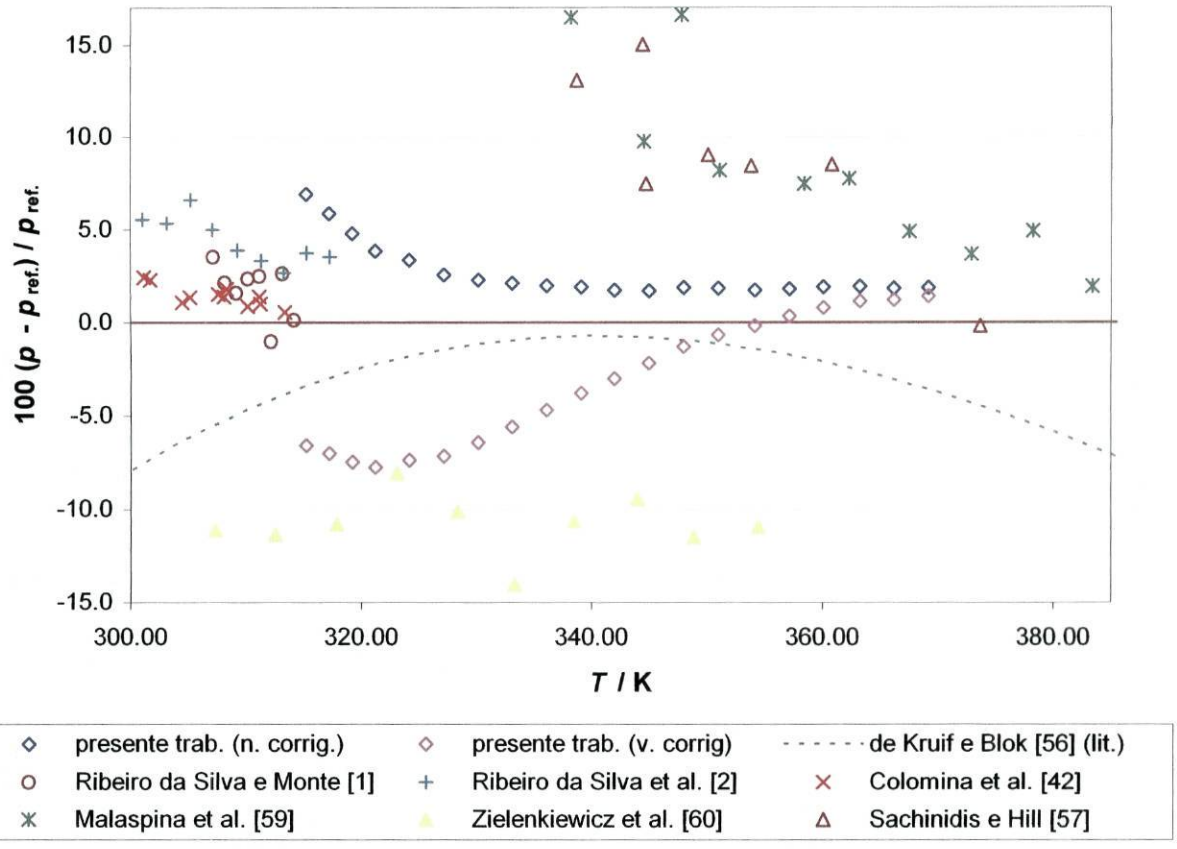


Figura 3.37 – Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos neste trabalho e de séries de resultados encontrados na literatura para o ácido benzóico, relativamente às pressões encontradas por de Kruif e Blok [56].

Excluindo os valores inferiores a 3 Pa (os cinco pontos mais à esquerda no gráfico), as pressões não corrigidas medidas neste trabalho, são cerca de 1.8 % superiores aos valores determinados por de Kruif e Blok [56]. Os resultados obtidos por Sachanidis e Hill [57] e por Malaspina et al. [59] são coerentes com os valores encontrados por de Kruif e Blok [56] e com os encontrados neste trabalho, apenas para as pressões mais elevadas.

A figura 3.38 diz respeito à aplicação do método do arco aos resultados obtidos, corrigidos e não corrigidos, e aos conjuntos de valores encontrados na literatura. É possível constatar novamente a desproporção das correcções efectuadas para a transpiração térmica, sendo notório o afastamento dos valores corrigidos relativamente às restantes séries de resultados. Os resultados obtidos por Sachanidis e Hill [57] (spoon) e por Wiedemann [58], foram excluídos da representação por se encontrarem em discordância com as restantes séries de valores.

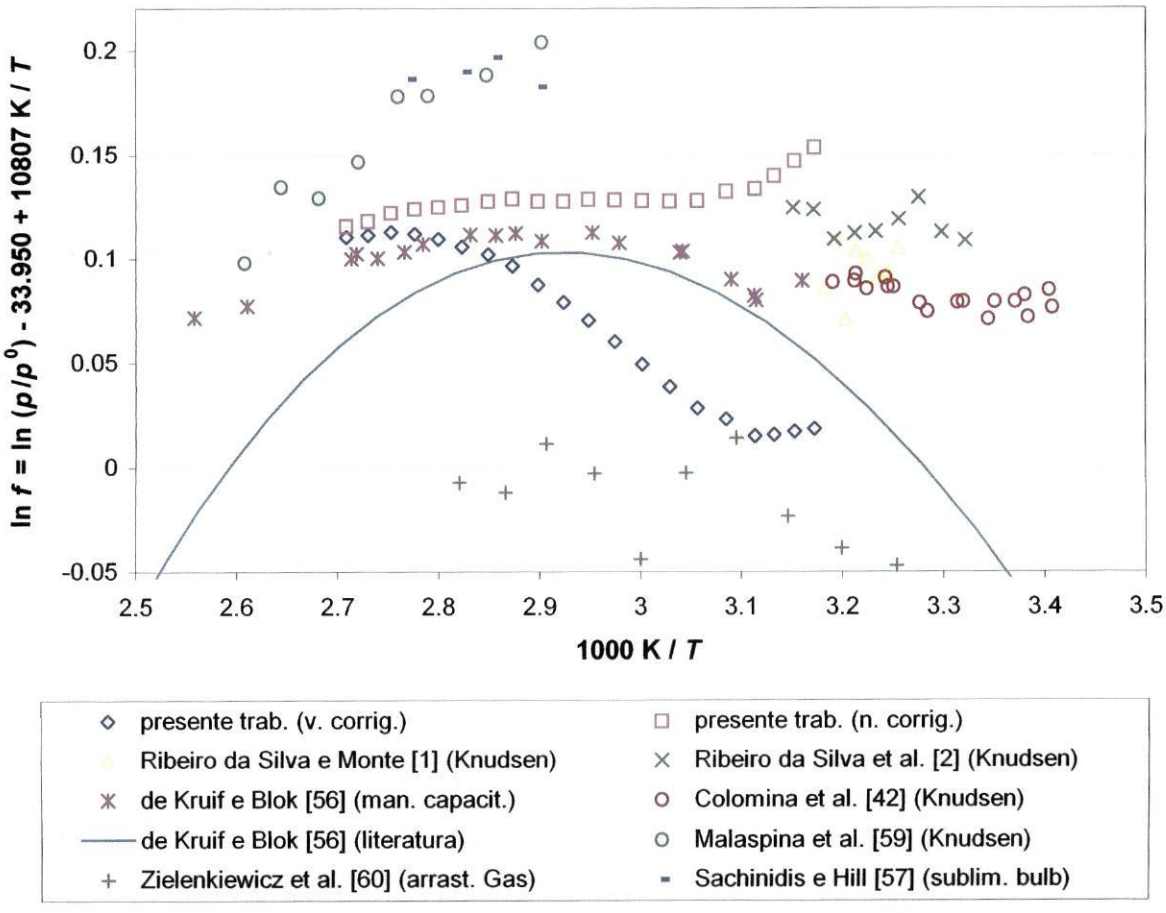


Figura 3.38 – Representação gráfica relativa à aplicação do método do arco aos resultados obtidos no presente trabalho, e a valores encontrados na literatura, referentes às pressões de vapor do ácido benzóico.

Na figura, observa-se para as pressões de vapor recomendadas por de Kruif e Blok [56] a partir da análise de resultados da literatura, uma curvatura muito acentuada quando comparada com a que caracteriza os valores medidos pelos próprios autores. Os valores não corrigidos, encontrados neste trabalho, parecem estar de acordo com os valores determinados pelo método de efusão de Knudsen por Ribeiro da Silva et al. [2]. Os valores surgem na figura ligeiramente acima dos determinados por de Kruif e Blok [56], apresentando no entanto uma curvatura semelhante.

Verificou-se que a obtenção de um arco aceitável para os valores corrigidos de pressão de vapor, com valores mais próximos dos encontrados na literatura, passaria por considerar um diâmetro $d = 6$ cm, ou um diâmetro molecular de 0.75 nm para a molécula de ácido benzóico. De forma semelhante ao efectuado para o naftaleno, foram aplicados outros modelos para a transpiração térmica, nomeadamente o de Liang [14], o de Bennett e Tompkins [15], e o modelo de Takaishi e Sensui [18] com as alterações propostas por Yasumoto [19]. Nenhum destes métodos conduziu a uma melhoria nos resultados.

Os valores de pressão não corrigidos e superiores a 5 Pa foram ajustados à equação de Clarke-Glew a três parâmetros, originando os resultados apresentados na tabela 3.11. Nesta tabela constam também os valores relativos a um tratamento conjunto dos resultados deste trabalho (não corrigidos) e dos obtidos por Ribeiro da Silva et al. [2], bem como o resultado do ajuste efectuado a partir dos valores de pressão de vapor corrigidos para a transpiração térmica. Na tabela surgem ainda os valores apresentados por de Kruif e Blok [56] a partir das pressões de vapor determinadas por estes autores, e dos valores por eles encontrados na literatura, em ajustes à mesma equação. Os parâmetros termodinâmicos dizem respeito à temperatura de 298.15 K e a uma pressão de referência de 1 Pa.

Tabela 3.11 – Parâmetros termodinâmicos calculados a partir do ajuste dos resultados obtidos na medição de pressões de vapor do ácido benzóico à equação de Clarke-Glew com 3 parâmetros, e valores encontrados na literatura derivados a partir da mesma equação.

	θ	$\Delta^{g}_{cr}G^{o}_{m}$	$\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}$	$\Delta^{g}_{cr}C^{o}_{p,m}$
	K	$J \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
este trabalho	298.15	5544 ± 34	92.22 ± 0.37	-50.0 ± 6.2
este trabalho + Ribeiro da Silva [2]	298.15	5531 ± 24	92.07 ± 0.27	-47.6 ± 4.5
este trabalho (val. corrigidos)	298.15	6239 ± 35	98.46 ± 0.39	-131 ± 6.6
de Kruif e Blok [56] (man. capacit.)	298.15	5579 ± 17	92.11 ± 0.25	-48.4 ± 5
de Kruif e Blok [56] (literatura)	298.15	5803 ± 62	95.3 ± 1.4	-124 ± 25

Os valores dos parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do ajuste dos resultados não corrigidos, encontram-se em concordância com os calculados a partir dos resultados obtidos por de Kruif e Blok [56]. Quer os valores corrigidos para a transpiração térmica, quer os resultados seleccionados da literatura por de Kruif e Blok [56] conduzem a valores substancialmente diferentes para os parâmetros termodinâmicos calculados.

O valor de $\Delta^{g}_{cr}C^{0}_{p,m}$ encontrado no presente trabalho (valores não corrigidos) encontra-se ligeiramente acima dos valores encontrados na literatura. Stull [61] refere um valor de 103.47 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ para a capacidade calorífica do gás, $C^{0}_{p,m}(g)$, e Konicek et al. [62] encontraram para $C^{0}_{p,m}(cr)$, um valor de 146.80 $J.K^{-1}.mol^{-1}$. Conjugando estes dois valores obtém-se para $\Delta^{g}_{cr}C^{0}_{p,m}$ um valor de -43.33 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, um valor mais baixo, mas

próximo do encontrado neste trabalho. Utilizando para $C^0_{p,m}$(cr), um valor mais recente, determinado por Kaji et al. [63], obtém-se $\Delta^g_{cr} C^0_{p,m}$ = -44.31 J.K^{-1}.mol^{-1}.

A tabela 3.12 apresenta uma comparação entre os valores obtidos neste trabalho para a entalpia de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, e alguns valores encontrados na literatura.

Tabela 3.12 – Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho para a entalpia de sublimação padrão do ácido benzóico à temperatura de 298.15 K, e alguns valores encontrados na literatura.

Autor	Ano	Método	$\frac{T}{K}$	$\frac{\Delta^g_{cr} H^o_m}{kJ \cdot mol^{-1}}$	Ref.
de Kruif e Blok	1982	manóm. de capacitância	298.15	92.11 ± 0.25	[56]
Ribeiro da Silva e Monte	1990	efusão de Knudsen	298.15	89.25 ± 0.85	[1]
Ribeiro da Silva et al. [a]	2003	efusão de Knudsen	298.15	90.4 ± 0.4	[2]
Sabbah et al. [b]			298.15	89.7 ± 0.5	[41]
Colomina et al.	1982	efusão de Knudsen	298.15	90.6 ± 0.2	[42]
Sachinidis e Hill	1979	"spoon gauge"	369	85 ± 2	[57]
Sachinidis e Hill	1979	"sublimation bulb"	348	88.1 ± 2	[57]
Malaspina et al.	1973	efusão de Knudsen	360	86.2 ± 0.3	[59]
Malaspina et al.	1973	calorimetria	360	86.0 ± 0.3	[59]
Zielenkiewicz et al.	1999	arrastamento de gás	358	90.5 ± 0.3	[60]
de Kruif	1980	torção-efusão	298.15	90.4 ± 1	[64]
Torres-Gómez et al.	1988	calorim. dif. varrimento	298.15	89.23 ± 0.95	[48]
Davies e Jones	1954	transpiração	365	91.4 ± 0.5	[65]
Davies e Kybett	1965	efusão de Knudsen	299	90.9	[66]
Mertl	1968	transpiração	363	88.9 ± 0.5	[67]
Ashcroft	1971	termogravimetria	314	89.1	[68]
Morawetz	1972	calorimetria	298	89.5 ± 0.17	[50]
Arshadi	1974	espectrometria de massa	296	92.9 ± 2	[69]
van Ginkel et al.	1975	efusão de Knudsen	313	92.5 ± 0.5	[70]
Santos et al.	2004	calorimetria	298.15	92.1 ± 2.6	[71]
este trabalho		manóm. de capacitância		92.22 ± 0.37	
este trab. + [2]				92.07 ± 0.27	

a – Valor calculado pelo autor a partir dos resultados obtidos por Ribeiro da Silva et al. [2], *b* – Valor recomendado pela Confederação Internacional para Análise Térmica e Calorimetria.

O valor obtido neste trabalho para a entalpia de sublimação padrão encontra-se entre os mais elevados de entre os apresentados na tabela, sem contudo se encontrar excessivamente afastado da generalidade dos valores.

Trabalhos recentes como os de van Genderen e Oonk [72], salientam a grande disparidade de resultados existentes para este composto, chamando a atenção para o facto de que alguns conjuntos de resultados apontam para um valor mais elevado que aquele que actualmente é recomendado pela Confederação Internacional para Análise Térmica e Calorimetria e que era já em 1974 o valor recomendado por Cox [73]. Este é uma questão que se estende também a outros compostos de referência, conforme foi referido por Monte [74] que analisou os valores existentes na literatura para o antraceno.

3.6. CONCLUSÕES

Finalizados os primeiros testes sobre o novo aparelho, é já possível tecer algumas considerações, quer sobre a concepção da instalação, quer sobre os procedimentos a adoptar em termos de tratamento dos resultados obtidos.

No que diz respeito à instalação, a questão mais significativa prende-se com a ligação Quick-Disconnects da MDC/Caburn utilizada na ligação à célula que contém a amostra. Apesar das características técnicas apresentadas pela marca, as limitações demonstradas por esta ligação encontram-se bem patentes no gráfico da figura 3.19, referente aos testes de hermeticidade realizados com "o-rings" de diferentes materiais. A vantagem no uso de uma célula em vidro prende-se quase exclusivamente com o facto de esta poder ser utilizada de forma descartável, uma vez que durante os ensaios o tubo se encontra dentro do vaso de paredes duplas, não existindo qualquer vantagem no facto do tubo ser transparente.

O uso de uma célula para a amostra em metal, permitiria que a ligação à linha fosse efectuada por meio de uma ligação do tipo Swagelok/VCR, que se afigura como a melhor alternativa à ligação actualmente em uso.

Relativamente ao tratamento de resultados, mais particularmente às correcções para a transpiração térmica, foram utilizados vários modelos, conduzindo, todos eles, a correcções perfeitamente desajustadas e exageradas.

Vários autores têm efectuado correcções para transpiração térmica, indicando nas suas publicações apenas o modelo utilizado, não fazendo referência aos valores considerados para o diâmetro molecular, ou para qualquer outro parâmetro, o que dificulta a avaliação das causas que conduziram às correcções exageradas verificadas neste trabalho.

Entre as causas para as anomalias notadas, poderão estar os valores utilizados para os diâmetros moleculares. É possível que a maioria dos valores encontrados para este parâmetro, sejam referentes a estados diferentes daquele que interessa considerar para o efeito da transpiração térmica.

Por outro lado, todos os modelos descritos são baseados no pressuposto de que a ligação entre as duas câmaras a diferentes temperaturas é efectuada por um tubo linear, não sendo sequer referida qualquer influência do comprimento deste tubo. Na prática, é difícil conceber uma instalação com estas características, e poder-se-ia pensar que poderia ser esta a origem dos problemas observados. No entanto, a instalação agora construída não difere significativamente das instalações desenvolvidas e utilizadas por autores que, aparentemente com sucesso, aplicaram correcções de transpiração térmica.

É recomendável que se efectue o estudo um maior número de compostos, e que se utilizem para as correcções valores fidedignos de diâmetros moleculares, para que se possa chegar a alguma conclusão sobre esta matéria.

REFERÊNCIAS

1- M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, Thermochim. Acta 171 (1990) 169-183.

2- M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, MEDICTA2003, 6th Mediterranean Conference on Calorimetric and Thermal Analysis, P2-5, Porto, Portugal, 2003.

3- M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão, M. J. S. Monte, J. M. Gonçalves, F. Jiye, J. Chem. Thermodyn. 31 (1999) 1067–1075.

4- D. Alpert, C. G. Matland, A. C. McCoubrey, Rev. Sci. Instrum. 22 (1951) 370. (citado na referência 5)

5- J. F. O'Hanlon, A User's Guide to Vacuum Technology, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1989.

6- C. Newman, Math. Phys. K. 24 (1872) 49. (citado na referência 5)

7- J. C. Maxwell, Collected papers, vol. 2, p704, New York, 1953. (citado na referência 5)

8- M. Knudsen, Ann. Physik. 33 (1910) 1435.

9- J. P. Bromberg, J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 801.

10- B. K. Annis, J. Chem. Phys. 57 (1972) 2898-2905.

11- S. K. Loyalka, J. Chem. Phys. 55 (1971) 4497.

12- S. K. Loyalka, J. Chem. Phys. 63 (1975) 4054-4060.

13- S. C. Liang, J. Phys. Chem. 56 (1952) 660-662.

14- S. C. Liang, J. Phys. Chem. 57 (1953) 910-911.

15- M. J. Bennett, F. C. Tompkins, Trans. Faraday Soc. 53 (1957) 185-192.

16- A. J. Rosenberg, C. S. Martel, Jr., J. Phys. Chem. 62 (1958) 457-459.

17- T. Edmonds, J. P. Hobson, J. Vac. Sci. Technol. 2 (1965) 192.

18- T. Takaishi, Y. Sensui, Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 2503-2514.

19- I. Yasumoto, J. Phys. Chem. 84 (1980) 589-593.

20- J. Šetina, Metrologia 36 (1999) 623-626.

21- K. F. Poulter, M.-J. Rodgers, P. J. Nash, T. J. Thompson, M. P. Perkin, Vacuum 33 (1983) 311-316.

22- D. C. York, A. Chambers, A. D. Chew, A. P. Troup, Vacuum 55 (1999) 133-139.

23- S.-I. Nishizawa, M. Hirata, Vacuum 67 (2002) 301-306.

24- M. Poledníček, Development of Instruments for Obtaining Thermodynamic Data in Systems of Enviromental and Energetic Interest, Ph D co-theses, Université Blaise Pascal, Clermont–Ferrand, France, Université Claude Bernard, Lion, France, Institute of Chemical Technology, Faculty of Chemical Engineering, Prague, Czech Republic, 2000.

25- Y. Marcus, J. Phys. Org. Chem. 16 (2003) 398-408.

26- T. H. Chung, L. L. Lee, K. E. Starling, Ind. Eng. Chem. Fundam. 23 (1984) 8.

27- T. H. Chung, L. L. Lee, K. E. Starling, Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 671.

28- R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, 1987.

29- W. D. Monnery, A. K. Mehrotra, W. Y. Svrcek, Fluid Phase Equilib. 117 (1996) 378-385.

30- A. M. Elsharkawy, Fluid Phase Equilib. 218 (2004) 1-13.

31- D. Ambrose, I. J. Lawrenson, C. H. S. Sprake, J. Chem. Thermodyn. 7 (1975) 1173-1176.

32- C. G. de Kruif, A. C. G. van Genderen, J. C. W. G. Bink, H. A. J. Oonk, J. Chem. Thermodyn. 13 (1981) 457-463.

33- C. G. de Kruif, T. Kuipers, J. C. van Miltenburg, R. C. F. Schaake, G. Stevens, J. Chem. Thermodyn. 13 (1981) 1081-1086.

34- P. Tobaly, G. Lanchec, J. Chem. Thermodyn. 25 (1993) 503-510.

35- I. Mokbel, E. Rauzy, H. Loiseleur, C. Berro, J. Jose, Fluid Phase Equilib. 108 (1995) 103-120.

36- H. Kasehgari, I. Mokbel, C. Viton, J. Jose, Fluid Phase Equilib. 87 (1993) 133-152.

37- K. Sasse, J. Jose, J. C. Merlin, Fluid Phase Equilib. 42 (1988) 287-304.

38- J. M. S. Fonseca, M. Fulem, P. Dudková, K. Růžička, M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, V. Růžička, em: Book of Abstracts of the 15th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2002, p.110, Praga, República Checa, 2002.

39- M. Poledníček, V. Roháč, V. Růžička, K. Růžička, 13th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'98, E4.1, Praga, República Checa, 1998.

40- A. J. Head, R. Sabbah, IUPAC Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties, editor: K. N. Marsh, Blackwell, Oxford, 1987.

41- R. Sabbah, A. Xu-wu, J. S. Chickos, M. L. Planas Leitão, M. V. Roux, L. A. Torres, Thermochim. Acta 331 (1999) 93-204.

42- M. Colomina, P. Jimenez, C. Turrion, J. Chem. Thermodyn. 14 (1982) 779-784.

43- P. J. van Ekeren, M. H. G. Jacobs, J. C. A. Offringa, C. J. de Kruif, J. Chem. Thermodyn. 15 (1983) 409-417.

44- C. G. de Kruif, J. Chem. Thermodyn. 12 (1980) 243-248.

45- P. R. van der Linde, J. G. Blok, H. A. J. Oonk, J. Chem. Thermodyn. 30 (1998) 909-917.

46- R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, W. V. Steele, J. Chem. Thermodyn. 25 (1993) 1461-1494.

47- G. C. Sinke, J. Chem. Thermodyn. 6 (1974) 311-316.

48- L. A. Torres-Gómez, G. Barreiro-Rodriguez, A. Galarza-Mondragón, Thermochim. Acta 124 (1988) 229-233.

49- G. Miller, J. Chem. Eng. Data 8 (1963) 69.

50- E. Morawetz, J. Chem. Thermodyn. 4 (1972) 455.

51- R. J. Irving, J. Chem. Thermodyn. 4 (1972) 793.

52- D. M. Speirs, F. D. Rossini, J. Phys. Chem. 64 (1960) 1723.

53- R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, W. V. Steele, J. Chem. Thermodyn. 34 (2002) 1873-1884.

54- J. P. McCullough, H. L. Finke, J. F. Messerly, S. S. Todd, T. C. Kincheloe, G. Waddington, J. Phys. Chem. 61 (1957) 1105-1116.
(citado em: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No 69, March 2003 – http://webbook.nist.gov/chemistry/)

55- Selected Values of Properties of Chemical Compounds, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University, College Station, Texas, 1997.
(citado em: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No 69, March 2003 – http://webbook.nist.gov/chemistry/)

56- C. G. de Kruif, J. G. Blok, J. Chem. Thermodyn. 14 (1982) 201-206.

57- J. Sachinidis, J. O. Hill, Thermochim. Acta 35 (1980) 59-66.

58- H. G. Wiedemann, Thermochim. Acta 3 (1972) 355-366.

59- L. Malaspina, R. Gigli, G. Bardi, J. Chem. Phys. 59 (1973) 387-394.

60- W. Zielenkiewicz, G. L. Perlovich, M. Wszelaka-Rylik, J. Therm. Anal. Cal. 57 (1999) 225-234.

61- D. R. Stull, Jr., The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, Wiley, New York, 1969.

62- J. Konicek, J. Suurkuusk, I. Wadso, Chemica Scripta, 1, (1971) 217-220.
(citado em: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No 69, March 2003 – http://webbook.nist.gov/chemistry/)

63- K. Kaji, K. Tochigi, Y. Misawa, T. Suzuki, J. Chem. Thermodyn. 25 (1993) 699-709.

64- C. G. de Kruif, resultados não publicados.
(citado na referência 56)

65- M. Davies, J. I. Jones, Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 1042.
(citado na referência 56)

66- M. Davies, B. Kybett, Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 1608.
(citado na referência 56)

67- I. Mertl, Chem. Listy 62 (1968) 584.
(citado na referência 56)

68- S. J. Ashcroft, Thermochim. Acta 2 (1971) 512.

69- M. R. Arshadi, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 70 (1974) 1569.

70- C. H. D. van Ginkel, C. G. de Kruif, F. E. B. de Waal, J. Phys. E 8 (1975) 490.
(citado na referência 56)

71- L. M. N. B. F. Santos, B. Schröder, O. O. P. Fernandes, M. A. V. Ribeiro da Silva, Thermochim. Acta 415 (2004) 15-20.

72- A. C. G. van Genderen, H. A. J. Oonk, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 213 (2003) 107-115.

73- J. D. Cox, Pure Appl. Chem. 40 (1974) 424.

74- M. J. S. Monte, MEDICTA2003, 6th Mediterranean Conference on Calorimetric and Thermal Analysis, K7, Porto, Portugal, 2003.

CAPÍTULO 4
PURIFICAÇÃO E ANÁLISE TÉRMICA DOS DERIVADOS *PARA*-SUBSTITUÍDOS DO ÁCIDO BENZÓICO

FACULDADE DE CIÊNCIAS U.P.
BIBLIOTECA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

4.1. COMPOSTOS ESTUDADOS

Neste trabalho, foram estudados pelo método de efusão de Knudsen, catorze ácidos carboxílicos derivados do ácido benzóico na posição *para*-, dando continuidade a uma série de estudos sobre a volatilidade de compostos orgânicos cristalinos que tem vindo a ser realizado pelo Grupo de Termoquímica do CIQ-UP, cujo principal objectivo é, o estabelecimento de correlações entre diferentes parâmetros termodinâmicos referentes ao equilíbrio de sublimação, e o relacionamento desses parâmetros com características estruturais de compostos orgânicos.

Este estudo compõe-se de duas partes. Na primeira parte realizou-se o estudo do ácido 4-hidroxibenzóico e de oito ácidos 4-alquiloxibenzóicos de cadeia linear. Os resultados obtidos são discutidos no capítulo 6 deste trabalho e comparados com os valores recentemente determinados para os ácidos 4-alquilbenzóicos [1,2]. Na segunda parte foram estudados outros cinco derivados *para*-substituídos do ácido benzóico, cujos resultados são igualmente discutidos no capítulo 6 em conjunto com os valores existentes na literatura para outros ácidos benzóicos *para*-substituídos.

4.1.1. Ácido 4-hidroxibenzóico e ácidos 4-alquiloxibenzóicos

De uma forma geral, o ácido 4-hidroxibenzóico e os ácidos 4-alquiloxibenzóicos de cadeia linear estudados, podem ser representados da forma apresentada na figura 4.1, onde $R = C_nH_{2n+1}$, e n representa o número de átomos de carbono da cadeia alifática, variando neste trabalho entre zero, para o ácido 4-hidroxibenzóico, e oito para o ácido 4-octiloxibenzóico.

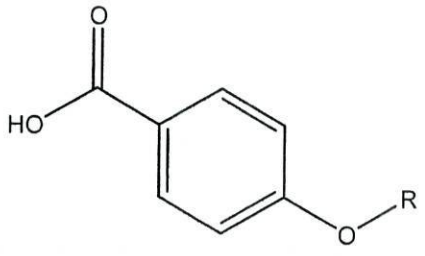


Figura 4.1 – Representação genérica das fórmulas de estrutura do ácido 4-hidroxibenzóico e dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos. $R = C_nH_{2n+1}$, onde n é o número de átomos de carbono presentes na cadeia alifática.

As fórmulas químicas dos compostos estudados são apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Ácido 4-hidroxibenzóico e ácidos 4-alquiloxibenzóicos estudados.

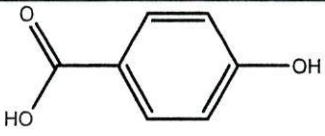
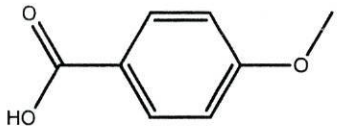
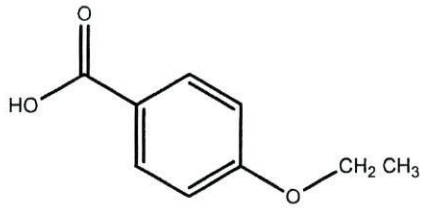
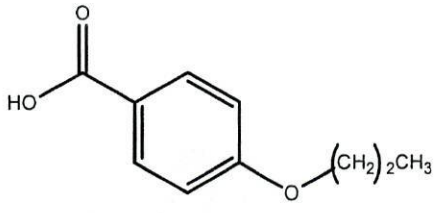
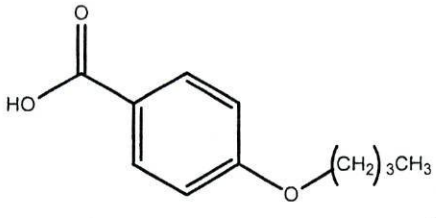
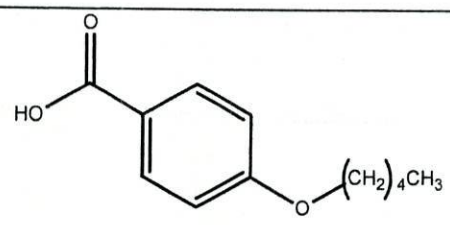
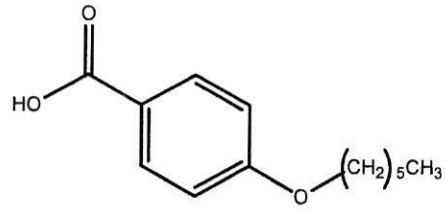
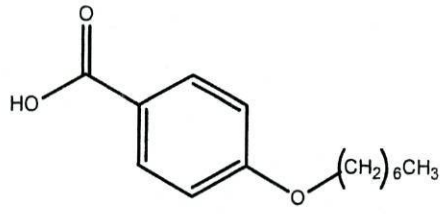
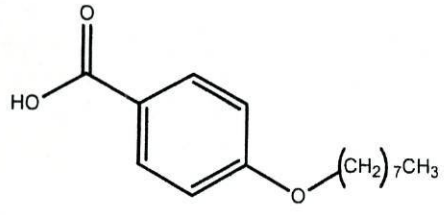
n	Composto	Fórmula molecular	Massa molar / g.mol^{-1}	CAS nº
0	 Ácido 4-hidroxibenzóico	$C_7H_6O_3$	138.12	99-96-7
1	 Ácido 4-metoxibenzóico	$C_8H_8O_3$	152.15	100-09-4
2	 Ácido 4-etoxibenzóico	$C_9H_{10}O_3$	166.17	619-86-3
3	 Ácido 4-propoxibenzóico	$C_{10}H_{12}O_3$	180.20	5438-19-7
4	 Ácido 4-butoxibenzóico	$C_{11}H_{14}O_3$	194.23	1498-96-0

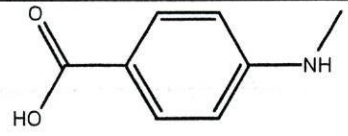
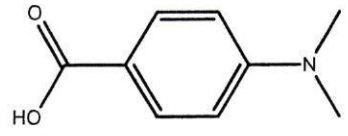
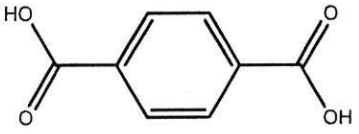
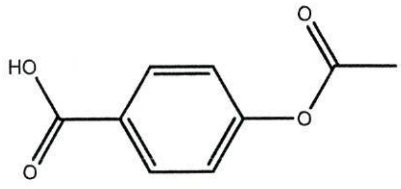
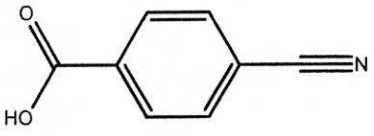
Tabela 4.1 – Ácido 4-hidroxibenzóico e ácidos 4-alquiloxibenzóicos estudados (continuação).

n	Composto	Fórmula molecular	Massa molar / g.mol^{-1}	CAS nº
5	 Ácido 4-pentiloxibenzóico	$C_{12}H_{16}O_3$	208.25	15872-41-0
6	 Ácido 4-hexiloxibenzóico	$C_{13}H_{18}O_3$	222.28	1142-39-8
7	 Ácido 4-heptiloxibenzóico	$C_{14}H_{20}O_3$	236.31	15872-42-1
8	 Ácido 4-octiloxibenzóico	$C_{15}H_{22}O_3$	250.33	2493-84-7

4.1.2. Outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico

Na tabela 4.2 são apresentados os restantes derivados *para*-substituídos do ácido benzóico, estudados no presente trabalho.

Tabela 4.2 – Outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico estudados.

Composto	Fórmula molecular	Massa molar / g.mol^{-1}	CAS nº
 Ácido 4-metilaminobenzóico	$C_8H_9NO_2$	151.16	10541-83-0
 Ácido 4-dimetilaminobenzóico	$C_9H_{11}NO_2$	165.19	619-84-1
 Ácido 1,4-benzenodicarboxílico (Ácido tereftálico)	$C_8H_6O_4$	166.13	100-21-0
 Ácido 4-acetoxibenzóico	$C_9H_8O_4$	180.16	2345-34-8
 Ácido 4-cianobenzóico	$C_8H_5NO_2$	147.13	619-65-8

4.2. PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

Os compostos foram obtidos da Aldrich Chemical Co., tendo sido purificados por sublimação sob pressão reduzida ($p \approx 1$ Pa), com excepção do ácido 4-etoxibenzóico que

foi purificado por fusão por zonas [3]. Foi ainda adquirida à Aldrich uma segunda amostra de ácido 4-heptiloxibenzóico, de um lote diferente, com vista à repetição de alguns ensaios, por forma a confirmar os resultados obtidos com amostras do primeiro lote.

A pureza dos compostos foi posteriormente verificada por calorimetria diferencial de varrimento, d.s.c., sendo a fracção mássica de impurezas calculada pelo programa SetSoft v1.54 da marca Setaram, com base num conceito de fusão fraccionada [4]. Pormenores dos estudos realizados por d.s.c. serão referidos mais à frente neste capítulo.

Nas tabelas 4.3 e 4.4 encontram-se os graus de pureza certificados pela Aldrich para os lotes adquiridos. Nas mesmas tabelas são ainda apresentadas as condições de purificação, bem como o grau de pureza dos compostos determinada por d.s.c. após a purificação realizada.

4.2.1. Ácido 4-hidroxibenzóico e ácidos 4-alquiloxibenzóicos

Tabela 4.3 – Grau de pureza certificada pela Aldrich para o lote do ácido 4-hidroxibenzóico e para os lotes dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos adquiridos. Métodos de purificação utilizados neste trabalho e pureza dos compostos após purificação.

Composto	Lote	Pureza (% massa) - método de análise -Aldrich-	Purificação	Pureza, (% massa) -d.s.c.-
Ác. 4-hidroxibenzóico	S05151	99.80 % - GC	sublim. a 350 K	99.95 %
Ác. 4-metoxibenzóico	21992	99.80 % - HPLC	sublim. a 380 K	99.97 %
Ác. 4-etoxibenzóico	U00995	99.71 % - GC	fusão por zonas	99.99%
Ác. 4-propoxibenzóico	U05592	99.76 % - GC	sublim. a 390 K	99.99 %
Ác. 4-butoxibenzóico	34865	não disponível	sublim. a 390 K	99.98 %
Ác. 4-pentiloxibenzóico	06520LX	99.4 % - GLC	sublim. a 390 K	99.99 %
Ác. 4-hexiloxibenzóico	73127	não disponível	sublim. a 395 K	99.97 %
Ác. 4-heptiloxibenzóico	02228LW	99.4 % - GLC	sublim. a 285 K	99.96 %
Ác. 4-heptiloxibenzóico	07422JB	99.9 % - GLC	–	–
Ác. 4-octiloxibenzóico	20422CA	99.7 % - GLC	sublim. a 395 K	99.98%

GC: cromatografia gasosa; HPLC: cromatografia líquida de alta resolução; GLC: cromatografia gás-líquido.

4.2.2. Outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico

Tabela 4.4 – Grau de pureza certificada pela Aldrich para os lotes dos restantes derivados *para*-substituídos do ácido benzóico adquiridos. Métodos de purificação utilizados neste trabalho e pureza dos compostos após purificação.

Composto	Lote	Pureza (% massa) - método de análise -Aldrich-	Purificação	Pureza, (% massa) -d.s.c.-
Ác. 4-metilaminobenzóico	30598	97.8 % - GC	sublim. a 420 K	99.94 %
Ác. 4-dimetilaminobenzóico	21020CO	99.7 % - GLC	sublim. a 415 K	99.62 %
Ác. tereftálico	12204MI	99.5 % - GLC	seco em vác. 425 K	–
Ác. 4-acetoxibenzóico	02712BP	98.6 % - NaOH	sublim. a 420 K	99.63 %
Ác. 4-cianobenzóico	31980	99.00 % - HPLC	sublim. a 410 K	99.96 %

GC: cromatografia gasosa; GLC: cromatografia gás-líquido; NaOH: titulação com solução de NaOH; HPLC: cromatografia líquida de alta resolução.

4.3. ESTUDO DE TRANSIÇÕES EM FASE CONDENSADA

O estudo de transições em fase condensada, foi efectuado para todos os compostos através de análise térmica, por calorimetria diferencial de varrimento (d.s.c.). Este é um dos métodos de análise térmica mais comuns, permitindo detectar qualquer processo que envolva a libertação ou a absorção de energia com a variação da temperatura, através de um programa de aquecimento ou arrefecimento pré-definido.

Os aparelhos de d.s.c. do mesmo tipo do utilizado neste trabalho, medem o fluxo de calor entre a célula onde se encontra a amostra e uma célula de referência. Considerando o simples aquecimento de ambas as células, o fluxo de calor entre elas é aproximadamente constante dando origem no termograma à linha de base. Sempre que ocorre um processo físico ou químico, que envolva transferência de energia de, ou para a amostra, a linha de base sofre uma perturbação, surgindo no termograma um pico no sentido positivo ou negativo, conforme se trate, respectivamente, de um processo exotérmico ou endotérmico. A integração das áreas desses picos com ajuda de um programa adequado, permite conhecer a energia envolvida no processo, e a temperatura a que este ocorre. Informações

bastante detalhadas sobre a base desta técnica, a sua versatilidade e aplicações, podem ser encontradas na literatura recente [5,6].

No presente trabalho foi usado um calorímetro comercial, SETARAM DSC 141, de compensação de calor, tendo sido aplicados programas de aquecimento de 2 $K.min^{-1}$, entre uma temperatura inicial de aproximadamente 298 K e uma temperatura cerca de 10 a 15 K superior à temperatura de fusão ou de isotropização, no caso de compostos com propriedades de cristal líquido. Dada os largos intervalos de temperaturas nos quais foram estudados os compostos, e considerando as respectivas volatilidades, as amostras foram colocadas em cadinhos de aço inoxidável hermeticamente fechados. Em cada cadinho foi usada uma massa de cerca de 10 mg de composto. A escala de potência do calorímetro foi calibrada com a medição da entalpia de fusão de índio de elevada pureza, e a sua escala de temperatura foi calibrada através da medição das temperaturas de fusão do naftaleno, do ácido benzóico e de índio, todos eles de pureza elevada [7].

4.3.1. Ácido 4-hidroxibenzóico e ácidos 4-alquiloxibenzóicos

São apresentados em seguida, alguns dos termogramas obtidos neste trabalho, referentes ao ácido 4-hidroxibenzóico e aos ácidos 4-alquiloxibenzóicos.

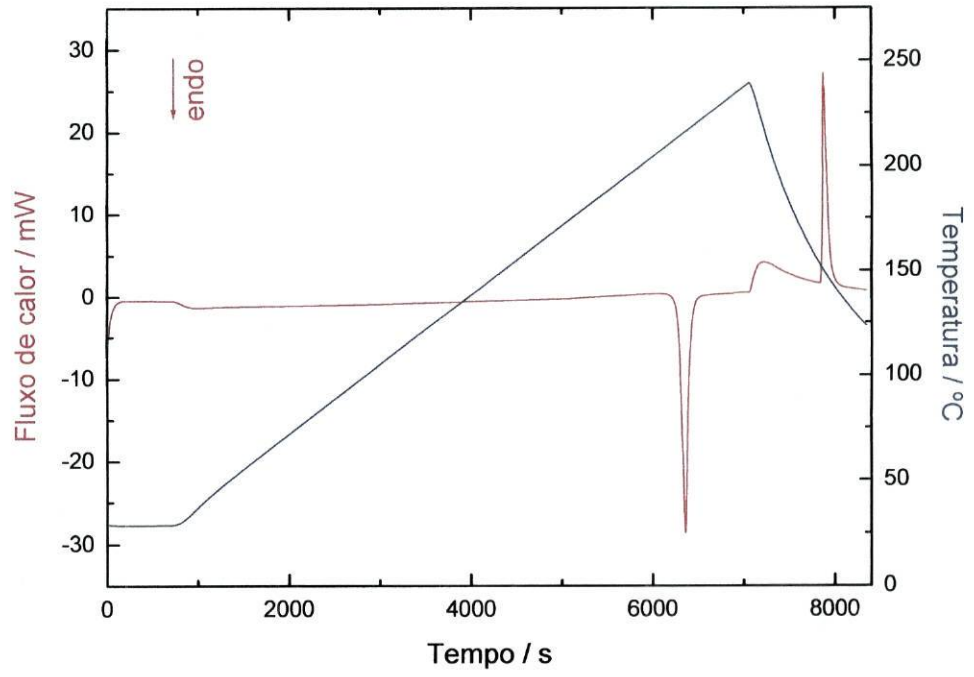


Figura 4.2 – Termograma obtido para o ácido 4-hidroxibenzóico.

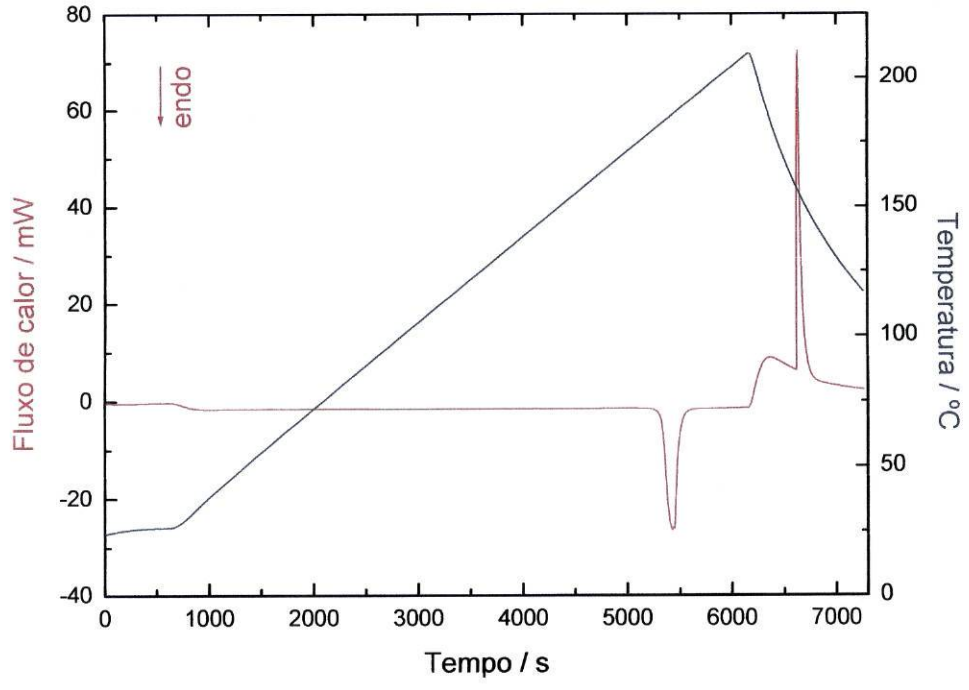


Figura 4.3 – Termograma obtido para o ácido 4-metoxibenzóico.

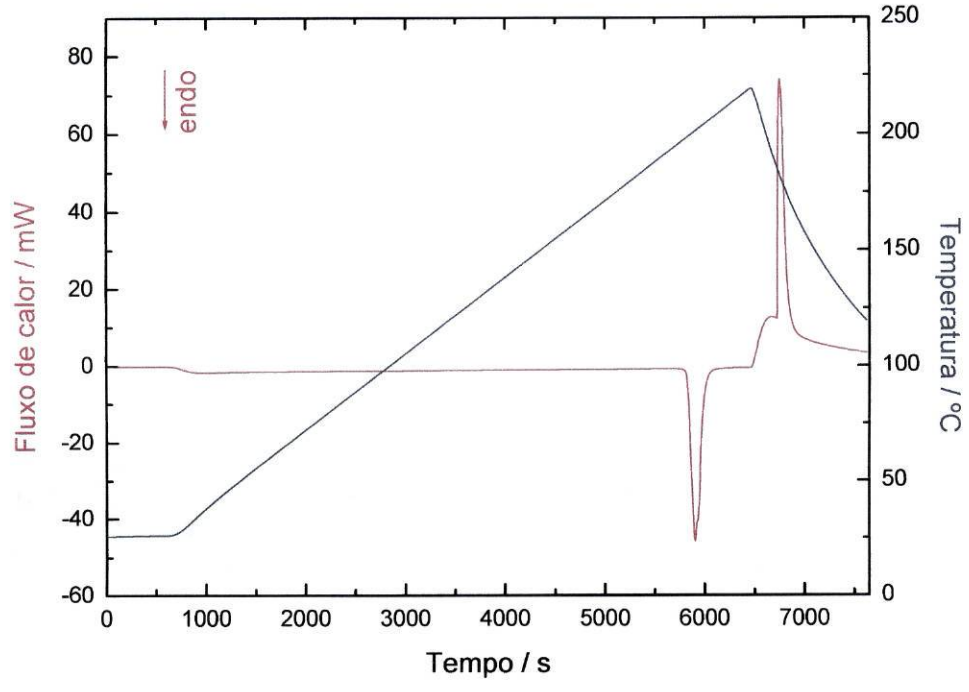


Figura 4.4 – Termograma obtido para o ácido 4-etoxibenzóico.

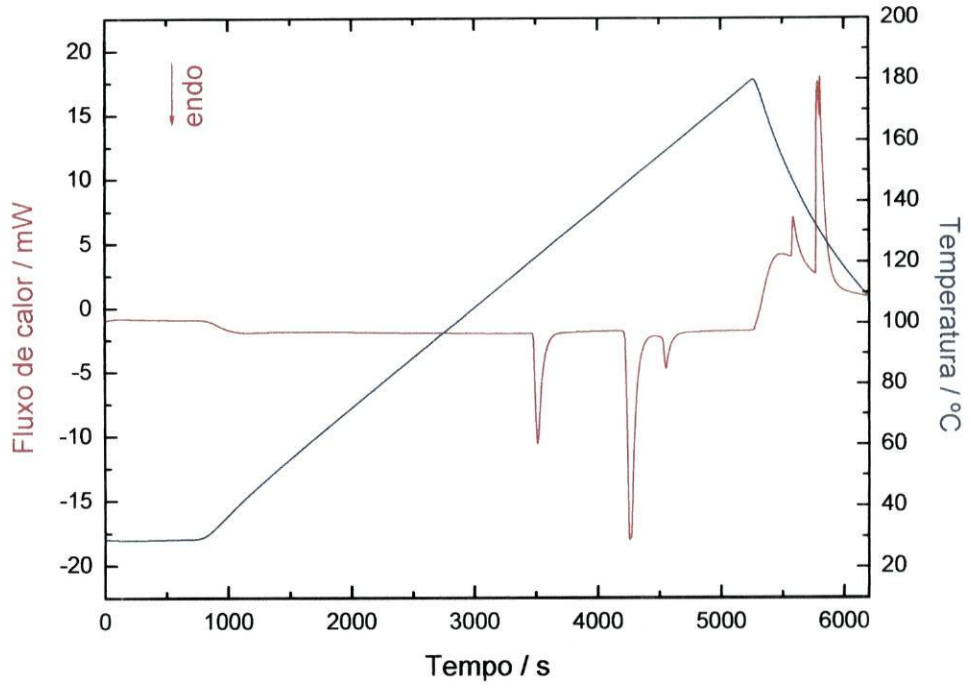


Figura 4.5 – Termograma obtido para o ácido 4-propoxibenzóico.

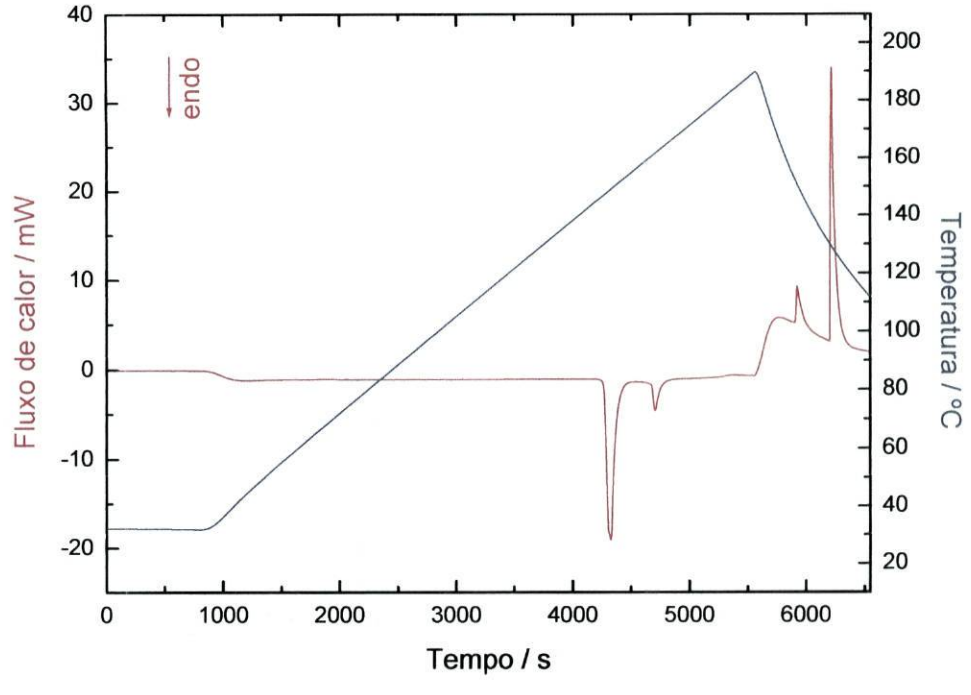


Figura 4.6 – Termograma obtido para o ácido 4-butoxibenzóico.

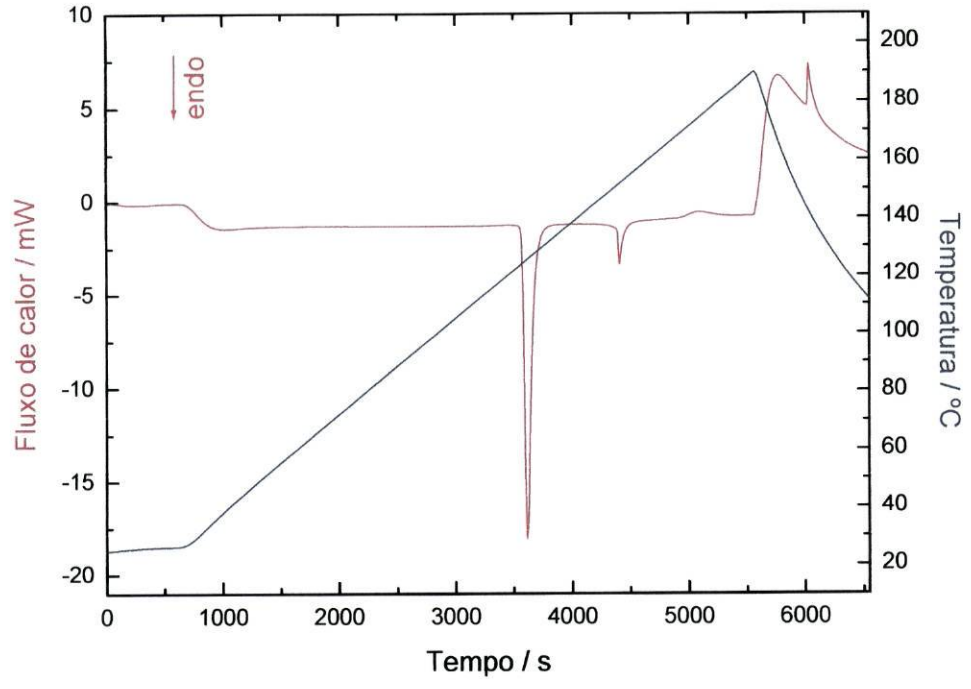


Figura 4.7 – Termograma obtido para o ácido 4-pentiloxibenzóico.

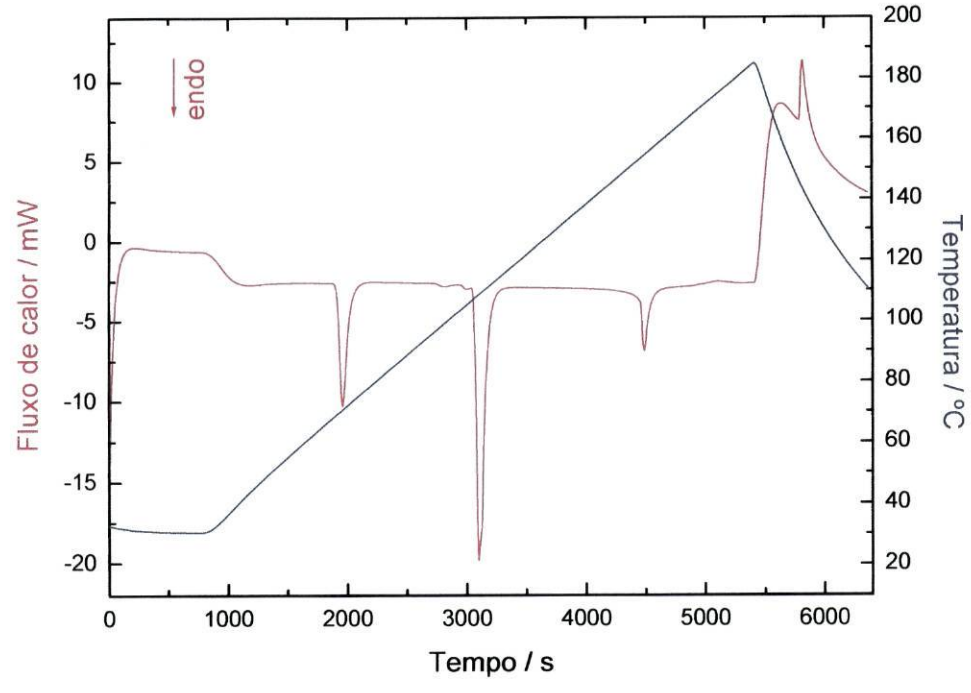


Figura 4.8 – Termograma obtido para o ácido 4-hexiloxibenzóico.

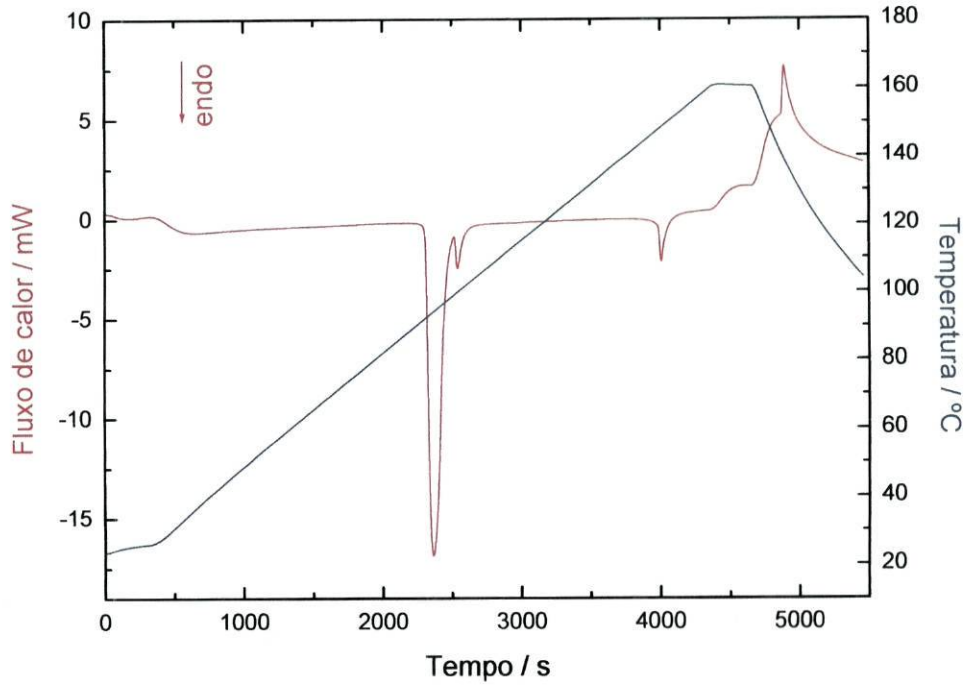


Figura 4.9 – Termograma obtido para o ácido 4-heptiloxibenzóico.

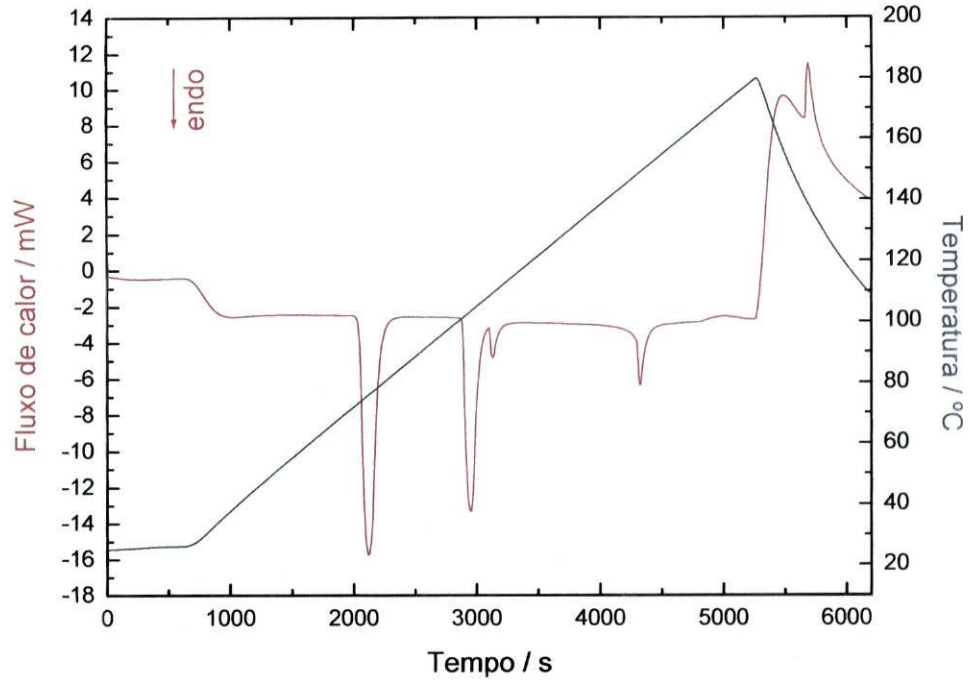


Figura 4.10 – Termograma obtido para o ácido 4-octiloxibenzóico.

Os três primeiros termogramas apresentados, exibem apenas um pico correspondente a um processo endotérmico, a fusão, ao contrário do que acontece para os restantes, que apresentam entre dois e quatro picos. De facto, alguns destes compostos apresentam propriedades de cristal líquido, segundo o verificado por Herbert, que em 1966 efectuou um estudo térmico destes compostos por d.s.c., tendo verificado as transições também aqui detectadas, e caracterizado as respectivas fases com auxílio de um microscópio de luz polarizada acoplado a um sistema de controlo de temperatura [8].

Aceitando a caracterização qualitativa das diversas fases descritas por Herbert, apenas interessou, no presente trabalho, considerar as temperaturas de transição e as quantidades de energia associadas. Resumos breves e de fácil compreensão sobre a temática dos cristais líquidos podem ser encontrados na literatura [9-11].

Nas tabelas 4.5 e 4.6 apresenta-se um resumo das transições observadas nos termogramas referentes ao ácido 4-hidroxibenzóico e aos ácidos 4-alquiloxibenzóicos. Na primeira tabela, referente aos compostos cujos termogramas apresentam unicamente um pico, correspondente à fusão, são apresentados os valores de temperatura e de entalpia relativos a esta transição. São ainda apresentados valores encontrados na literatura para estes parâmetros. Na tabela 4.6 os valores de temperatura e entalpia encontrados para as várias transições, são comparados com os determinados por Herbert [8], que são apresentados entre parênteses.

Tabela 4.5 – Resumo dos valores encontrados para a temperatura e para a entalpia de fusão, referentes aos ácidos 4-hidroxibenzóico, 4-metoxibenzóico e 4-etoxibenzóico.

	HOBA $n = 0$			MetOBA $n = 1$			EtOBA $n = 2$	
	este trab.	Herbert [8]	Armstr. [12]	este trab.	Herbert [8]	Sabbah [13]	este trab.	Armstr. [12]
T / K	489.4	489	488.1	455.3	457	456.70	471.8	472.8
$\Delta^{l}_{cr} H_m$ / kJ.mol^{-1}	32.49	–	30.9	28.97	–	28.33	35.07	29.4

HOBA: ácido 4-hidroxibenzóico; MetOBA: ácido 4-metoxibenzóico; EtOBA: ácido 4-etoxibenzóico.

Tabela 4.6 – Resumo das temperaturas e entalpias de transição de fase, $\Delta_{trans}H_m$, detectadas nos termogramas referentes aos restantes ácidos 4-alquiloxibenzóicos. Os valores entre parênteses foram obtidos da literatura [8].

transição		PropOBA $n=3$	ButOBA $n=4$	PentOBA $n=5$	HexOBA $n=6$	HeptOBA $n=7$	OctOBA $n=8$
cristal-cristal	$\frac{T}{K}$	394.1 (394)			342.2 (348)		346.7 (348)
	$\frac{\Delta_{trans}H_m}{kJ.mol^{-1}}$	8.08 (7.95)			5.95 (6.69)		17.87 (17.99)
cristal-esmético	$\frac{T}{K}$					365.4 (367)	374.5 (374)
	$\frac{\Delta_{trans}H_m}{kJ.mol^{-1}}$					27.59 (19.25)	11.57 (10.88)
cristal-nemático	$\frac{T}{K}$	418.8 (419.7)	420.4 (420.6)	397.2 (398.2)	380.0 (380)		
	$\frac{\Delta_{trans}H_m}{kJ.mol^{-1}}$	17.03 (16.74)	19.55 (18.83)	22.04 (21.76)	13.59 (13.81)		
esmético-nemático	$\frac{T}{K}$					372.1 (373)	381.6 (381)
	$\frac{\Delta_{trans}H_m}{kJ.mol^{-1}}$					1.94 (10.88)	1.38 (1.26)
nemático-líq. isotrópico	$\frac{T}{K}$	428.7 (426.6)	433.7 (432)	424.2 (422)	426.1 (426)	420.8 (420)	421.0 (419)
	$\frac{\Delta_{trans}H_m}{kJ.mol^{-1}}$	2.08 (2.51)	2.77 (2.93)	2.16 (2.09)	3.16 (3.35)	2.11 (2.51)	0.79 (2.51)
entalpia total	$\frac{\sum\Delta_{trans}H_m}{kJ.mol^{-1}}$	27.19 (27.20)	22.32 (21.76)	24.20 (23.85)	22.70 (23.85)	31.64 (32.64)	31.61 (32.64)

PropOBA: ácido 4-propoxibenzóico; ButOBA: ácido 4-butoxibenzóico; PentOBA: ácido 4-pentiloxibenzóico; HexOBA: ácido 4-hexiloxibenzóico; HeptOBA: ácido 4-heptiloxibenzóico; OctOBA: ácido octiloxibenzóico

Analisando a tabela 4.5 em termos das temperaturas de fusão, verifica-se que os valores obtidos neste trabalho se encontram de acordo com os encontrados na literatura. No que respeita às entalpias de fusão observadas, há a salientar o facto de o valor encontrado para o ácido 4-etoxibenzóico ser superior ao determinado por Armstrong et al. [12], em quase 6 $kJ.mol^{-1}$. O facto de Herbert ter usado cadinhos abertos, impossibilitou a determinação das entalpias de fusão para os primeiros compostos desta série, devido à sua considerável volatilidade.

Relativamente à tabela 4.6, os valores determinados para as temperaturas de transição de fase, estão de uma forma geral, próximos dos valores determinados por Herbert, com excepção do valor relativo à temperatura de transição em fase cristalina do ácido 4-hexiloxibenzóico. Em termos de entalpias de transição de fase, os valores encontrados estão também, de acordo com os obtidos por Herbert, com excepção para o ácido 4-heptiloxibenzóico, para o qual se obtiveram valores bastante diferentes em duas das transições, embora o somatório das entalpias destas duas transições seja semelhante em ambos os trabalhos. Uma vez que estas duas transições ocorrem a temperaturas muito próximas, existe a possibilidade de as discrepâncias verificadas, relativamente aos valores determinados por Herbert, serem consequência de uma pior resolução do aparelho utilizado por este investigador.

Com base nos resultados apresentados nas tabelas 4.5 e 4.6, é possível a construção do gráfico apresentado na figura 4.11, onde as linhas que unem os pontos não têm qualquer significado físico, tendo apenas como objectivo facilitar uma visualização do comportamento dos compostos em termos das diversas fases. Na linha de isotropização, é possível notar a existência de um efeito par-ímpar na variação das respectivas temperaturas com o comprimento da cadeia alifática, e que tende a diminuir com o aumento desta. Um efeito semelhante foi notado por Almeida [1,2] para os ácidos 4-alquilbenzóicos, embora comparando os efeitos para as duas séries, se verifique que eles parecem ser simétricos, tal como é observável na figura 4.12.

Esta simetria pode ser interpretada, considerando que, estruturalmente, o átomo de oxigénio terá um efeito semelhante ao de um grupo metileno, no que concerne ao efeito par-ímpar notado. Na figura 4.13 apresenta-se uma representação da temperatura de isotropização como função de n', que é definido como sendo igual a n no caso dos ácidos 4-alquilbenzóicos, definidos por $R\text{-}C_6H_5COOH$, onde $R = C_nH_{2n+1}$, e igual a $n+1$ para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos.

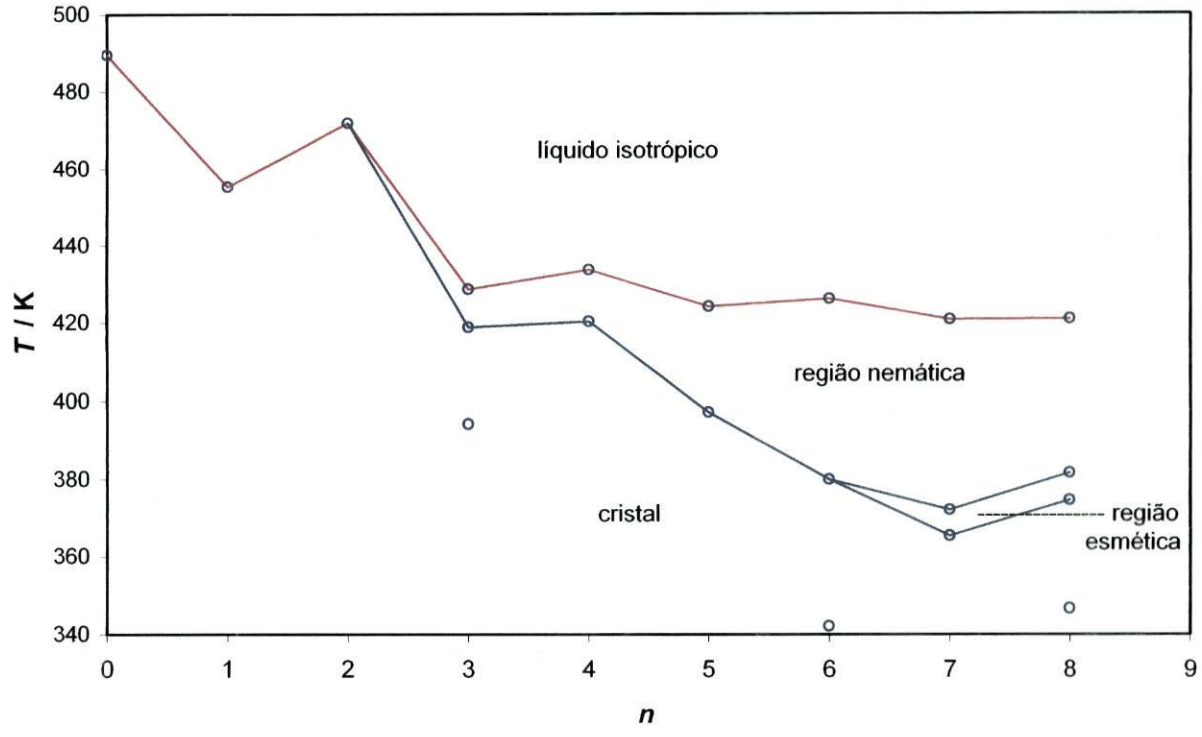


Figura 4.11 – Resumo das temperaturas das transições de fase observadas nos termogramas referentes aos ácidos 4-alquiloxibenzóicos.

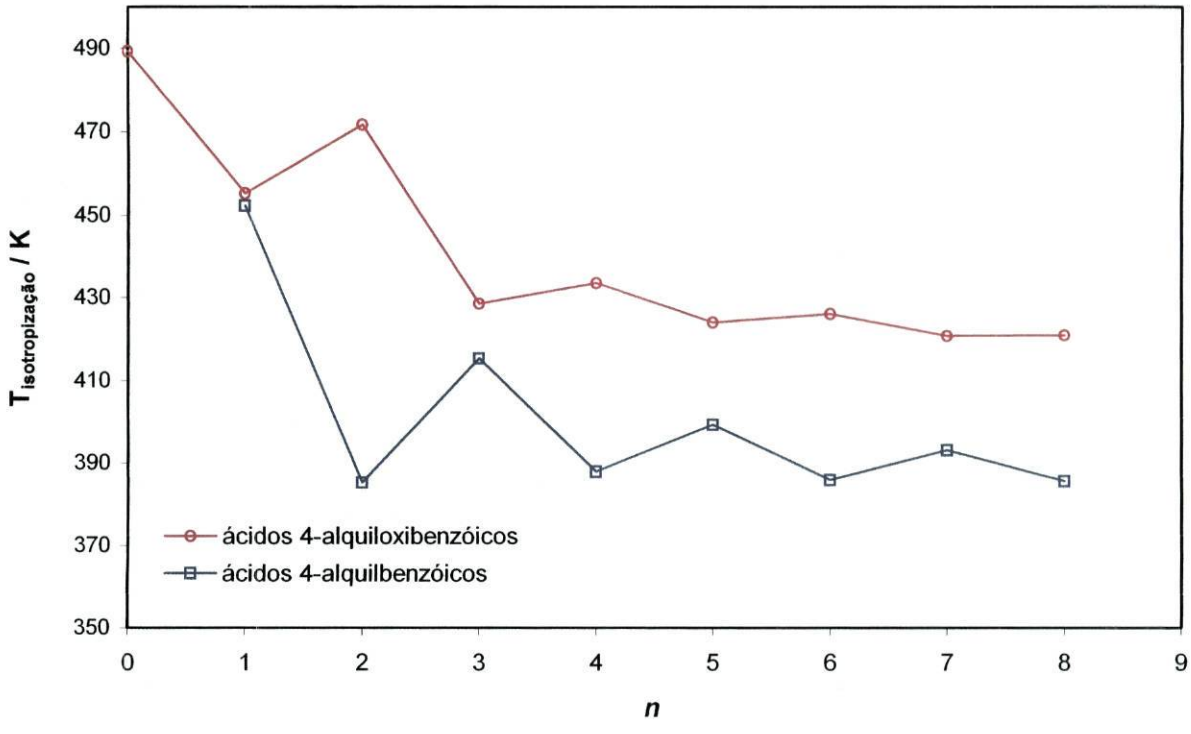


Figura 4.12 – Efeito par-ímpar nas temperaturas de isotropização dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos e dos ácidos 4-alquilbenzóicos estudados por Almeida [1,2].

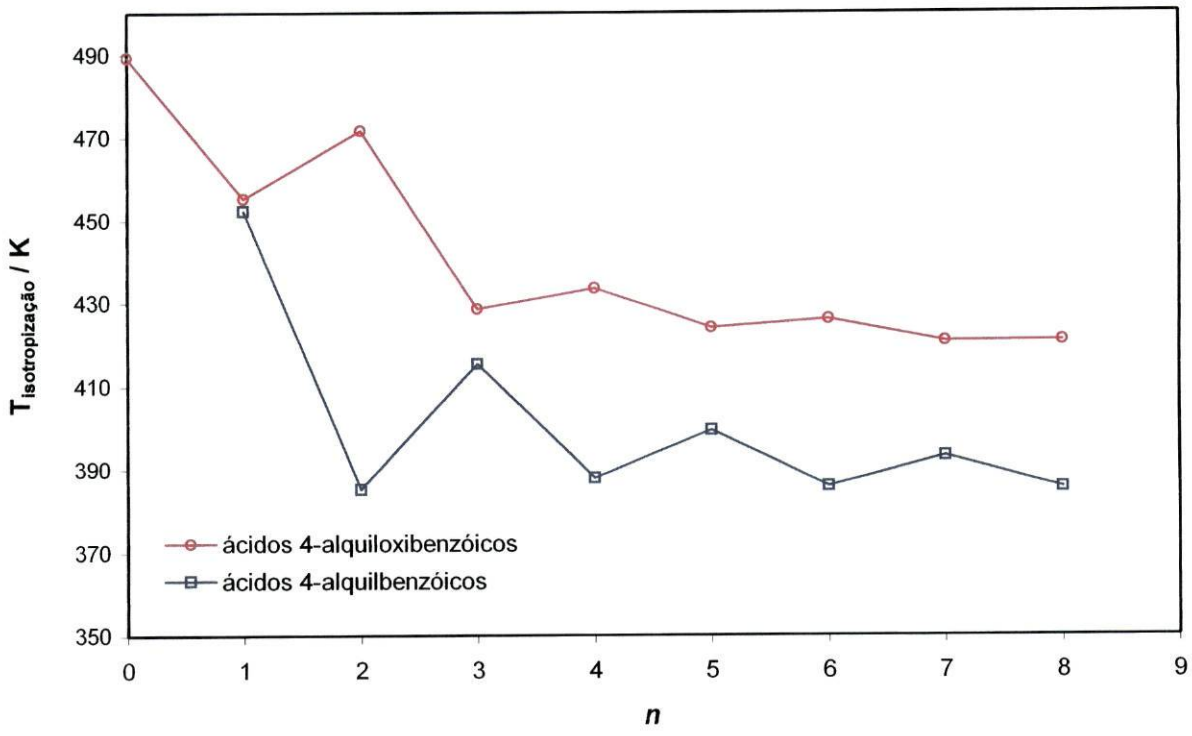


Figura 4.13 – Efeito par-ímpar nas temperaturas de isotropização dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos e dos ácidos 4-alquilbenzóicos, em função de *n'*, definido como sendo igual a *n* para os ácidos 4-alquilbenzóicos e igual a *n*+1 para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos.

4.3.2. Outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico

São apresentados de seguida os termogramas obtidos para os restantes derivados *para*-substituídos do ácido benzóico.

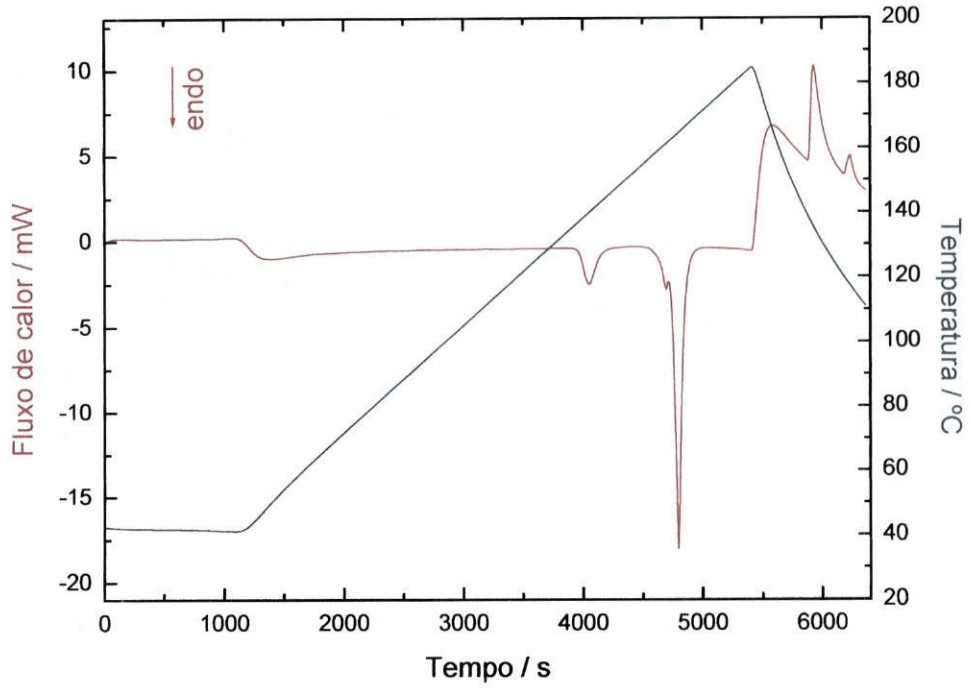


Figura 4.14 – Termograma obtido para o ácido 4-metilaminobenzóico.

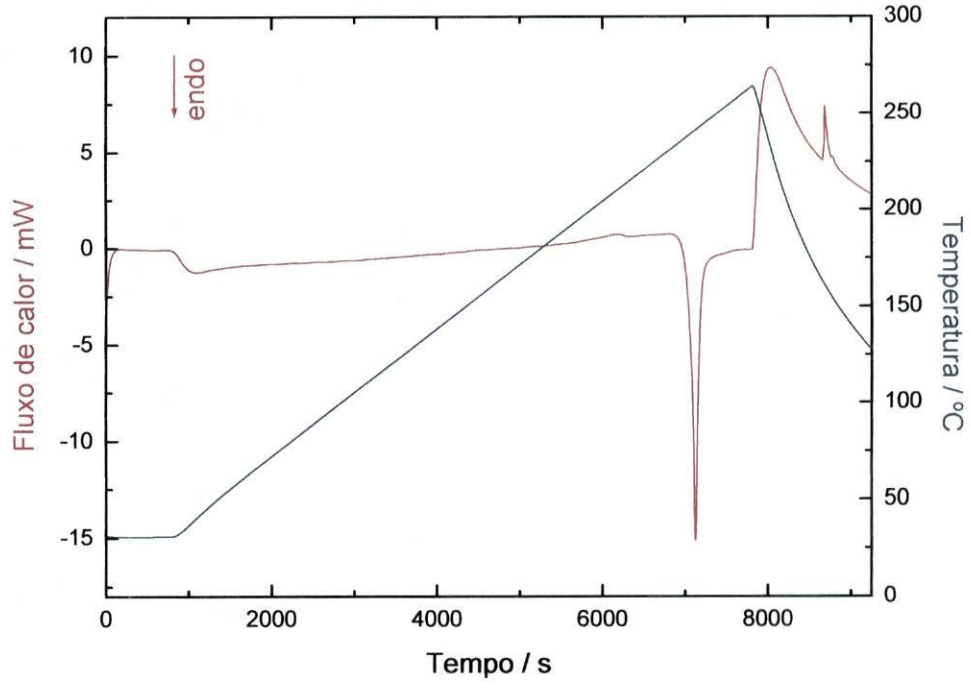


Figura 4.15 – Termograma obtido para o ácido 4-dimetilaminobenzóico.

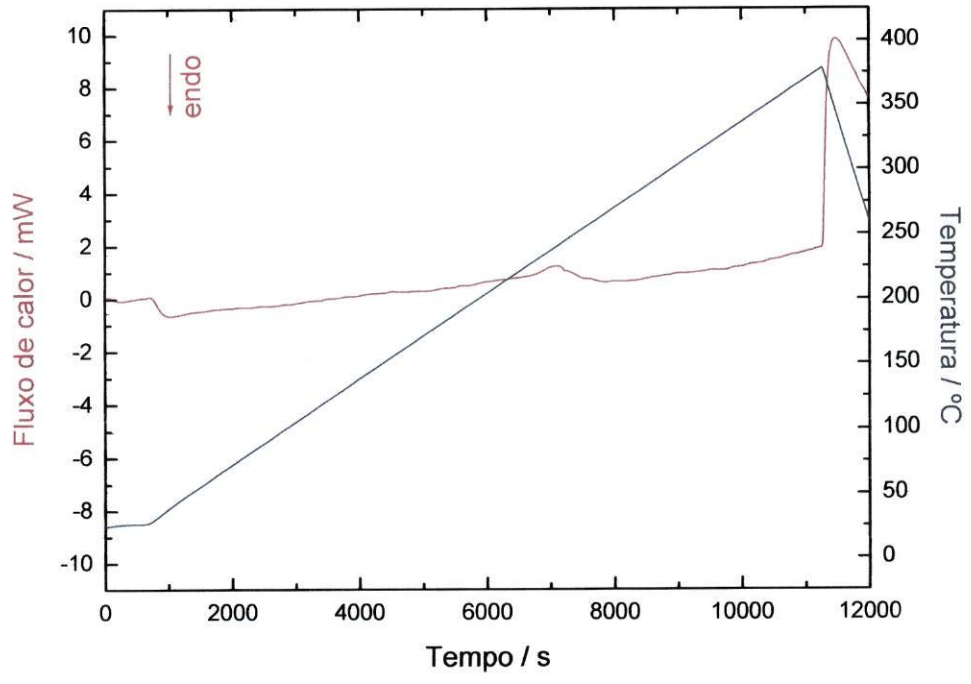


Figura 4.16 – Termograma obtido para o ácido tereftálico.

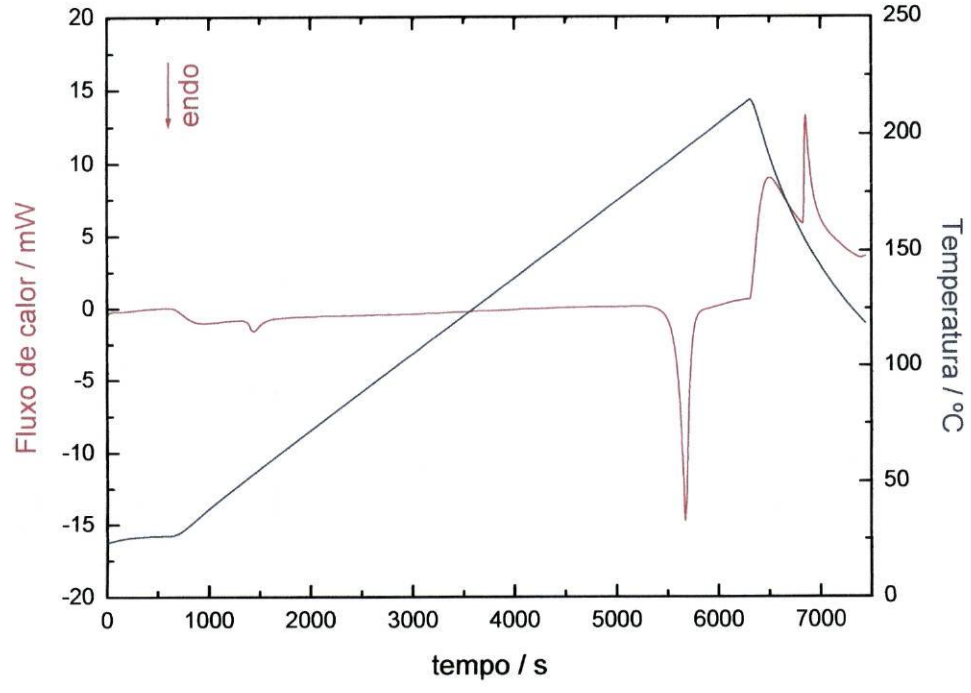


Figura 4.17 – Termograma obtido para o ácido 4-acetoxibenzóico.

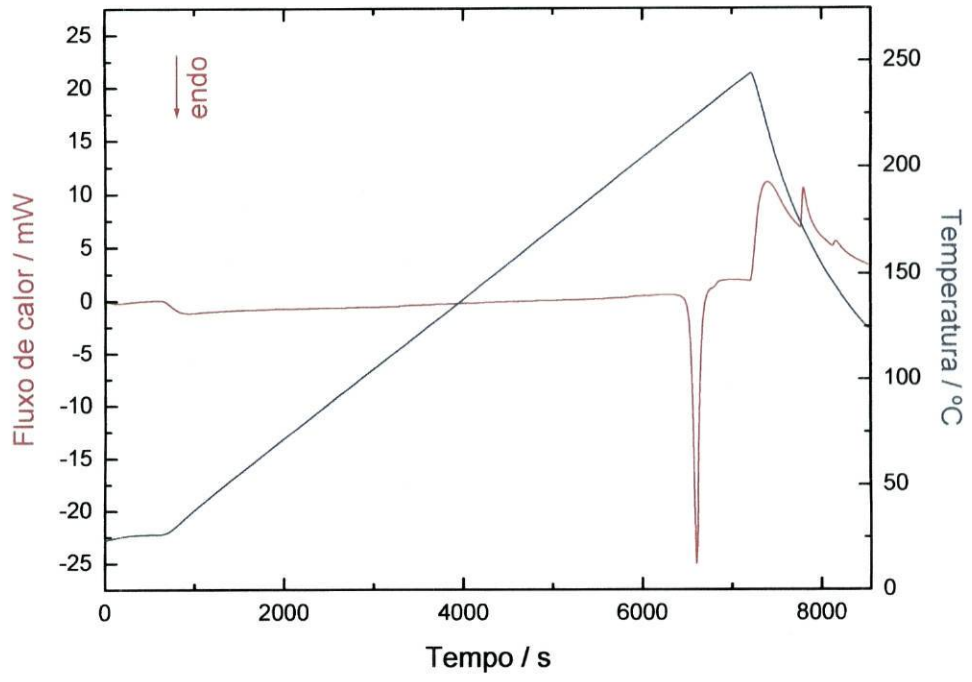


Figura 4.18 – Termograma obtido para o ácido 4-cianobenzóico.

O termograma representado na figura 4.16, referente ao ácido tereftálico, não apresenta qualquer tipo de pico endotérmico até aos 650 K, existindo apenas uma perturbação de carácter exotérmico, cuja origem não foi investigada, mas que se verificou não ocorrer aquando do arrefecimento do composto, ou em posteriores processos de aquecimento.

Na literatura não foi encontrada qualquer informação sobre as entalpias de fusão destes compostos, com excepção do ácido 4-acetiloxibenzóico, para o qual Yuan et al. encontraram um valor de 26.35 $kJ.mol^{-1}$ a uma temperatura de 467.2 K [14], um valor cerca de 4 $kJ.mol^{-1}$ abaixo do encontrado neste trabalho. Nos termogramas referentes aos ácidos 4-acetoxibenzóico e 4-metilaminobenzóico, foram ainda registadas transições cristal-cristal.

Na tabela 4.7 apresenta-se um resumo das transições de fase observadas nos termogramas referentes a este segundo grupo de compostos. Entre parênteses encontram-se as temperaturas de fusão referidas pela Aldrich Chemical Co.

Tabela 4.7 – Resumo das transições observadas nos termogramas referentes aos outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico. Entre parênteses encontram-se as temperaturas de fusão referidas pela Aldrich Chemical Co.

transição		MABA	DMABA	TPA	AcOBA	CyanoBA
cristal-cristal	$\frac{T}{\mathrm{K}}$	410.3			324.7	
	$\frac{\Delta_{\mathrm{trans}}H_{\mathrm{m}}}{\mathrm{kJ.mol^{-1}}}$	3.60			1.50	
cristal-líq. isotrópico (fusão)	$\frac{T}{\mathrm{K}}$	435.9 (435)	512.5 (517.2)		464.8 (466.2)	495.4 (494.7)
	$\frac{\Delta_{\mathrm{trans}}H_{\mathrm{m}}}{\mathrm{kJ.mol^{-1}}}$	21.02	34.13		30.48	31.80
entalpia total	$\frac{\sum\Delta_{\mathrm{trans}}H_{\mathrm{m}}}{\mathrm{kJ.mol^{-1}}}$	24.62	34.13	–	31.98	31.80

MABA: ácido 4-metilaminobenzóico; DMABA: ácido 4-dimetilaminobenzóico; TPA: ácido tereftálico; AcOBA: ácido 4-acetoxibenzóico; CyanoBA: ácido 4-cianobenzóico.

REFERÊNCIAS

1- A. R. R. P. Almeida, Estudo Termodinâmico da Sublimação de Ácidos 4-n-alquilbenzóicos e de Compostos Derivados do 1,2-metilenodioxibenzeno, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Potugal, 2003.

2- M. J. S. Monte, A. R. R. P. Almeida, M. A. V. Ribeiro da Silva, J. Chem. Thermodyn. 36 (2004) 385-392.

3- W. R. Wilcox, R. Friedenberg, N. Back, Chem. Rev. 64 (1964) 187-220.

4- C. Plato, A. R. Glasgow, Jr., Anal. Chem. 41 (1969) 330-336.

5- G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetry an introduction for practitioners, Springer-Verlag, Berlin, 1996.

6- RSC Paperbacks, Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, edited by P. J. Haines, Royal Society of Chemistry, United Kingdom, 2002.

7- D. M. Hillesheim, Thermodynamic Study of the Sublimation of some Monocarboxylic Acids and Quinoxalines and the Energies of Combustion of Methoxycinnamic Acids, Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal 2000.

8- A. J. Herbert, Trans. Faraday Soc. 63 (1967), 555-560.

9- P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, Coord. Chem. Rev. 117 (1992) 215-274.

10- http://www.eng.ox.ac.uk/lc/introduction_1.html (Setembro 2004)

11- http://liqcryst.chemie.uni-hamburg.de/ (Setembro 2004).

12- N. A. Armstrong, K.C. James, C. K. Wong, J. Pharm. Pharmacol. 31 9 (1979) 627-631.

13- R. Sabbah, L. El Watik, J. Therm. Anal. 38 4 (1992) 855-863.

14- J. Yuan, G.-L. Zhang, D.-Y. Huang, H.-Z. Zhang, Liq. Crystals, 22 6 (1997) 693-696.

CAPÍTULO 5

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE PRESSÕES DE VAPOR PELO MÉTODO DE EFUSÃO DE KNUDSEN

5.1. BASE TEÓRICA DO MÉTODO

Em 1909, M. Knudsen publicou os primeiros resultados de um estudo iniciado dois anos antes, com vista à verificação experimental de algumas consequências da Teoria Cinética dos Gases [1,2]. Com este trabalho, não só demonstrou a validade desta teoria como verificou ainda, experimentalmente, a lei de distribuição de velocidades moleculares de Maxwell.

Knudsen começou por estudar o comportamento de fluxos gasosos em tubos cilíndricos e a baixas pressões, em condições de fluxo molecular, onde o livre percurso médio das moléculas de gás é superior ao diâmetro do tubo, concluindo que nestas condições a "lei do coseno" de Lambert é aplicável à reflexão das moléculas do gás que colidem com a parede do tubo, isto é, que todas as moléculas que chocam com a parede do tubo são reflectidas numa direcção que é independente do ângulo de incidência.

Considerando num tubo cilíndrico dois reservatórios a pressões diferentes, ligados por um pequeno orifício numa parede de espessura nula, Knudsen deduziu a expressão 5.1 que traduz o fluxo de um gás à pressão p_1 através desse orifício, cujo diâmetro é inferior a um décimo do livre percurso médio das moléculas, para um reservatório a uma pressão p_2 menor que p_1.

$$p_1 - p_2 = \frac{m}{t} \cdot \frac{w_1 + w_2}{\sqrt{d}} \tag{5.1}$$

Nesta expressão, onde m representa a massa de gás que atravessa o orifício no intervalo de tempo t, d representa a massa volúmica do gás à pressão unitária (nas unidades de p_1 e p_2), e w_1 e w_2 são, respectivamente, as resistências do orifício e do tubo ao fluxo de gás. O parâmetro w_2 pode no entanto ser negligenciado face a w_1, se se considerar que o diâmetro do tubo é muito superior ao do orifício. w_1 relaciona-se com as dimensões do orifício pela relação 5.2, onde A_0 representa a área do orifício:

$$w_1 = \frac{\sqrt{2\pi}}{A_0} \tag{5.2}$$

No caso de p_2 ser bastante inferior a p_1, e tendo em conta que para um gás ideal à pressão unitária é válida a igualdade $d = M / RT$, onde M representa a massa molar do gás, T é a temperatura expressa em Kelvin, e R é a constante dos gases perfeitos, a equação 5.1 adquire a seguinte forma, onde p_1 representa a pressão de saturação do vapor do líquido à temperatura T:

$$p_1 = \frac{m}{t\,A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \tag{5.3}$$

Com base nesta expressão, Knudsen procedeu à determinação da pressão de vapor do mercúrio entre 273 K e 323 K [3]. A massa de vapor que atravessava o orifício ao longo de um intervalo de tempo determinado era calculada após condensação, pela medição do volume de mercúrio obtido num capilar, procedimento que tinha o inconveniente de fazer com que a experiência fosse excessivamente morosa.

Surgia desta forma um novo método para a determinação de pressões de vapor, o método de efusão de Knudsen, onde uma amostra sólida ou líquida se encontra em equilíbrio com o seu vapor, no interior de uma célula isotérmica, que possui um pequeno orifício de espessura nula por onde se dá a efusão do vapor para um espaço exterior ligado a um sistema de vácuo. A velocidade com que as moléculas atravessam o orifício será a mesma com a qual colidem com as paredes da célula e com a superfície da fase condensada. Em 1923, Egerton determinou, pela primeira vez, a quantidade de substância vaporizada efectuando pesagens da célula de efusão antes e depois da experiência [4].

A base teórica deste método inclui condições que, numa fase do seu desenvolvimento não eram muitas vezes verificadas, dando origem à obtenção de resultados frequentemente acompanhados de grandes erros. Algumas destas condições constituem condições ideais, que não podem ser rigorosamente cumpridas, sendo no entanto possível proceder a uma minimização dos erros inerentes.

Desta forma, a aplicação da equação 5.3 deverá ser restringida a casos de fluxo molecular através de um orifício de espessura nula. A célula de efusão deverá ser isotérmica e estar em equilíbrio térmico com a amostra, cujo vapor deverá estar saturado em toda a célula. A "lei do coseno" tem de ser verificada para as colisões das moléculas de vapor e o coeficiente de condensação do vapor deverá ser unitário. A célula deverá também ser inerte, por forma a não reagir com a amostra, cujo vapor deverá ser isento de

quaisquer reacções de dimerização, polimerização ou decomposição. É ainda condição de aplicabilidade a inexistência de fenómenos de difusão superficial.

5.2. DESVIOS ÀS CONDIÇÕES IDEAIS

5.2.1. A área do orifício de efusão

A situação em que o vapor da amostra se encontra saturado em toda a célula, corresponde a uma situação ideal de equilíbrio, que implica a inexistência de um orifício na célula. Contudo, o próprio método é baseado na existência desse orifício e na criação de um fluxo de massa o que, à partida, inviabiliza a condição de equilíbrio absoluto, uma vez que há formação de um gradiente de pressão no interior da célula. Este gradiente será tanto maior quanto maior for a área do orifício, pelo que este não poderá ser excessivamente grande. Um orifício de elevada área pode ainda contribuir para a ocorrência de fenómenos de auto-arrefecimento da amostra, dado que ao favorecer uma vaporização demasiado rápida desta, pode acontecer que a energia consumida no processo de transição de fase não seja reposta com a celeridade necessária, provocando um abaixamento da temperatura à superfície da amostra e dando origem a que a pressão de vapor medida diga respeito a uma temperatura inferior àquela que é monitorizada na vizinhança da célula.

Fenómenos deste tipo ganham uma maior dimensão em situações de fraca condutividade térmica, quer entre a vizinhança e a célula, quer entre esta e o composto.

5.2.2. Espessura do orifício de efusão

O orifício de efusão possui na realidade espessura finita, pelo que existe a possibilidade de as moléculas chocarem com as suas paredes. Após o choque, uma molécula poderá continuar a movimentar-se no sentido de abandonar a célula ou voltar ao seu interior.

A fracção de moléculas que abandonam o orifício para o exterior da célula pode ser avaliada pela probabilidade de transmissão de moléculas de vapor através do orifício. Este parâmetro é representado por w_0 e é geralmente denominado por "factor de Clausing".

A equação 5.3 dá assim origem à seguinte igualdade:

$$p = \frac{1}{w_0} \cdot \frac{m}{t A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \tag{5.4}$$

Expressões para o cálculo da probabilidade de transmissão foram deduzidas por alguns investigadores. Dushman [5] deduziu a expressão 5.5 que permite um cálculo aproximado de w_0:

$$w_0 = \frac{1}{1+\frac{3\ell}{8r}} \tag{5.5}$$

onde ℓ representa a espessura do orifício e r representa o raio. Clausing [6] desenvolveu uma equação integral rigorosa, mas de difícil resolução. Apresentou mais tarde uma solução aproximada que DeMarcus e Hopper [7] verificaram ter um erro inferior a 0.1% para valores de ℓ / r inferiores a 1.5, sendo que em experiências comuns, o factor ℓ / r é habitualmente inferior a 0.1. A solução aproximada apresentada por Clausing é traduzida pela equação 5.6:

$$w_0 = \frac{1}{1+\frac{\ell}{2r}} \tag{5.6}$$

Este modelo foi no entanto contestado por Winterbottom [8,9] que admitiu uma forte possibilidade de ocorrência de adsorção e difusão das moléculas nas paredes do orifício.

5.2.3. Fluxo molecular

O fluxo de um gás é considerado molecular quando, a baixas pressões, o livre percurso médio das moléculas, λ, é grande quando comparado com a dimensão do tubo onde flui. As colisões intermoleculares são raras, e apenas as colisões com as paredes do tubo condicionam o fluxo. Na situação oposta estão as colisões entre moléculas que regem o fluxo, denominado fluxo viscoso. Existe, no entanto, um intervalo de pressão onde

ambos os tipos de colisões influenciam as características do fluxo, denominado fluxo de transição.

O limite superior de pressão de vapor que se considera permitir ainda um fluxo molecular é de cerca de 1 Pa. No entanto, o livre percurso médio das moléculas de um gás está dependente do diâmetro de colisão molecular, σ, característico de uma molécula e dependente das dimensões desta. Assim, para moléculas relativamente grandes com diâmetros de colisão moleculares da ordem de 1×10^{-9} metros, à pressão de 1.3 Pa e a temperaturas inferiores a 400 K, surgem valores de λ inferiores a 1 mm, como se pode verificar através da equação 5.7, que tem por base a teoria cinética dos gases [10]:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 p} \tag{5.7}$$

onde k é a constante de Boltzman.

Os limites entre os vários tipos de fluxo podem ser estabelecidos em função do número de Knudsen, K_n, que é definido pela relação entre o livre percurso médio das moléculas e a dimensão característica do tubo, d, que para tubos cilíndricos se pode considerar como sendo o diâmetro do tubo. Considera-se normalmente que o fluxo molecular ocorre para valores de $K_n > 1$ [10]. Embora Knudsen [1,2] tenha inicialmente admitido que a equação 5.1 tinha a sua aplicação reduzida a valores de K_n superiores a 10, no decorrer das suas experiências com o mercúrio [3], verificou que o método originava bons resultados até uma pressão de vapor de 1.3 Pa, a que correspondia uma temperatura próxima dos 319 K, e um valor de K_n inferior a 10.

Hiby e Pahl [11] introduziram um factor de correcção a aplicar à equação 5.4, representado por K_{hp} e definido pela expressão 5.8:

$$K_{hp} = 1 + \frac{K' r}{2\lambda} \tag{5.8}$$

onde K' é igual a 0.48 sempre que $\ell < r$. A equação 5.4 origina assim a equação 5.9:

$$p_{hp} = \frac{1}{w_0 K_{hp}} \cdot \frac{m}{t A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \tag{5.9}$$

Devido à falta de consenso, e à dificuldade de aplicação desta equação, uma vez que alguns dos parâmetros têm de ser estimados, a equação 5.4 tem tido sem qualquer dúvida maior aplicação prática, sendo usada pela maioria dos investigadores que utilizam o método de Knudsen.

5.2.4. Probabilidade de transmissão da célula e coeficiente de condensação

À semelhança do estudo feito para as colisões de moléculas nas paredes do orifício de espessura finita, também para a célula de efusão se pode fazer um estudo deste tipo. Das moléculas que chocam com as paredes interiores da célula, uma fracção é reflectida no sentido do orifício, e uma outra no sentido da fase condensada, definindo-se desta forma a probabilidade de transmissão da célula, ou factor de Clausing da célula, w_c. Desprezando as colisões das moléculas de vapor reflectidas com a superfície condensada, e tendo em conta a probabilidade de transmissão da célula, a equação 5.4 adopta a forma:

$$p = \frac{1}{K} \cdot \frac{m}{t A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \tag{5.10}$$

onde K, de acordo com Whitman [12], é definido pela equação 5.11:

$$K = \frac{w_0 w_c}{1-[1-(w_0 A_0 / A_c)(1-w_c)]} \tag{5.11}$$

em que w_0 e w_c representam, respectivamente, os factores de Clausing para o orifício e para a célula, que se considera como um tubo cilíndrico curto, e A_0 e A_c representam as áreas do orifício e da secção transversal da célula, respectivamente.

Considerando as colisões das moléculas de vapor com a superfície da fase condensada, pode definir-se α como a fracção dessas moléculas que sofrem condensação, isto é, α é tomado como o coeficiente de condensação. A equação 5.10 pode então ser transformada na expressão 5.12 [12]:

$$p = \frac{1-b}{K\alpha} \cdot \frac{m}{t A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \tag{5.12}$$

onde b é definido pela equação 5.13:

$$b = (1-\alpha)\left[1 - w_c + \frac{K w_c}{w_0} \cdot \left(1 - \frac{A_0 w_0}{A_c}\right)\right] \tag{5.13}$$

Muitos investigadores têm tentado determinar valores para coeficientes de condensação, com resultados diferentes, sendo que muitos encontram valores muito próximos da unidade. Outros há que têm, no entanto, obtido valores mais baixos, mas existe a dificuldade de comprovar se estes resultados são ou não influenciados em extensão considerável pela ocorrência erros experimentais, ou por uma área de sublimação efectiva muito inferior à área da amostra [13].

5.2.5. Difusão superficial

Quando Knudsen considerou válida a "lei do coseno" para a reflexão das moléculas gasosas, justificou o facto considerando a hipótese de que este fenómeno acontecia devido às irregularidades, à escala atómica, da superfície das paredes, refutando uma outra hipótese segundo a qual ocorria um processo de adsorção das moléculas de gás nessas paredes. Langmuir [14,15] e Volmer e Estermann [16], demonstraram contudo, que a segunda hipótese, refutada por Knudsen, estava correcta. Aquando das colisões, as moléculas são adsorvidas pela superfície das paredes, sendo que a desadsorção ocorre apenas algum tempo depois, criando-se um tempo de residência, τ_s. Assim, a superfície reflecte as moléculas de forma aleatória, independentemente de se tratar de uma superfície regular ou não. Uma molécula adsorvida pode no entanto deslocar-se ao longo da superfície, através de um processo de difusão superficial. A distância quadrática média percorrida por uma molécula nestas condições, é dada pela expressão 5.14, deduzida por Einstein [17]:

$$\bar{x}^2 = 2 D_s \tau_s \tag{5.14}$$

onde D_s é o coeficiente de difusão superficial, dependente não só da natureza do vapor, como também do material da superfície.

O transporte de moléculas de gás pode assim efectuar-se por duas vias, na fase gasosa e na fase adsorvida, e, segundo Sears [18] os dois fluxos igualam-se quando o raio do tubo é igual a 3/8 da distância média percorrida.

Em situações normais, o fluxo de difusão pode atingir proporções consideráveis, introduzindo erros graves no cálculo de pressões de vapor se se ignorar este fenómeno; note-se, no entanto, que os parâmetros de difusão para determinada experiência são muito difíceis de obter, uma vez que variam com a amostra, com o material de que a célula é feita, etc. Resta então fazer os possíveis para minimizar os erros cometidos, tendo em conta que, a razão entre o fluxo de efusão e o fluxo de difusão aumenta com o aumento do raio do orifício, com o aumento da espessura deste e, também, com o aumento do valor da pressão no interior da célula [13].

5.2.6. Alterações à massa molecular do gás

Atendendo à dependência que existe entre a pressão de vapor calculada pela equação 5.4 – ou por qualquer uma das equações daí derivadas – e a massa molecular do vapor da amostra, é necessário que as moléculas do vapor não sofram quaisquer processos de associação ou dissociação.

Por aplicação do método de Knudsen, supondo, por exemplo, a ocorrência de dimerização total do vapor do composto, a pressão real seria dada pela equação 5.15, onde $2M$ representa a massa molecular do dímero.

$$p_{\mathrm{Dim.}} = \frac{1}{w_0} \cdot \frac{m}{t\,A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{2M}} \tag{5.15}$$

A razão entre a pressão calculada ignorando a dimerização e a pressão real será:

$$\frac{p}{p_{\text{Dim.}}} = \frac{\frac{1}{w_0}\cdot\frac{m}{t\,A_0}\cdot\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}}{\frac{1}{w_0}\cdot\frac{m}{t\,A_0}\cdot\sqrt{\frac{2\pi RT}{2M}}} = \sqrt{2} \tag{5.16}$$

o que significa que num caso de dimerização total, a pressão calculada ignorando este fenómeno seria cerca de 41.4% superior à pressão real. Note-se que a pressão real pode ser considerada como a pressão medida utilizando um método independente da massa molar do vapor, como o método estático referido no capítulo 3.

No caso do vapor sofrer um processo parcial de dimerização, uma análise da forma como a massa molar média do vapor, *MM*, varia com o grau de dimerização, pode ser feita considerando x moléculas de vapor e um grau de dimerização b. *MM* será então dada por:

$$MM = \frac{(1-b)x}{(1-b)x+(b/2)x}M + \frac{(b/2)x}{(1-b)x+(b/2)x}2M \tag{5.17}$$

ou seja,

$$MM = \frac{1}{1-(b/2)}M \tag{5.18}$$

A relação entre a pressão medida pelo método de Knudsen, e a pressão medida pelo método independente da massa molar do vapor, é então traduzida pela expressão 5.19, igualando a unidade para $b = 0$.

$$\frac{p_{\text{Knud.}}}{p_{\text{real}}} = \sqrt{\frac{1}{1-(b/2)}} \tag{5.19}$$

Conhecendo os resultados obtidos para a pressão de vapor pelos dois métodos, torna-se possível proceder ao cálculo do grau de dimerização do vapor do composto:

$$b = 2 - \frac{2}{\left(\frac{p_{\text{Knud.}}}{p_{\text{real}}}\right)^2} \tag{5.20}$$

Através da medição de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen e pelo método de torção-efusão, cujo resultado é independente da massa molecular do vapor, de Kruif et al. [19,20] determinaram o grau de dimerização de alguns ácidos monocarboxílicos, comparando os resultados obtidos pelos dois métodos.

Em conclusão, com a ocorrência de um qualquer fenómeno que provoque uma alteração no valor da massa molar do composto, a pressão de vapor calculada pelo método de efusão de Knudsen deixa de ser válida.

5.3. DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO DE EFUSÃO DE KNUDSEN UTILIZADA

A instalação de efusão de Knudsen utilizada neste trabalho foi construída e testada recentemente. Uma apresentação resumida deste aparelho, bem como os resultados obtidos com compostos teste, foram apresentados Ribeiro da Silva et al. [21]. Uma descrição mais detalhada da instalação e do procedimento experimental foi já apresentada pelo autor deste trabalho [22]. Este novo aparelho apresenta a particularidade de permitir a utilização simultânea de nove células de efusão a três temperaturas diferentes. A figura 5.1 apresenta um esquema da instalação onde se distingue à esquerda o sistema de bombas utilizado, e a ligação, por meio de uma linha de vidro, à câmara de vácuo situada à direita no esquema, contendo os três fornos independentes no seu interior.

5.3.1. Sistema de vácuo

A técnica usada exige que se consiga uma pressão no exterior da célula da ordem dos 0.01 Pa num curto espaço de tempo, por forma a conhecer com a máxima exactidão possível o momento do início da efusão e assim minorar os erros que possam ser cometidos na medição do tempo de efusão. Para alcançar este objectivo, utiliza-se um eficiente sistema de bombagem que consiste numa bomba rotativa Edwards RV12 para assegurar o vácuo primário e apoiar a bomba difusora de óleo Edwards Cryo-cooled Diffstak CR160 já equipada com uma "trap" para azoto líquido com uma capacidade aproximada de 7 dm^3.

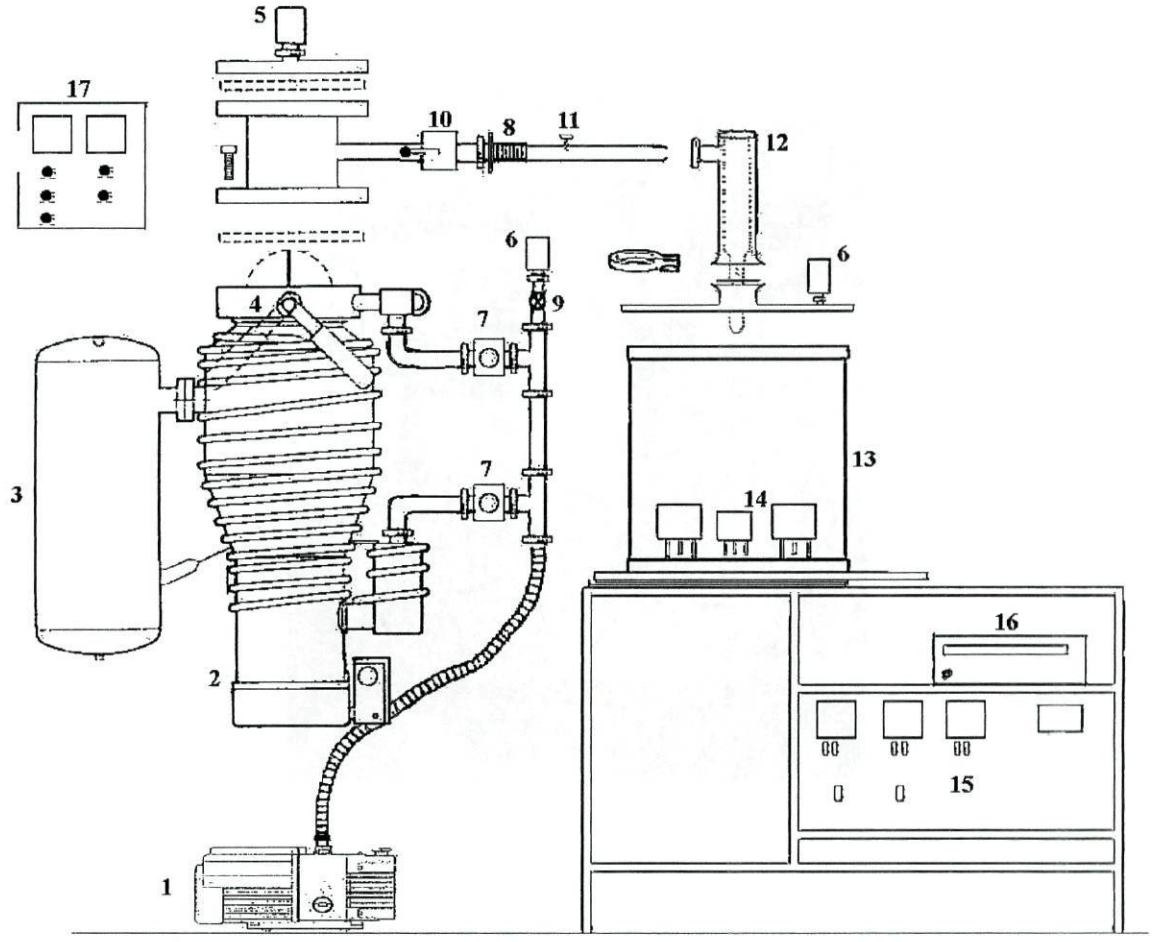


Figura 5.1 – Esquema da instalação de efusão de Knudsen usada.

1 – bomba rotativa Edwards RV12; 2 – bomba difusora Edwards Cryo-cooled Diffstak CR160; 3 – "trap" para azoto líquido; 4 – válvula de borboleta Edwards; 5 – manómetro Edwards Active Inverted Magnetron AIM-S; 6 – manómetros Edwards Active Pirani APG-M; 7 – válvulas Edwards Speedivalve SP25K; 8 – tubo flexível "bellows"; 9 – válvula de admissão de ar Edwards AV10K; 10 – válvula de diafragma IPV40MKS; 11 – válvula de admissão de ar em teflon J.Young ALS1; 12 – "coldfinger"; 13 – câmara de vácuo; 14 – fornos; 15 – controladores PID Omron E5CN; 16 – sistema de aquisição de dados Agilent 34970A com ligação a computador equipado com programa Agilent BenchLink Data Logger; 17 – caixa de comandos e indicadores de pressão.

A medição do vácuo primário é garantida por um manómetro Edwards Active Pirani APG-M, enquanto um manómetro Edwards Active Inverted Magnetron AIM-S assegura a monitorização da pressão em alto vácuo. Todas as ligações metal-metal são asseguradas por ligações do tipo ISO-KF.

Na figura 5.2 é possível observar parte da montagem esquematizada na Figura 5.1, com especial destaque para a bomba difusora, válvulas usadas no sistema e manómetros utilizados, juntamente com os indicadores de pressão integrados na caixa de comandos.

Figura 5.2 – Imagem de parte da instalação de efusão de Knudsen usada, com a bomba difusora Edwards Cryo-cooled Diffstak CR160 em primeiro plano.

5.3.2. Câmara de vácuo

A câmara de vácuo contendo os três fornos e apresentada na figura 5.3, encontra-se sobre uma plataforma deslizante, de maneira a facilitar a montagem da linha de vidro e dando uma certa flexibilidade à instalação. A ligação da câmara de vácuo ao sistema de vácuo é feita por intermédio de uma linha de vidro com uma ligação metal-vidro, que na ligação às bombas se encontra equipada com um tubo flexível, e um "coldfinger" com uma capacidade aproximada de 500 cm^3, que se encontra representado, em conjunto com a câmara de vácuo, na figura 5.4. Este "coldfinger" liga-se à restante linha de vidro por meio de um esmerilado "Quick-fit", enquanto a hermeticidade da ligação à câmara de vácuo é garantida por um "o-ring" em neopreno lubrificado com Apiezon L.

Figura 5.3 – Imagem da câmara de vácuo, contendo no seu interior os três fornos, que por sua vez contêm as células de efusão.

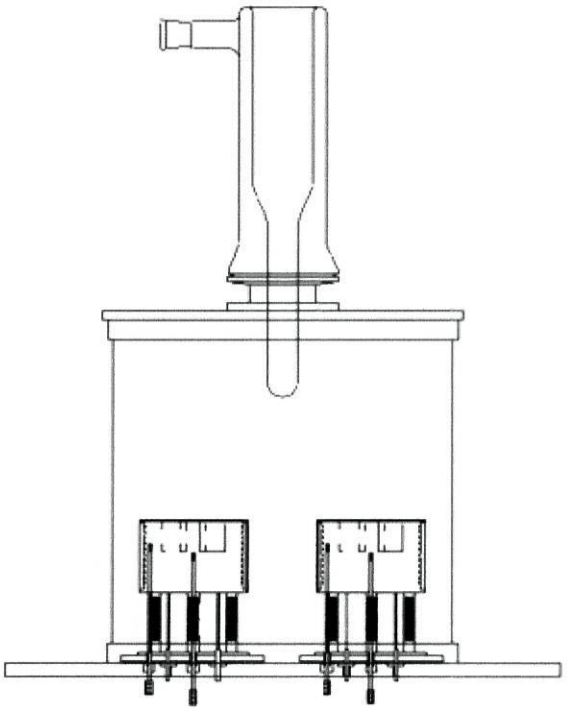


Figura 5.4 – Esquema, à escala de 1:7, da câmara de vácuo e "coldfinger". Por simplicidade apenas são esquematizados dois fornos no interior da câmara.

5.3.3. Sistema de controlo de temperatura

O sistema de termostatização é constituído por três fornos independentes e numerados de um a três, construídos em alumínio maciço, com cerca de 10 cm de diâmetro, compreendendo cada um deles três cavidades destinadas às células de efusão, cada uma com cerca de 30 mm de profundidade e 24 mm de diâmetro.

Cada um dos fornos está equipado com duas resistências de aquecimento eléctricas Ari Aerorod BXX, que circundam o forno, de acordo com o representado na figura 5.5, onde são visíveis também os três pilares de cerâmica que suportam o forno e funcionam como isoladores térmicos relativamente à base da câmara de vácuo.

O controlo e a medição da temperatura em cada forno é efectuado com recurso a dois termómetros de resistência de platina Pt100, classe 1/10, esquematizadas na mesma figura, e no caso das resistências destinadas à medição da temperatura, calibradas por comparação com um sensor SPRT 25 (Tinsley, 5187A) ligada a uma ponte de resistências automática ASL F26. O termómetro de resistência de platina central, é monitorizado pelo sistema de aquisição de dados Agilent 34970A, ao passo que o termómetro lateral se encontra ligado ao controlador de temperatura controlador PID Omron E5CN que comanda o controlo da potência fornecida às resistências de aquecimento, a partir de um "solid state relay".

5.3.4. Células de efusão

As células de efusão, apresentadas na figura 5.6, possuem 23 mm de diâmetro e 27 mm de altura, são em alumínio e enroscam no topo, a uma tampa em latão com um orifício central de 10 mm de diâmetro. Cada tampa possui no seu interior uma lâmina de platina, com 0.0125 mm de espessura e um orifício de efusão no centro. Estas lâminas foram adquiridas à empresa Metal Goodfellow, UK, depois de perfuradas a laser, de forma a obter orifícios circulares de elevada qualidade e de espessura uniforme.

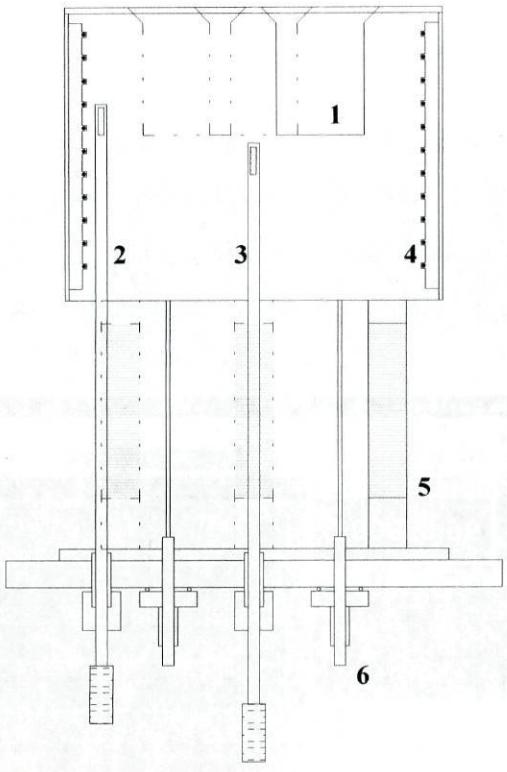


Figura 5.5 – Esquema de um dos fornos, representado à escala de 1:2.

1 – cavidades destinadas às células de efusão; 2 – termómetro de resistência de platina para controlo da temperatura; 3 – termómetro de resistência de platina para monitorização da temperatura; 4 – resistências de aquecimento eléctricas; 5 – suportes de cerâmica; 6 – contactos eléctricos das resistências de aquecimento.

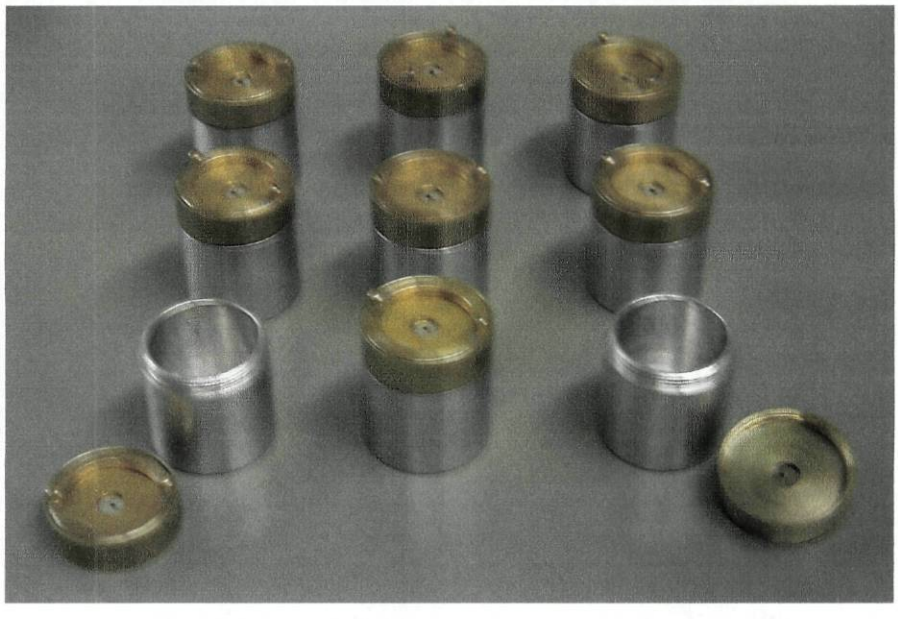


Figura 5.6 – Imagem das células de Knudsen utilizadas neste trabalho.

5.3.5. Sistema de aquisição de dados

Na figura 5.7 é apresentada uma imagem típica da monitorização dos dados, gerada a partir da aplicação, Agilent BenchLink Data Logger, configurada para processar e apresentar a informação que recebe do sistema de aquisição de dados Agilent 34970A, programado para efectuar o registo de temperaturas em intervalos de 60 segundos.

Figura 5.7 – Imagem típica da monitorização dos dados, após a realização do segundo ensaio com o ácido 4-dimetilaminobenzóico.

5.3.6. Descrição do procedimento experimental

A figura 5.8 é uma representação esquemática simplificada da instalação de Knudsen usada, que pretende facilitar a compreensão do procedimento experimental seguidamente descrito.

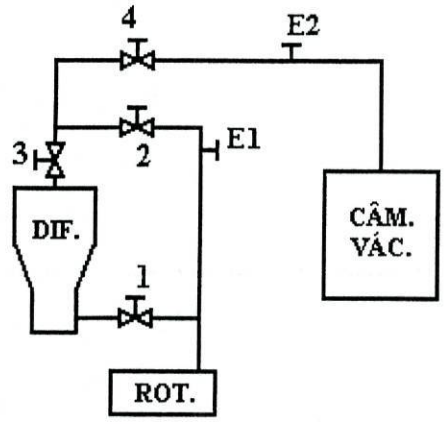


Figura 5.8 – Representação simplificada da instalação usada, com as válvulas, bombas e câmara de vácuo. 1 e 2 – válvulas Edwards Speedivalve SP25K; 3 – válvula de borboleta; 4 – válvula de diafragma IPV40MKS; E1 – válvula de admissão de ar Edwards AV10K; E2 - válvula de admissão de ar em teflon J.Young ALS1.

A amostra, previamente purificada, e pulverizada num almofariz se necessário, é introduzida nas células de efusão, na quantidade necessária para que após prensagem a amostra possua uma espessura de cerca de 3 mm. As partículas de amostra que eventualmente se encontrem nas paredes das células são retiradas, e as respectivas tampas enroscadas.

Após limpeza do exterior das células, com papel absorvente e acetona, estas são pesadas numa balança analítica Mettler AE163, com uma precisão de ± 0.01 mg. Antes do início da pesagem das células, liga-se a bomba rotativa, mantendo todas as válvulas fechadas à excepção da representada pelo número 2, na figura 5.8. Após a obtenção de vácuo primário no sistema, na ordem dos 0.1 Pa, procede-se à abertura da válvula 1, e liga-se a bomba difusora tendo o cuidado de abrir a torneira de refrigeração respectiva.

Após a pesagem, a base das células é revestida com uma fina camada de Apiezon L, por forma a que quando estas forem colocadas nas cavidades existentes nos fornos para o efeito, o que é feito de seguida, o contacto térmico entre a célula e o forno seja optimizado. As células são distribuídas pelos fornos de forma ordenada, como se fará notar posteriormente na tabela 5.1. O "coldfinger" é então colocado, ficando ligado à linha de vidro por meio de um esmerilado "Quick-Fit" lubrificado com uma fina camada de silicone Dow Corning – High Vacuum Grease. Seguidamente, a válvula 1 é encerrada e a válvula 4 aberta de modo a que a pressão na câmara de vácuo decresça até um valor aproximado de 10^3 Pa, o que vai permitir um isolamento térmico dos fornos, e promover um ajustamento eficiente da ligação "Quick-Fit". A válvula 4 é novamente encerrada e a válvula 1 é

reaberta. Após estabilização da temperatura, verificada através da monitorização contínua das temperaturas, dá-se início à experiência, encerrando a válvula 1 e reabrindo a válvula 4. Quando a pressão se torna inferior a 10 Pa, é colocado azoto líquido no "coldfinger", a válvula 3 é rapidamente aberta e inicia-se a contagem do tempo de efusão. De imediato procede-se ao encerramento da válvula 2 e à abertura da válvula 1, inicia-se a recolha de dados no computador e coloca-se azoto líquido na "trap" da bomba difusora e novamente no "coldfinger". Neste último há a necessidade de, periodicamente, se proceder a novo enchimento devido à evaporação do azoto.

Decorrido o período de tempo pré-determinado para a efusão, a válvula 4 é encerrada e a válvula de entrada de ar, E2, aberta, parando-se de imediato o cronómetro e a aquisição de dados pelo computador. A válvula 3 é encerrada. Depois de retirado o "coldfinger", as células são cuidadosamente retiradas dos fornos e limpas primeiro com papel absorvente para retirar a maioria do Apiezon, e de seguida com papel absorvente e acetona, sendo posteriormente pesadas.

No caso de não se pretender realizar novo ensaio, a bomba difusora é desligada e após arrefecimento desta, as válvulas 1 e 2 são encerradas, procedendo-se então à abertura da entrada de ar E1 antes de desligar também a bomba rotativa.

5.4. RESULTADOS OBTIDOS

5.4.1. Introdução

Os compostos, mencionados no capítulo 4, foram estudados numa gama de pressões compreendida aproximadamente entre 0.1 Pa e 1 Pa, com excepção para os ácidos 4-heptiloxibenzóico e 4-octiloxibenzóico, cujo estudo incidiu entre 0.03 Pa e 0.07 Pa e entre 0.03 Pa e 0.1 Pa, respectivamente, por imposição das temperaturas de fusão destes dois compostos. As experiências foram programadas para que o período de efusão tivesse uma duração compreendida entre 3 e 12 horas, numa tentativa de obtenção, sempre que possível, de um mínimo de 10 mg de massa sublimada para cada célula de efusão. Tempos de efusão sempre superiores a 10^4 segundos levam a que os erros cometidos nas suas contagens devam alcançar um máximo inferior a 1% para as experiências de duração mais curta.

As pressões de vapor foram calculadas a partir da equação 5.4, onde p é a pressão de vapor do composto à temperatura T, m é a perda de massa da amostra cristalina contida em cada célula, ocorrida durante o tempo de efusão t, M representa a massa molar do vapor, R é a constante dos gases perfeitos, A_0 é a área do orifício de efusão e w_0 o respectivo factor de Clausing obtido pela equação 5.5. As entalpias molares de sublimação dos compostos foram obtidas com base em representações gráficas de $\ln p = f(1/T)$ que segundo a equação de Clausius-Clapeyron integrada, equação 2.11, dão origem a rectas cujo declive é igual a $\Delta_{cr}^{g} H_m / R$. O valor calculado para a entalpia molar de sublimação diz respeito à temperatura média, $<T>$, do intervalo experimental de temperaturas.

Foram utilizados nove orifícios de efusão com uma espessura de 0.0125 mm, adiante divididos em três grupos – pequenos (ϕ = 0.8 mm), médios (ϕ = 1.0 mm) e grandes (ϕ =1.2 mm) – cujas áreas, apresentadas na tabela 5.1, foram medidas com recurso a ampliação microscópica [23].

Tabela 5.1 – Áreas, factores de Clausing e espessuras dos orifícios de efusão utilizados neste trabalho. É ainda indicado o número do forno em que cada célula foi colocada. Os factores de Clausing indicados foram obtidos por aplicação da equação 5.5.

Tipo de orifício	Orifício nº:	Forno	A_0 / mm^2	w_0
p (pequenos)	1	1	0.502(4)	0.988(4)
	2	2	0.499(4)	0.988(4)
	3	3	0.496(6)	0.988(3)
m (médios)	4	1	0.773(6)	0.990(6)
	5	2	0.783(2)	0.990(7)
	6	3	0.772(9)	0.990(6)
g (grandes)	7	1	1.115(9)	0.992(2)
	8	2	1.125(3)	0.992(2)
	9	3	1.149(6)	0.992(3)

Para cada composto são apresentados de seguida, numa primeira tabela, os dados de cada experiência, constando numa segunda tabela os valores de pressão calculados bem como os desvios dos resultados à equação de Clausius-Clapeyron. Em ambas as tabelas, os índices associados às massas e às pressões dizem respeito ao tipo de orifício de efusão a

que correspondem. Ainda para cada composto é também apresentada a representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$, e uma tabela que define analiticamente os resultados das regressões lineares efectuadas com recurso ao método dos mínimos quadrados, e onde constam também os valores de $<T>$ e os parâmetros da equação 2.11, bem como os valores daí calculados para a pressão de vapor à temperatura média, $p(<T>)$, e para $\Delta_{cr}^{g} H_m^0 (<T>)$. São ainda apresentados os valores calculados para $\Delta_{cr}^{g} S_m (<T>, p(<T>))$ através da equação 2.7. À semelhança do que foi apresentado no Capítulo 4, os compostos encontram-se divididos em dois grupos, sendo que no final de cada grupo de compostos é apresentada uma representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ contendo os resultados de todos os compostos desse grupo, permitindo assim uma comparação das volatilidades relativas dos compostos, onde os resultados dos menos voláteis surgem obviamente para valores mais baixos de $1/T$.

De salientar que o aspecto menos consistente dos resultados obtidos para os ácidos 4-heptiloxibenzóico e 4-octiloxibenzóico, em especial no caso do primeiro, se prende directamente com as dificuldades inerentes à determinação de valores de pressão tão reduzidos. Na medição de pressões tão baixas por um método de efusão é preferível o uso de outras técnicas que envolvam por exemplo a monitorização constante da massa das células.

5.4.2. Ácido 4-hidroxibenzóico e ácidos 4-alquiloxibenzóicos

Ácido 4-hidroxibenzóico

Tabela 5.2 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-hidroxibenzóico.

Ensaio nº	Orifícios	T / K	t / s	m / mg		
				m_p	m_m	m_g
2	1-4-7	365.094	11797	1.70	2.72	3.78
2	3-6-9	367.287	11797	2.18	3.30	5.92
2	2-5-8	369.229	11797	2.66	4.19	4.87
5	1-4-7	371.079	21961	5.97	9.33	13.00
5	2-5-8	373.215	21961	7.42	11.63	16.41
5	3-6-9	375.283	21961	9.12	14.06	20.48
4	3-6-9	377.286	17086	8.70	13.37	19.43
4	2-5-8	379.218	17086	10.50	16.58	23.12
4	1-4-7	381.067	17086	12.66	19.65	27.39
3	1-4-7	383.061	10744	9.45	15.12	21.08
3	2-5-8	385.210	10744	11.91	18.70	26.17
3	3-6-9	387.277	10744	14.40	22.26	32.32

Tabela 5.3 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-hidroxibenzóico.

T / K	p / Pa			10^2. $\Delta\ln(p$ / Pa)		
	p_p	p_m	p_g	$orif_p$	$orif_m$	$orif_g$
365.094	0.108	0.112	0.108	-0.8	2.8	-1.1
367.287	0.140	0.136	0.135	2.1	-0.9	-1.9
369.229	0.171	0.171	0.168	1.2	1.4	-0.4
371.079	0.205	0.208	0.200	0.2	1.5	-2.2
373.215	0.257	0.256	0.251	0.7	0.5	-1.5
375.283	0.319	0.315	0.308	1.1	-0.1	-2.4
377.286	0.392	0.386	0.377	1.5	0.0	-2.5
379.218	0.472	0.474	0.459	0.6	1.1	-2.1
381.067	0.566	0.570	0.550	0.7	1.2	-2.4
383.061	0.674	0.699	0.674	-1.5	2.1	-1.4
385.210	0.857	0.856	0.833	1.7	1.6	-1.2
387.277	1.045	1.036	1.009	1.6	0.7	-1.8

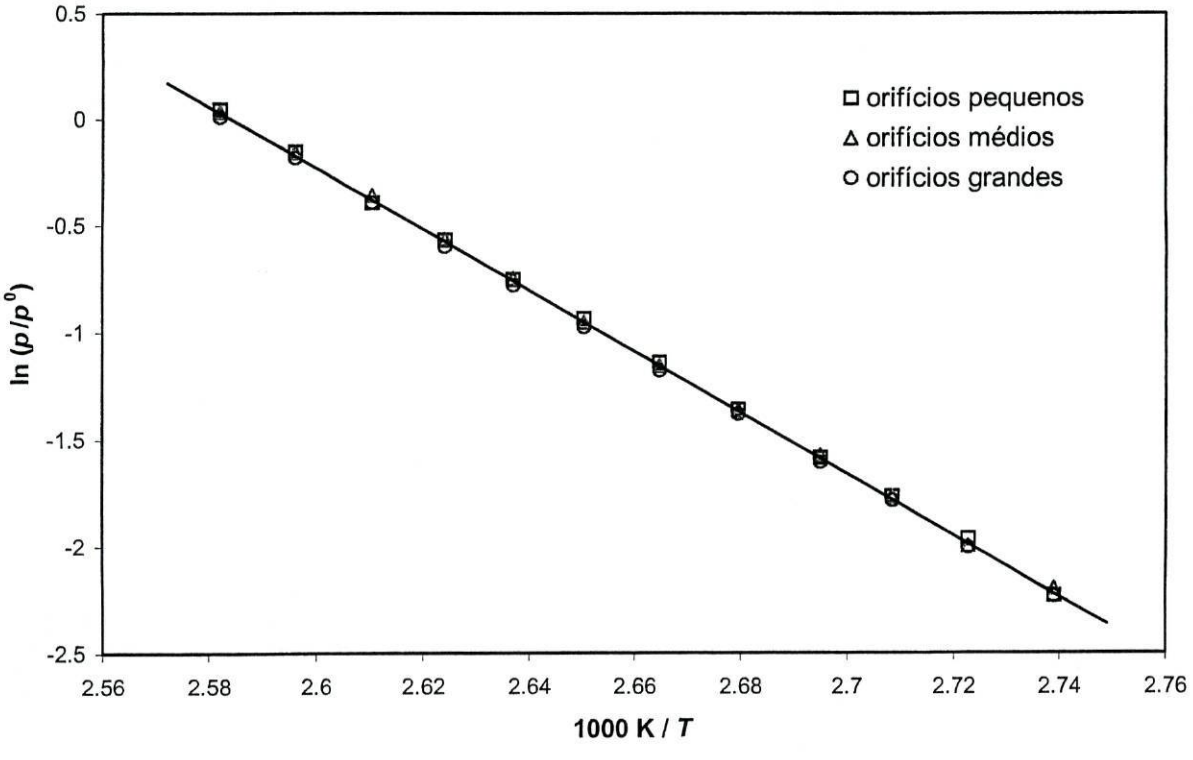


Figura 5.9 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-hidroxibenzóico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

Tabela 5.4 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-hidroxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas.

Orif.	a	b	r^2	$\langle T \rangle$ / K	$p(\langle T \rangle)$ / Pa	$\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}(\langle T \rangle)$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta^{g}_{cr}S_{m}\{\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)\}$ / J · mol^{-1} · K^{-1}
p	37.06 ± 0.17	14339 ± 65	0.9998			119.2 ± 0.5	
m	37.04 ± 0.17	14330 ± 63	0.9998			119.1 ± 0.5	
g	36.90 ± 0.10	14289 ± 37	0.9999			118.8 ± 0.3	
global	**37.00 ± 0.14**	**14319 ± 53**	**0.9995**	**376.19**	**0.346**	**119.1 ± 0.4**	**316.5 ± 1.2**

Ácido 4-metoxibenzóico

Tabela 5.5 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-metoxibenzóico.

Ensaio nº	Orifícios	T / K	t / s	m / mg		
				m_p	m_m	m_g
5	3-6-9	340.287	28347	3.99	6.25	9.26
5	2-5-8	342.239	28347	5.02	7.93	11.47
5	1-4-7	344.096	28347	6.18	9.67	13.86
4	1-4-7	346.072	23372	6.27	10.01	14.20
4	2-5-8	348.197	23372	8.07	12.62	17.89
4	3-6-9	350.290	23372	10.00	15.51	22.55
3	3-6-9	352.292	18234	9.68	14.90	21.75
3	2-5-8	354.202	18234	11.85	18.66	26.34
3	1-4-7	356.070	18234	14.34	22.46	31.71
2	1-4-7	358.069	13283	12.84	20.22	28.41
2	2-5-8	360.208	13283	16.18	25.26	35.85
2	3-6-9	362.288	13283	19.79	30.68	44.43

Tabela 5.6 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-metoxibenzóico.

T / K	p / Pa			10^2. Δln (p / Pa)		
	p_p	p_m	p_g	$orif_p$	$orif_m$	$orif_g$
340.287	0.098	0.098	0.098	-0.4	1.6	-1.2
342.239	0.123	0.124	0.124	1.6	0.9	-0.5
344.096	0.151	0.153	0.152	1.4	0.7	-2.1
346.072	0.186	0.193	0.189	-0.5	1.0	-1.3
348.197	0.242	0.241	0.237	0.5	0.7	-1.3
350.290	0.302	0.301	0.293	0.9	-0.4	-2.5
352.292	0.376	0.371	0.364	-1.5	1.9	0.0
354.202	0.459	0.460	0.451	1.2	0.6	-0.9
356.070	0.554	0.562	0.549	0.6	0.1	-2.4
358.069	0.683	0.697	0.677	-0.5	0.9	0.1
360.208	0.868	0.862	0.850	0.0	0.5	1.0
362.288	1.071	1.064	1.034	-0.4	0.0	-0.5

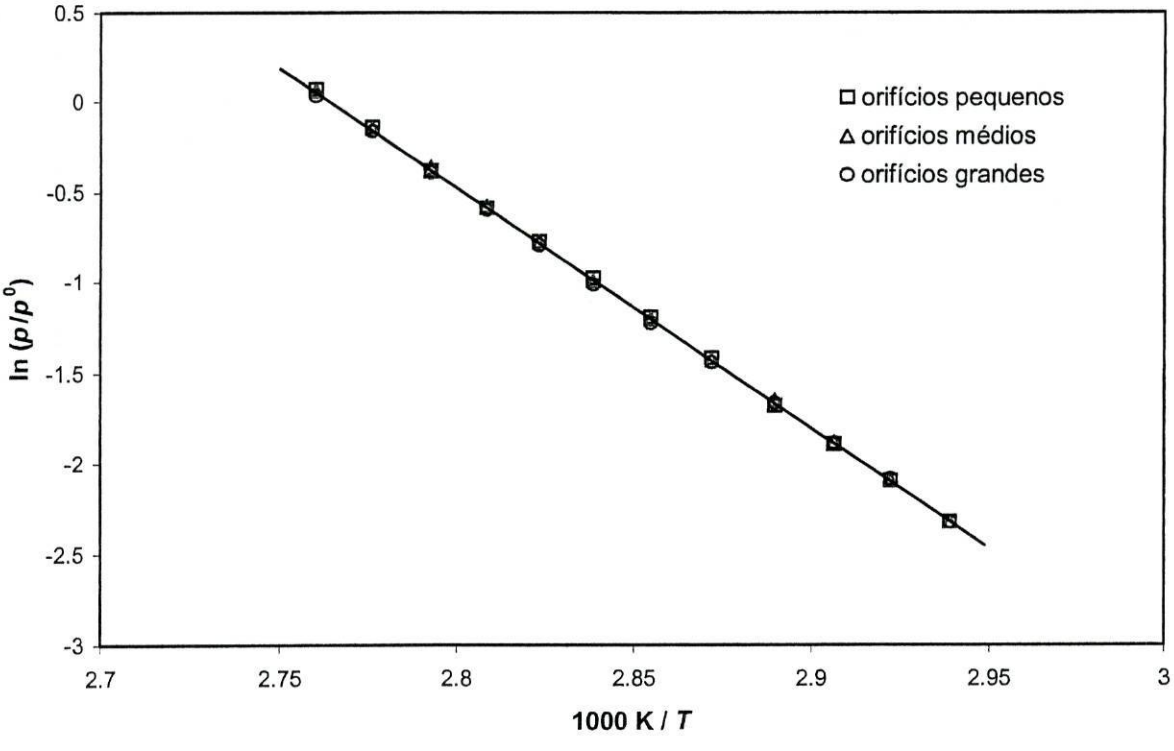


Figura 5.10 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-metoxibenzóico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

Tabela 5.7 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-metoxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas.

Orif.	a	b	r^2	$\langle T \rangle$ / K	$p(\langle T \rangle)$ / Pa	$\Delta_{cr}^{g} H_m^{o}(\langle T \rangle)$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta_{cr}^{g} S_m\{\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)\}$ / J · mol^{-1} · K^{-1}
p	37.00 ± 0.12	13381 ± 43	0.9999			111.3 ± 0.4	
m	36.84 ± 0.10	13323 ± 34	0.9999			110.8 ± 0.3	
g	36.45 ± 0.13	13194 ± 46	0.9999			109.7 ± 0.4	
global	**36.76 ± 0.10**	**13299 ± 34**	**0.9998**	**351.29**	**0.335**	**110.6 ± 0.3**	**314.8 ± 0.8**

Ácido 4-etoxibenzóico

Tabela 5.8 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-etoxibenzóico.

Ensaio nº	Orifícios	T / K	t / s	m / mg		
				m_p	m_m	m_g
3	3-6-9	349.270	28978	3.44	5.34	7.65
3	2-5-8	351.262	28978	4.35	6.84	9.63
3	1-4-7	353.109	28978	5.48	8.42	11.76
5	1-4-7	355.110	21711	5.15	7.87	11.07
5	2-5-8	357.189	21711	6.56	10.12	14.15
5	3-6-9	359.266	21711	8.00	12.32	17.80
6	3-6-9	361.268	16388	7.54	11.53	16.59
6	2-5-8	363.178	16388	9.41	14.54	20.15
6	1-4-7	365.068	16388	11.45	17.39	24.57
2	1-4-7	367.059	11745	10.24	15.74	22.10
4	3-6-9	369.275	10775	11.59	17.86	25.49
2	3-6-9	371.277	11745	15.89	24.20	34.80
4	1-4-7	373.035	10775	17.48	26.67	36.70

Tabela 5.9 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-etoxibenzóico.

T / K	p / Pa			10^2. $\Delta\ln$ (p / Pa)		
	p_p	p_m	p_g	$orif_p$	$orif_m$	$orif_g$
349.270	0.080	0.080	0.077	0.8	0.3	-3.6
351.262	0.101	0.101	0.099	0.7	0.7	-1.5
353.109	0.127	0.126	0.122	2.1	1.6	-1.8
355.110	0.160	0.158	0.154	2.1	1.1	-1.6
357.189	0.205	0.201	0.196	3.6	1.8	-1.1
359.266	0.252	0.249	0.242	1.1	-0.2	-3.3
361.268	0.316	0.310	0.299	1.4	-0.6	-4.1
363.178	0.393	0.386	0.372	2.4	0.6	-3.1
365.068	0.477	0.469	0.459	1.2	-0.4	-2.7
367.059	0.596	0.594	0.577	2.2	1.9	-1.0
369.275	0.747	0.738	0.707	1.2	0.0	-4.3
371.277	0.942	0.919	0.887	3.5	1.1	-2.5
373.035	1.119	1.106	1.053	2.5	1.3	-3.6

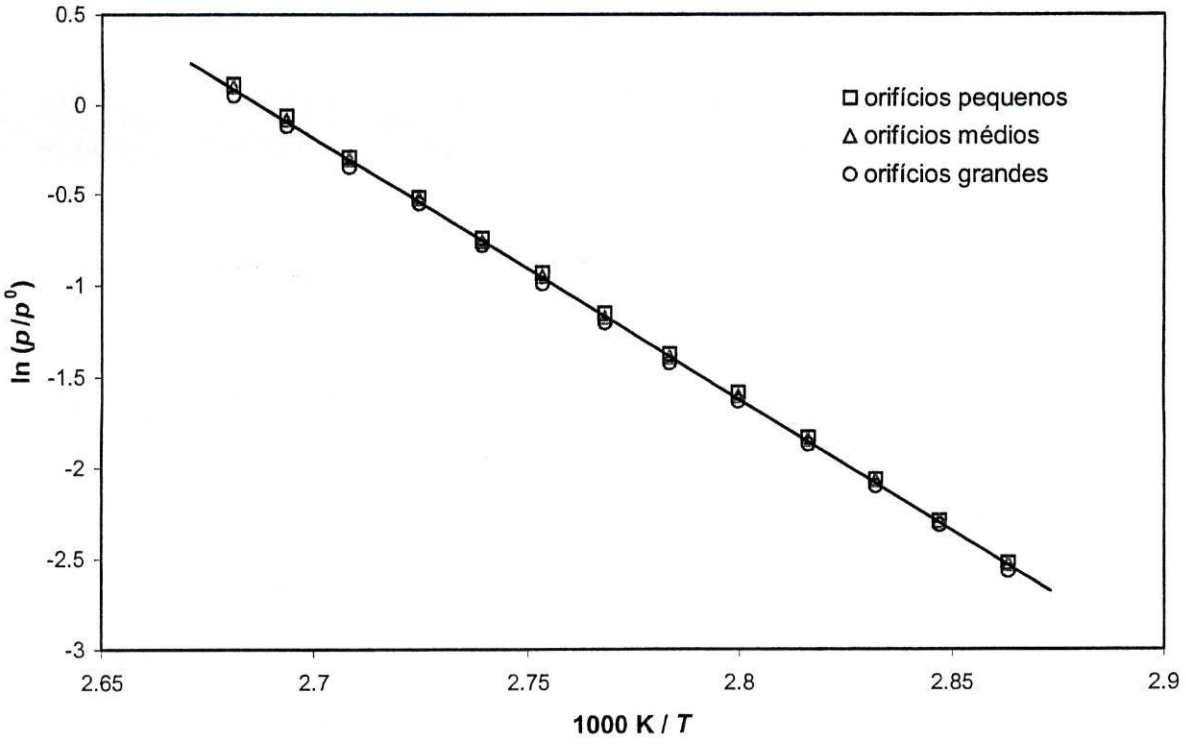


Figura 5.11 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-etoxibenzóico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

Tabela 5.10 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-etoxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas.

Orif.	a	b	r^2	$\langle T \rangle$ / K	$p(\langle T \rangle)$ / Pa	$\Delta_{cr}^{g} H_m^o(\langle T \rangle)$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta_{cr}^{g} S_m\{\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)\}$ / J · mol^{-1} · K^{-1}
p	38.78 ± 0.12	14424 ± 44	0.9999			119.9 ± 0.4	
m	38.59 ± 0.12	14361 ± 42	0.9999			119.4 ± 0.4	
g	38.40 ± 0.15	14304 ± 54	0.9998			118.9 ± 0.5	
global	**38.59 ± 0.17**	**14363 ± 61**	**0.9993**	**361.15**	**0.308**	**119.4 ± 0.5**	**330.7 ± 1.4**

Ácido 4-propoxibenzóico

Tabela 5.11 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-propoxibenzóico.

Ensaio nº	Orifícios	T / K	t / s	m / mg		
				m_p	m_m	m_g
2	2-5-8	345.264	10093	1.48	2.36	3.48
6	1-4-7	347.097	25786	5.01	7.74	10.49
5	3-6-9	349.274	17459	4.05	6.57	9.65
5	2-5-8	351.200	17459	5.22	8.45	12.00
5	1-4-7	353.077	17459	6.64	10.50	14.86
4	1-4-7	355.116	14346	7.15	10.95	15.71
4	2-5-8	357.240	14346	9.02	14.16	19.89
4	3-6-9	359.265	14346	11.25	17.57	25.89
3	3-6-9	361.273	10160	9.82	15.49	22.78
3	2-5-8	363.202	10160	12.45	19.67	27.43
3	1-4-7	365.052	10160	15.38	23.78	29.49

Tabela 5.12 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-propoxibenzóico.

T / K	p / Pa			10^2. Δln (p / Pa)		
	p_p	p_m	p_g	$orif_p$	$orif_m$	$orif_g$
345.264	0.094	0.095	0.098	-1.6	-0.1	2.3
347.097	0.124	0.124	0.117	3.5	3.6	-2.8
349.274	0.150	0.156	0.154	-4.0	-0.1	-1.6
351.200	0.193	0.199	0.196	-2.3	0.6	-0.7
353.077	0.245	0.251	0.246	-1.1	1.3	-0.7
355.116	0.322	0.320	0.317	2.0	1.3	0.5
357.240	0.410	0.409	0.400	1.2	1.1	-1.3
359.265	0.516	0.516	0.511	0.7	0.8	-0.3
361.273	0.637	0.644	0.636	-1.1	0.0	-1.3
363.202	0.806	0.810	0.785	0.4	0.9	-2.2
365.052	0.992	0.994		0.5	0.7	

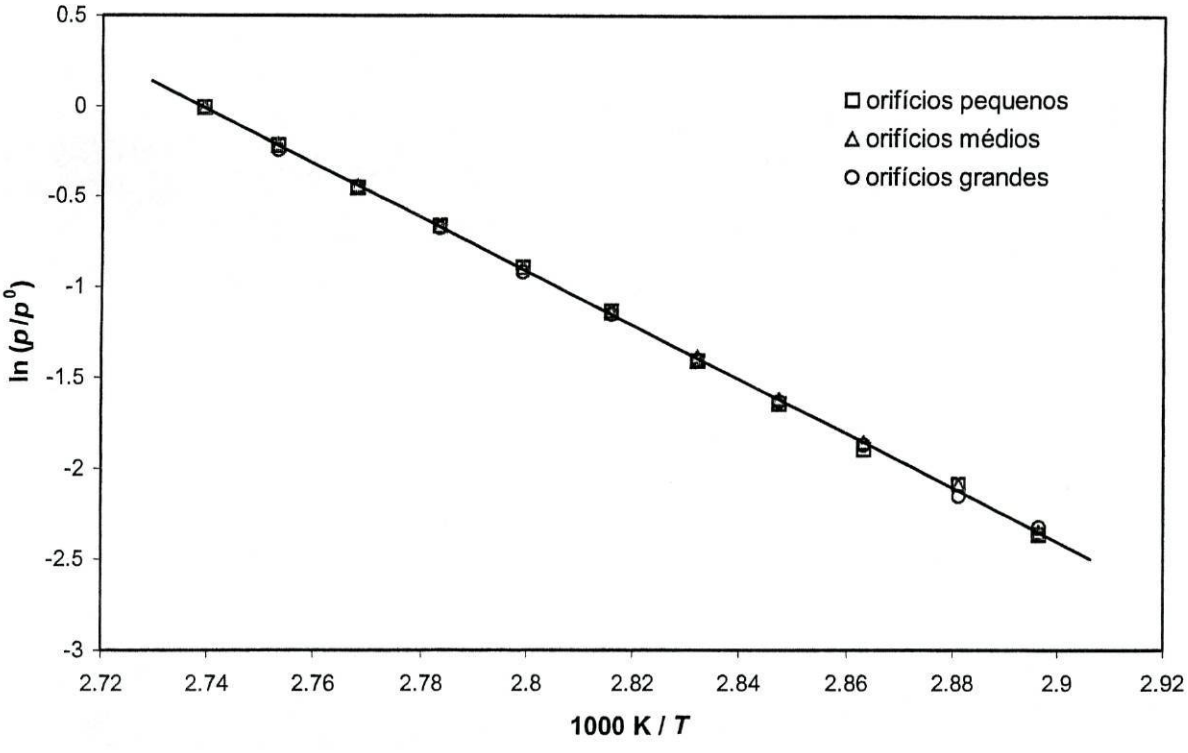


Figura 5.12 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-propoxibenzóico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

Tabela 5.13 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-propoxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas.

Orif.	a	b	r^2	$\langle T \rangle$ / K	$p(\langle T \rangle)$ / Pa	$\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}(\langle T \rangle)$ / kJ·mol^{-1}	$\Delta^{g}_{cr}S_{m}\{\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)\}$ / J·mol^{-1}·K^{-1}
p	40.98 ± 0.37	14963 ± 132	0.9993			124.4 ± 1.1	
m	40.65 ± 0.18	14842 ± 65	0.9998			123.4 ± 0.5	
g	40.48 ± 0.28	14788 ± 101	0.9996			123.0 ± 0.8	
global	**40.75 ± 0.18**	**14879 ± 63**	**0.9995**	**355.16**	**0.317**	**123.7 ± 0.5**	**348.3 ± 1.5**

Ácido 4-butoxibenzóico

Tabela 5.14 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-butoxibenzóico.

Ensaio nº	Orifícios	T / K	t / s	m / mg		
				m_p	m_m	m_g
4	3-6-9	351.278	37417	5.25	8.11	11.80
4	2-5-8	353.402	37417	6.96	10.28	15.10
4	1-4-7	355.099	37417	8.30	12.88	18.31
3	1-4-7	357.109	22732	6.47	10.00	14.18
3	2-5-8	359.145	22732	8.38	12.62	18.12
3	3-6-9	361.269	22732	10.26	15.87	23.18
5	1-4-7	363.073	19273	10.70	16.68	23.66
5	2-5-8	365.323	19273	13.61	21.86	30.70
5	3-6-9	367.276	19273	16.81	26.23	38.12
2	3-6-9	369.277	14596	16.04	24.71	36.19
2	2-5-8	371.135	14596	20.06	31.32	44.12
2	1-4-7	373.033	14596	24.35	37.91	54.02

Tabela 5.15 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-butoxibenzóico.

T / K	p / Pa			10^2. $\Delta\ln(p$ / Pa)		
	p_p	p_m	p_g	$orif_p$	$orif_m$	$orif_g$
351.278	0.088	0.087	0.085	1.2	0.3	-2.1
353.402	0.116	0.109	0.111	3.4	-2.8	-0.8
355.099	0.138	0.139	0.137	0.3	0.8	-0.8
357.109	0.178	0.178	0.175	1.6	1.8	-0.1
359.145		0.222	0.222		0.2	-0.1
361.269	0.287	0.284	0.279	0.9	0.0	-2.0
363.073	0.349	0.353	0.346	0.0	1.0	-0.9
365.323	0.448	0.458	0.447	-0.7	1.5	-0.9
367.276	0.558	0.559	0.545	-0.6	-0.6	-3.1
369.277	0.706	0.697	0.685	0.5	-0.7	-2.4
371.135	0.880	0.874	0.855	2.2	1.5	-0.6
373.033	1.064	1.074	1.059	0.6	1.4	0.1

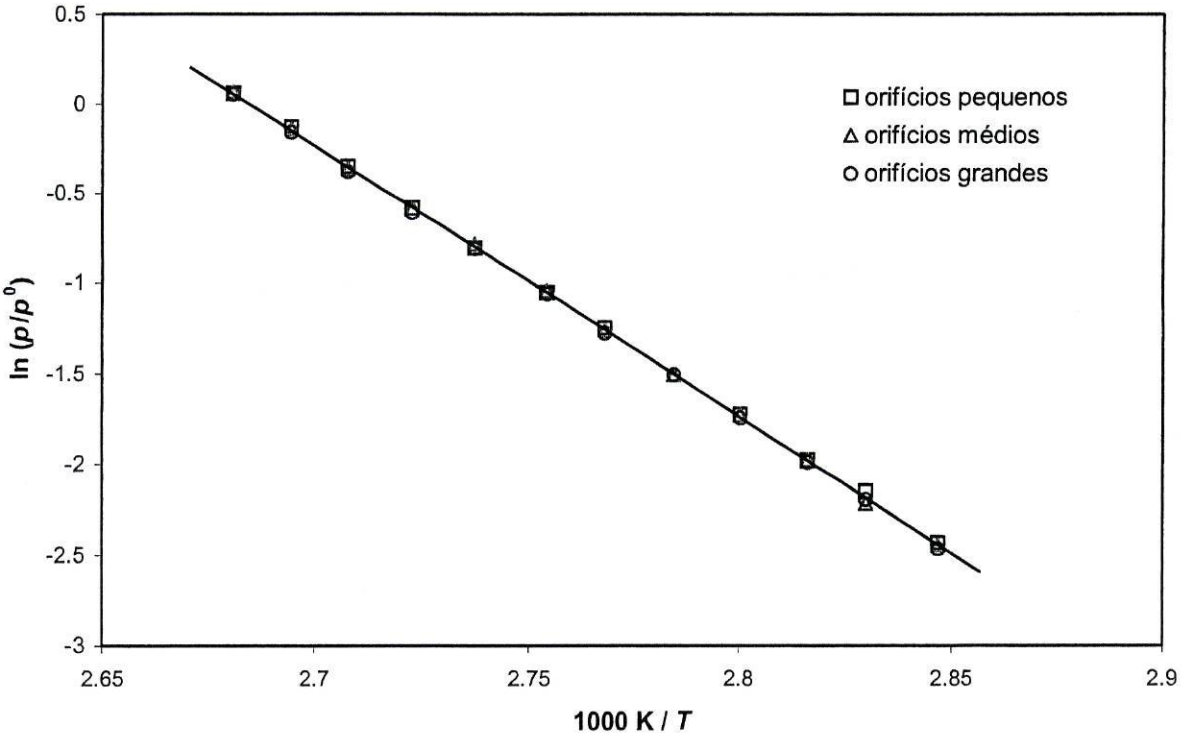


Figura 5.13 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-butoxibenzóico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

Tabela 5.16 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-butoxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas.

Orif.	a	b	r^2	$\langle T \rangle$ / K	$p(\langle T \rangle)$ / Pa	$\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}(\langle T \rangle)$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta^{g}_{cr}S_{m}\{\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)\}$ / J · mol^{-1} · K^{-1}
p	40.23 ± 0.18	14985 ± 66	0.9998			124.6 ± 0.5	
m	40.66 ± 0.20	15141 ± 71	0.9998			125.9 ± 0.6	
g	40.41 ± 0.16	15056 ± 58	0.9999			125.2 ± 0.5	
global	**40.44 ± 0.13**	**15063 ± 46**	**0.9997**	**362.16**	**0.315**	**125.2 ± 0.4**	**345.8 ± 1.1**

Ácido 4-pentiloxibenzóico

Tabela 5.17 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-pentiloxibenzóico.

Ensaio nº	Orifícios	T / K	t / s	m / mg		
				m_p	m_m	m_g
5	1-4-7	355.117	31896	4.38	6.89	9.69
5	2-5-8	357.239	31896	5.75	8.95	12.65
5	3-6-9	359.272	31896	7.21	11.32	16.67
3	1-4-7	361.108	25714	7.60	11.73	16.50
3	2-5-8	363.237	25714	9.71	15.22	21.36
3	3-6-9	365.278	25714	12.17	18.87	27.52
4	3-6-9	367.278	18744	11.18	17.35	25.09
4	2-5-8	369.235	18744	14.16	22.28	31.17
4	1-4-7	371.105	18744	17.54	27.22	38.44
2	3-6-9	373.269	15820	18.64	28.92	41.93
2	2-5-8	375.231	15820	23.36	36.76	51.56
2	1-4-7	377.103	15820	29.00	44.82	63.19

Tabela 5.18 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-pentiloxibenzóico.

T / K	p / Pa			10^2. $\Delta\ln(p$ / Pa)		
	p_p	p_m	p_g	$orif_p$	$orif_m$	$orif_g$
355.117	0.083	0.084	0.082	-0.9	1.1	-1.7
357.239	0.109	0.108	0.106	0.7	-0.3	-2.1
359.272	0.138	0.139	0.138	-1.0	-0.3	-1.5
361.108	0.179	0.179	0.174	2.5	2.5	-0.2
363.237	0.231	0.230	0.225	2.1	1.8	-0.7
365.278	0.292	0.290	0.284	1.1	0.5	-1.6
367.278	0.369	0.367	0.356	0.9	0.4	-2.6
369.235	0.466	0.466	0.453	1.3	1.4	-1.4
371.105	0.575	0.578	0.565	0.7	1.3	-1.0
373.269	0.735	0.731	0.711	0.4	-0.1	-2.8
375.231	0.918	0.919	0.896	0.5	0.6	-2.0
377.103	1.135	1.137	1.110	0.8	0.9	-1.5

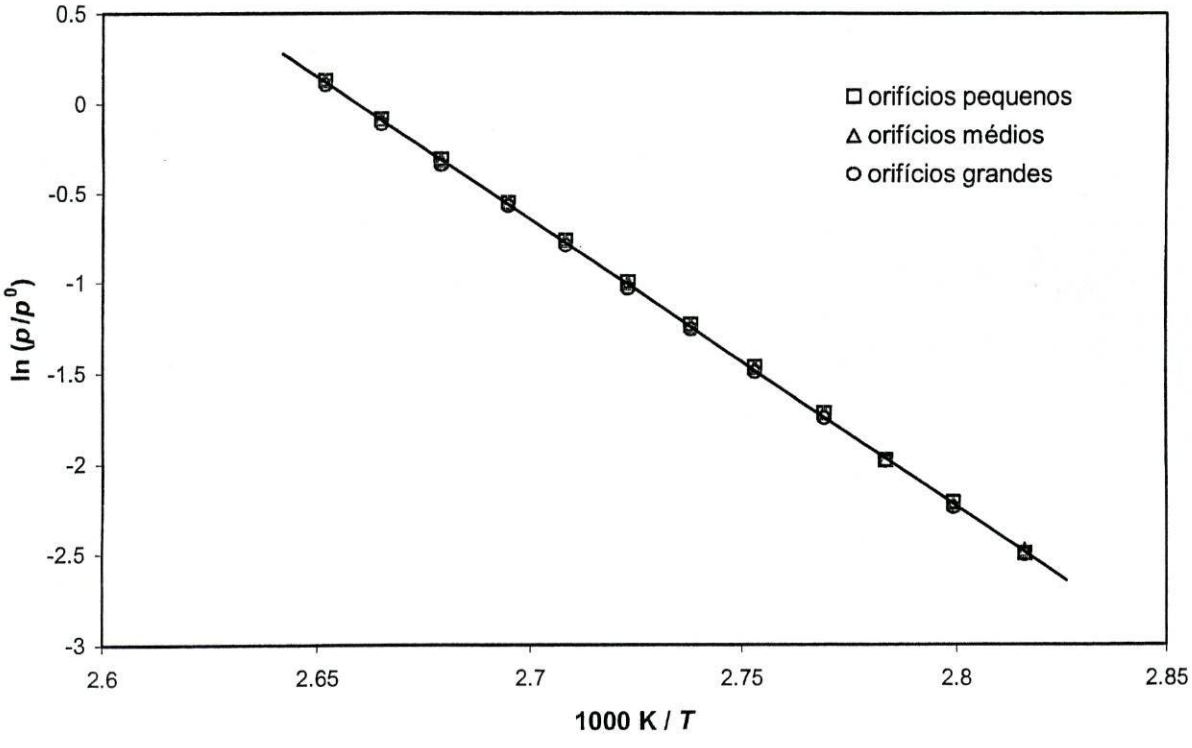


Figura 5.14 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-pentiloxibenzóico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

Tabela 5.19 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-pentiloxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas.

Orif.	a	b	r^2	$\langle T \rangle$ / K	$p(\langle T \rangle)$ / Pa	$\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}(\langle T \rangle)$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta^{g}_{cr}S_{m}\{\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)\}$ / J · mol^{-1} · K^{-1}
p	42.30 ± 0.16	15903 ± 58	0.9999			132.2 ± 0.5	
m	42.21 ± 0.14	15868 ± 51	0.9999			131.9 ± 0.4	
g	42.09 ± 0.12	15833 ± 43	0.9999			131.6 ± 0.4	
global	**42.20 ± 0.13**	**15868 ± 47**	**0.9997**	**366.11**	**0.319**	**131.9 ± 0.4**	**360.4 ± 1.1**

Ácido 4-hexiloxibenzóico

Tabela 5.20 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-hexiloxibenzóico.

Ensaio nº	Orifícios	T / K	t / s	m / mg		
				m_p	m_m	m_g
3	1-4-7	363.130	27624	6.94	8.34	15.75
3	2-5-8	365.292	27624	9.04	14.28	20.48
3	3-6-9	367.281	27624	11.31	17.61	25.82
2	3-6-9	369.279	19491	10.05	15.71	22.98
2	2-5-8	371.267	19491	12.60	19.89	28.50
2	1-4-7	373.100	19491	15.34	24.44	34.61
4	1-4-7	375.125	11948	11.79	18.78	26.44
4	2-5-8	377.294	11948	15.06	23.90	34.10
4	3-6-9	379.278	11948	18.57	29.24	42.85

Tabela 5.21 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-hexiloxibenzóico.

T / K	p / Pa			10^2. Δln (p / Pa)		
	p_p	p_m	p_g	$orif_p$	$orif_m$	$orif_g$
363.130	0.148		0.150	-1.3		0.5
365.292	0.194	0.195	0.195	0.4	0.9	0.5
367.281	0.245	0.245	0.241	0.3	0.1	-1.5
369.279	0.309	0.310	0.304	0.5	0.7	-1.2
371.267	0.387	0.388	0.387	0.0	0.4	0.0
373.100	0.469	0.485	0.475	-1.5	1.7	-0.3
375.125	0.590	0.609	0.593	-1.4	1.8	-0.8
377.294	0.760	0.768	0.761	-0.1	0.8	0.0
379.278	0.945	0.954	0.939	-0.2	0.8	-0.9

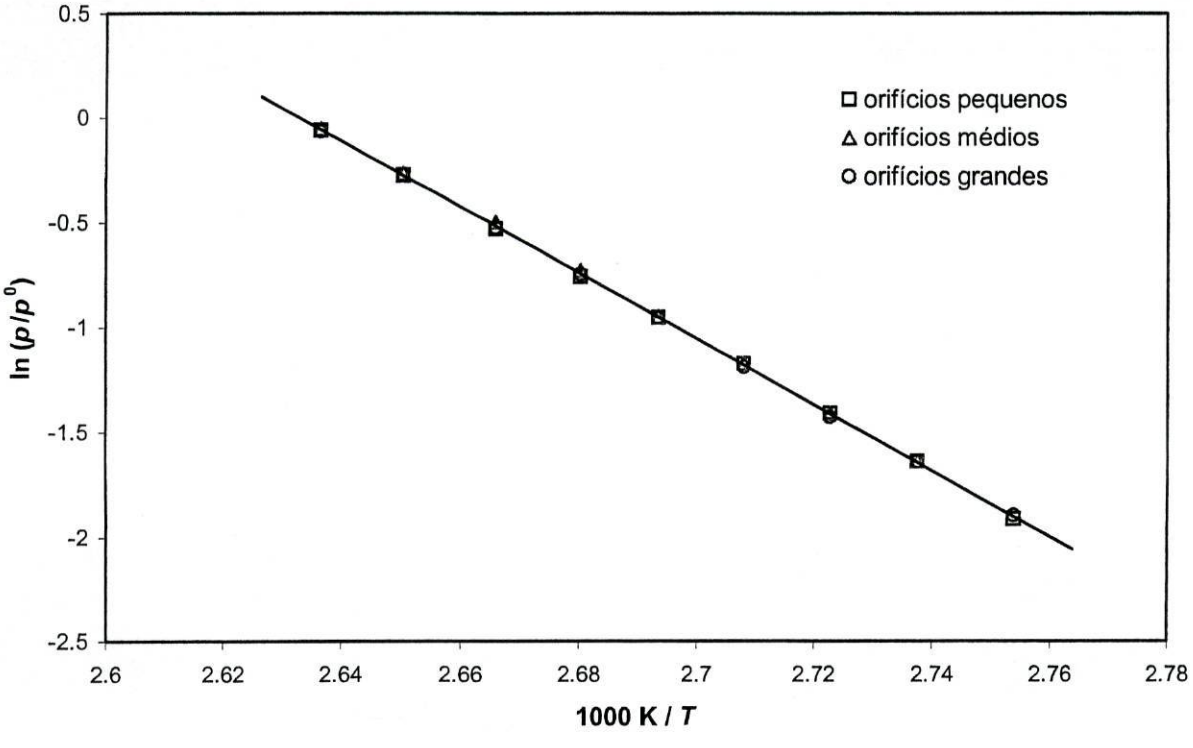


Figura 5.15 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-hexiloxibenzóico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

Tabela 5.22 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-hexiloxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas.

Orif.	a	b	r^2	$\langle T \rangle$ / K	$p(\langle T \rangle)$ / Pa	$\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}(\langle T \rangle)$ / kJ·mol^{-1}	$\Delta^{g}_{cr}S_{m}\{\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)\}$ / J·mol^{-1}·K^{-1}
p	41.35 ± 0.20	15707 ± 76	0.9998			130.6 ± 0.6	
m	41.59 ± 0.17	15790 ± 62	0.9999			131.3 ± 0.5	
g	41.26 ± 0.17	15673 ± 64	0.9999			130.3 ± 0.5	
global	**41.42 ± 0.14**	**15731 ± 50**	**0.9998**	**371.20**	**0.384**	**130.8 ± 0.4**	**352.4 ± 1.1**

Ácido 4-heptiloxibenzóico

Tabela 5.23 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-heptiloxibenzóico.

Ensaio nº	Orifícios	T / K	t / s	m / mg		
				m_p	m_m	m_g
9	3-6-9	355.281	40720	2.05	3.14	4.67
9	2-5-8	355.729	40720	2.14	3.47	4.99
5	1-4-7	356.107	26507	1.53	2.37	3.44
9	1-4-7	356.603	40720	2.41	3.83	5.48
8	1-4-7	357.105	26210	1.69	2.75	3.83
6	3-6-9	357.778	25365	1.82	2.81	4.23
7	3-6-9	358.277	26154	2.05	3.23	4.75
6	2-5-8	358.751	25365	2.11	3.32	4.90
6	1-4-7	359.110	25365	2.23	3.49	4.94
7	2-5-8	359.718	26154	2.53	3.94	5.72
8	2-5-8	360.230	26210	2.65	4.16	6.05
7	1-4-7	360.593	26154	2.85	4.41	6.29
4	1-4-7	361.101	27432	3.35	5.02	7.27
8	3-6-9	361.275	26210	3.08	4.80	7.00

Tabela 5.24 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-heptiloxibenzóico.

T / K	p / Pa			10^2. Δln (p / Pa)		
	p_p	p_m	p_g	$orif_p$	$orif_m$	$orif_g$
355.281	0.029	0.028	0.028	0.7	-1.2	-1.3
355.729	0.030	0.031	0.031	-2.1	1.0	0.9
356.107	0.033	0.033	0.033	1.1	1.5	1.9
356.603		0.034	0.034		-0.7	-1.6
357.105			0.037			-0.7
357.778	0.041	0.041	0.041	-0.2	-1.2	-0.2
358.277	0.045		0.045	1.4		1.1
358.751	0.047	0.048		0.0	0.1	
359.110	0.050	0.051	0.050	-0.2	1.2	-0.8
359.718	0.055	0.055	0.055	1.3	0.3	1.2
360.230	0.058	0.058	0.058	-1.6	-1.8	-0.7
360.593	0.062	0.062	0.061	0.1	0.4	-0.9
361.101		0.067	0.068		1.3	1.6
361.275	0.068	0.068		-0.9	-1.0	

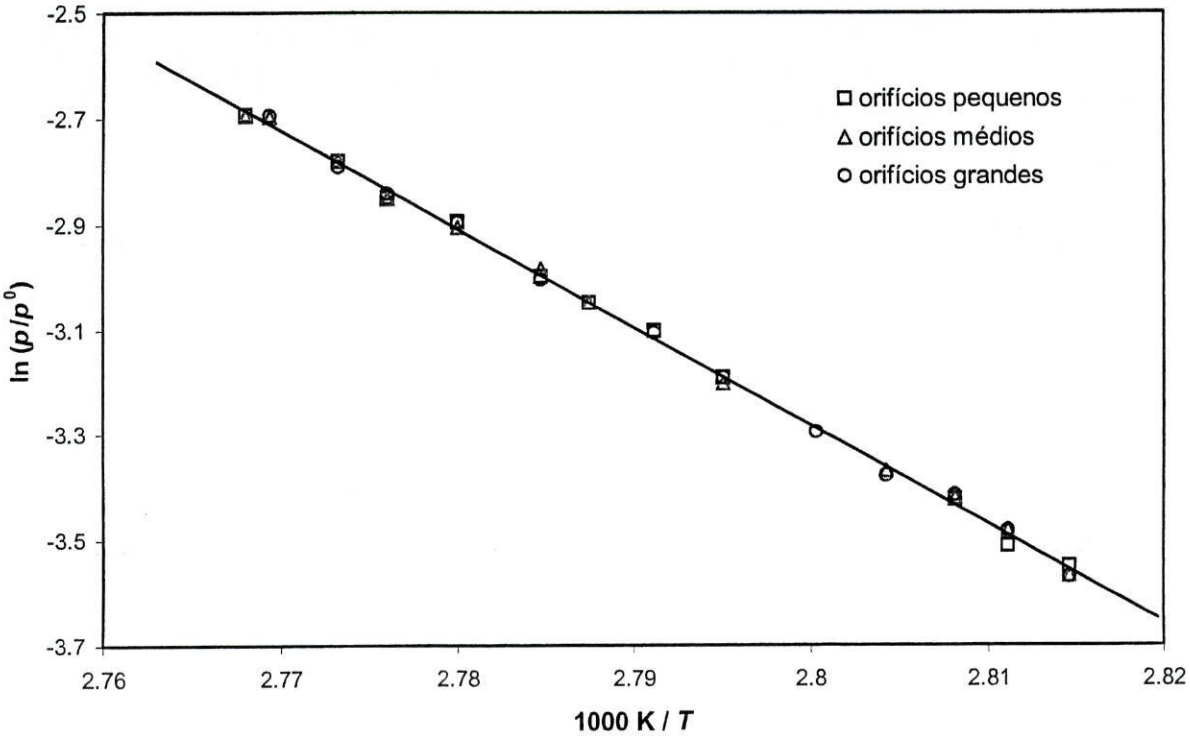


Figura 5.16 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-heptiloxibenzóico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

Tabela 5.25 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-heptiloxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas.

Orif.	a	b	r^2	$\langle T \rangle$ / K	$p(\langle T \rangle)$ / Pa	$\Delta^g_{cr}H^o_m(\langle T \rangle)$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta^g_{cr}S_m\{\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)\}$ / J · mol^{-1} · K^{-1}
p	48.74 ± 0.68	18580 ± 242	0.9985			154.5 ± 2.0	
m	48.92 ± 0.59	18645 ± 211	0.9987			155.0 ± 1.8	
g	49.22 ± 0.69	18753 ± 249	0.9982			155.9 ± 2.1	
global	**48.96 ± 0.35**	**18659 ± 127**	**0.9985**	**358.28**	**0.044**	**155.1 ± 1.1**	**433.0 ± 2.9**

Ácido 4-octiloxibenzóico

Tabela 5.26 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-octiloxibenzóico.

Ensaio nº	Orifícios	T / K	t / s	m / mg		
				m_p	m_m	m_g
6	3-6-9	363.284	28229	1.74	2.81	4.06
6	2-5-8	364.218	28229	1.99	3.19	4.50
4	1-4-7	365.070	28072	2.22	3.47	4.93
5	1-4-7	366.072	28426	2.60	4.05	5.75
5	2-5-8	367.203	28426	2.95	4.63	6.74
6	1-4-7	368.085	28229	3.24	5.08	7.24
2	3-6-9	369.288	27948	3.69	5.84	8.68
2	2-5-8	370.203	27948	4.24	6.70	9.49
2	1-4-7	371.061	27948	4.64	7.33	10.46
5	3-6-9	372.282	28426	5.41	8.00	12.37

Tabela 5.27 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-octiloxibenzóico.

T / K	p / Pa			10^2. $\Delta\ln$ (p / Pa)		
	p_p	p_m	p_g	$orif_p$	$orif_m$	$orif_g$
363.284	0.035	0.036	0.035	-1.9	1.6	-1.5
364.218	0.039	0.040	0.039	-0.9	1.1	-0.9
365.070	0.044	0.045	0.044	-0.7	0.5	-1.2
366.072	0.051	0.051	0.050	1.2	2.1	0.4
367.203	0.058	0.058	0.059	0.3	0.1	1.3
368.085	0.064	0.065	0.064	-1.2	0.4	-1.0
369.288	0.075	0.076	0.076	-0.9	0.5	0.3
370.203	0.085	0.086	0.085	1.2	1.7	0.1
371.061	0.093	0.095	0.094	-0.9	1.4	0.2
372.282	0.108		0.106	-0.9		-2.6

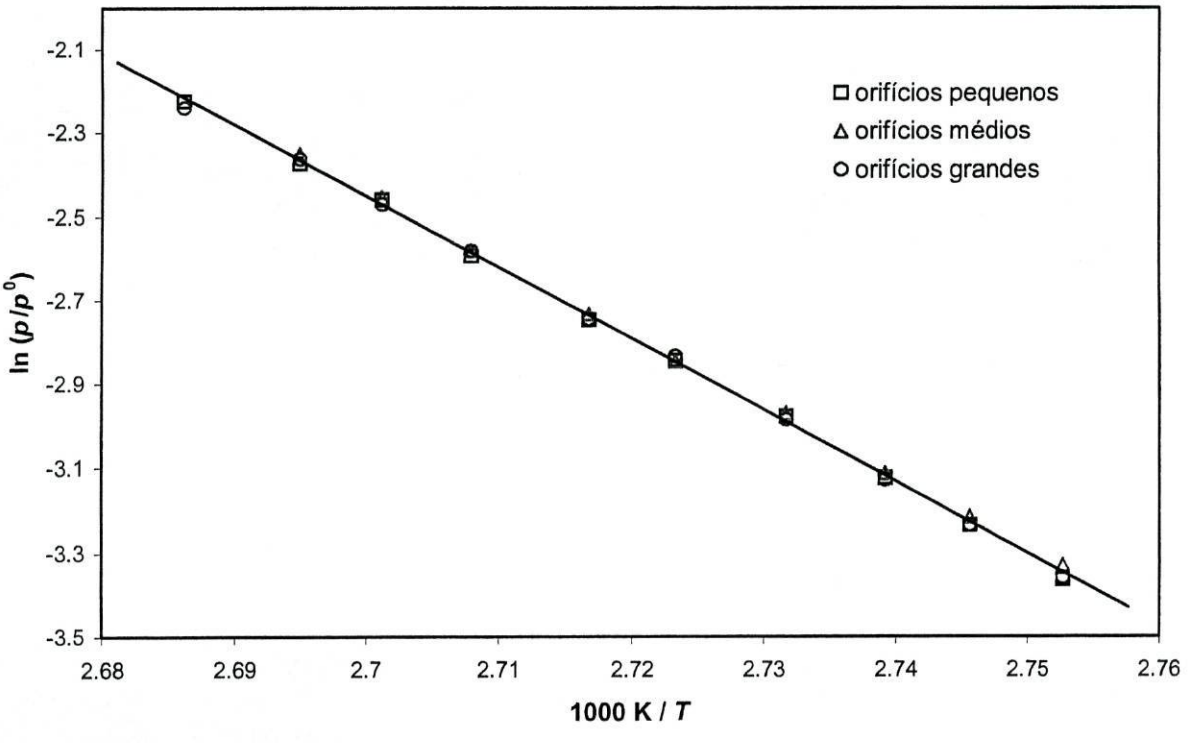


Figura 5.17 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-octiloxibenzóico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

Tabela 5.28 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-octiloxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas.

Orif.	a	b	r^2	$\langle T \rangle$ / K	$p(\langle T \rangle)$ / Pa	$\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}(\langle T \rangle)$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta^{g}_{cr}S_{m}\{\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)\}$ / J · mol^{-1} · K^{-1}
p	43.63 ± 0.43	17068 ± 160	0.9993			141.9 ± 1.3	
m	43.39 ± 0.36	16975 ± 130	0.9996			141.1 ± 1.1	
g	43.45 ± 0.49	17001 ± 179	0.9991			141.4 ± 1.5	
global	**43.42 ± 0.30**	**16989 ± 109**	**0.9989**	**367.78**	**0.062**	**141.3 ± 0.9**	**384.1 ± 2.5**

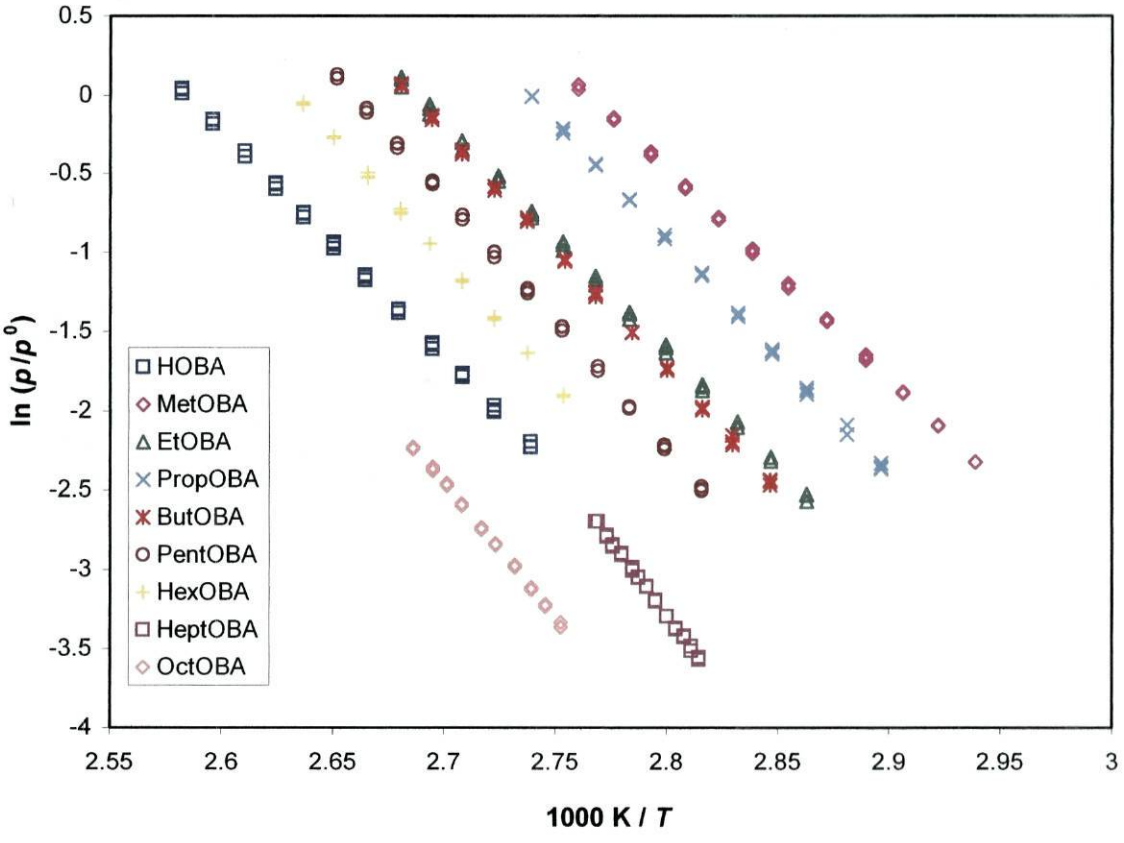


Figura 5.18 – Representação gráfica de $\ln p = f\,(1/T)$ para os resultados obtidos no estudo do ácido 4-hidroxibenzóico e dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos. HOBA: ácido 4-hidroxibenzóico; MetOBA: ácido 4-metoxibenzóico; EtOBA: ácido 4-etoxibenzóico; PropOBA: ácido 4-propoxibenzóico; ButOBA: ácido 4-butoxibenzóico; PentOBA: ácido 4-pentiloxibenzóico; HexOBA: ácido 4-hexiloxibenzóico; HeptOBA: ácido 4-heptiloxibenzóico; OctOBA: ácido octiloxibenzóico.

5.4.3. Outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico

Ácido 4-metilaminobenzóico

Tabela 5.29 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-metilaminobenzóico.

Ensaio nº	Orifícios	T / K	t / s	m / mg		
				m_p	m_m	m_g
4	1-4-7	359.117	26346	3.43	5.19	7.35
4	2-5-8	361.227	26346	4.35	6.63	9.38
4	3-6-9	363.288	26346	5.26	8.20	12.25
5	3-6-9	365.285	22762	5.94	8.89	13.20
5	2-5-8	367.233	22762	7.17	10.83	15.55
5	1-4-7	369.127	22762	8.68	13.44	18.80
3	3-6-9	371.289	16731	8.03	12.24	18.34
3	2-5-8	373.233	16731	9.81	15.35	21.35
3	1-4-7	375.123	16731	11.95	18.38	25.85
2	1-4-7	377.117	11857	10.38	16.07	22.60
2	2-5-8	379.218	11857	12.85	16.66	27.98
2	3-6-9	381.292	11857	15.86	24.16	36.01

Tabela 5.30 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-metilaminobenzóico.

T / K	p / Pa			10^2. $\Delta\ln(p$ / Pa)		
	p_p	p_m	p_g	$orif_p$	$orif_m$	$orif_g$
359.117	0.092	0.091	0.089	1.8	-0.2	-2.2
361.227	0.118	0.115	0.113	2.7	-0.4	-2.1
363.288	0.144	0.144	0.144	-0.4	-0.5	-0.2
365.285	0.189	0.181	0.181	4.7	0.5	0.2
367.233	0.227	0.218	0.218	2.0	-2.0	-2.2
369.127	0.274	0.275	0.266	0.3	0.7	-2.6
371.289	0.350	0.342	0.344	1.8	-0.6	0.0
373.233	0.427	0.425	0.410	1.0	0.5	-2.9
375.123	0.518	0.516	0.502	0.6	0.3	-2.4
377.117	0.636	0.639	0.621	0.7	1.0	-1.7
379.218	0.795		0.765	1.4		-2.4
381.292	0.989	0.966	0.966	2.4	0.0	0.0

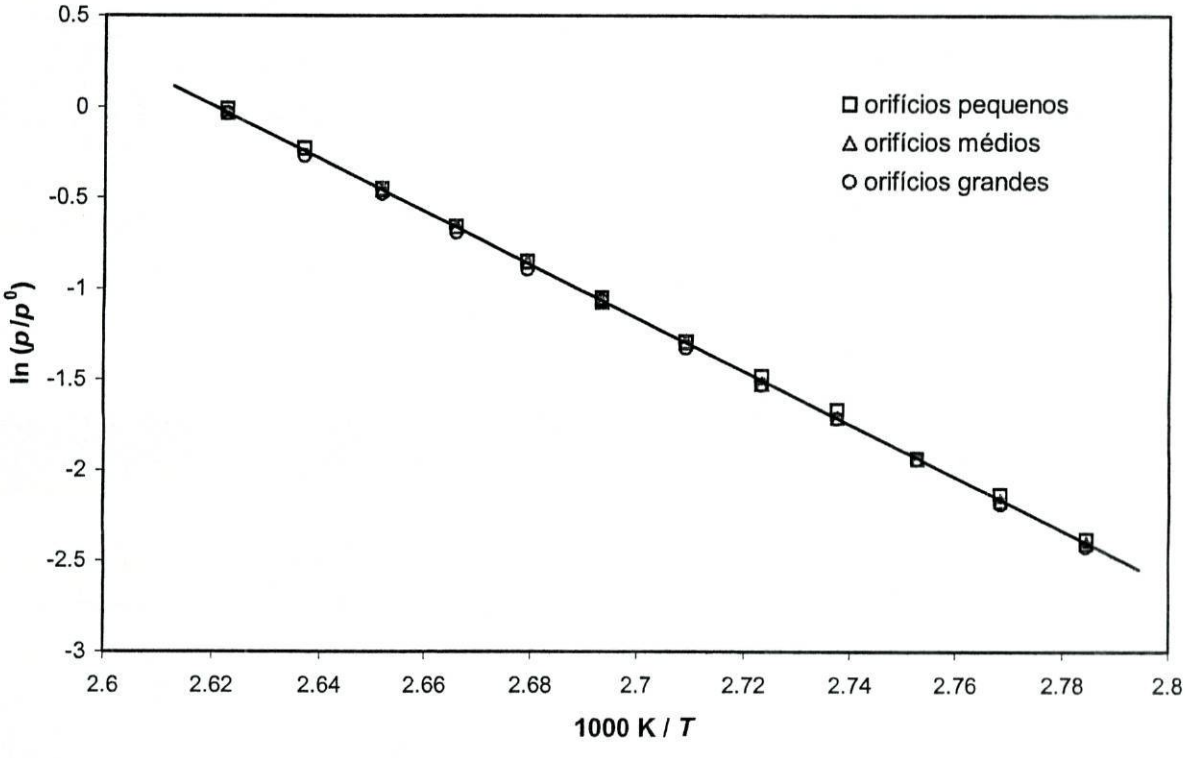


Figura 5.19 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-metilaminobenzóico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

Tabela 5.31 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-metilaminobenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas.

Orif.	a	b	r^2	$\langle T \rangle$ / K	$p(\langle T \rangle)$ / Pa	$\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}(\langle T \rangle)$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta^{g}_{cr}S_{m}\{\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)\}$ / J · mol^{-1} · K^{-1}
p	38.17 ± 0.21	14561 ± 78	0.9997			121.1 ± 0.6	
m	38.43 ± 0.14	14664 ± 51	0.9999			121.9 ± 0.4	
g	38.26 ± 0.19	14606 ± 70	0.9998			121.4 ± 0.6	
global	**38.28 ± 0.16**	**14608 ± 59**	**0.9995**	**370.20**	**0.307**	**121.5 ± 0.5**	**328.1 ± 1.3**

Ácido 4-dimetilaminobenzóico

Tabela 5.32 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-dimetilaminobenzóico.

Ensaio nº	Orifícios	T / K	t / s	m / mg		
				m_p	m_m	m_g
10	3-6-9	369.289	28177	7.09	11.01	15.59
10	2-5-8	371.199	28177	5.83	9.35	12.98
10	1-4-7	373.055	28177	4.85	7.50	10.72
8	1-4-7	375.068	20775	6.45	9.91	14.08
8	2-5-8	377.204	20775	7.96	12.35	17.41
8	3-6-9	379.287	20775	9.58	14.85	21.40
9	1-4-7	381.067	20042	11.01	17.12	24.17
9	2-5-8	383.210	20042	13.43	20.95	29.65
9	3-6-9	385.283	20042	16.54	25.24	36.36
7	3-6-9	387.282	10367	10.31	15.86	22.79
7	2-5-8	389.167	10367	12.41	19.40	27.02
7	1-4-7	391.014	10367	14.66	22.56	31.87

Tabela 5.33 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-dimetilaminobenzóico.

T / K	p / Pa			10^2. $\Delta\ln(p$ / Pa)		
	p_p	p_m	p_g	$orif_p$	$orif_m$	$orif_g$
369.289	0.120	0.119	0.114	1.8	0.9	-3.3
371.199	0.144	0.147	0.141	0.2	2.2	-1.4
373.055	0.174	0.175	0.172	0.5	1.1	-0.9
375.068	0.215	0.214	0.211	1.4	1.0	-0.7
377.204	0.268	0.265	0.259	2.0	0.7	-1.3
379.287	0.325	0.323	0.313	0.8	0.2	-3.1
381.067	0.384	0.387	0.378	0.0	0.8	-1.5
383.210		0.469	0.461		-0.7	-2.4
385.283	0.587	0.574	0.555	1.9	-0.3	-3.7
387.282	0.709	0.699	0.674	1.9	0.5	-3.2
389.167	0.851	0.846	0.819	2.4	1.9	-1.4
391.014	1.001	0.999	0.976	1.6	1.3	-1.0

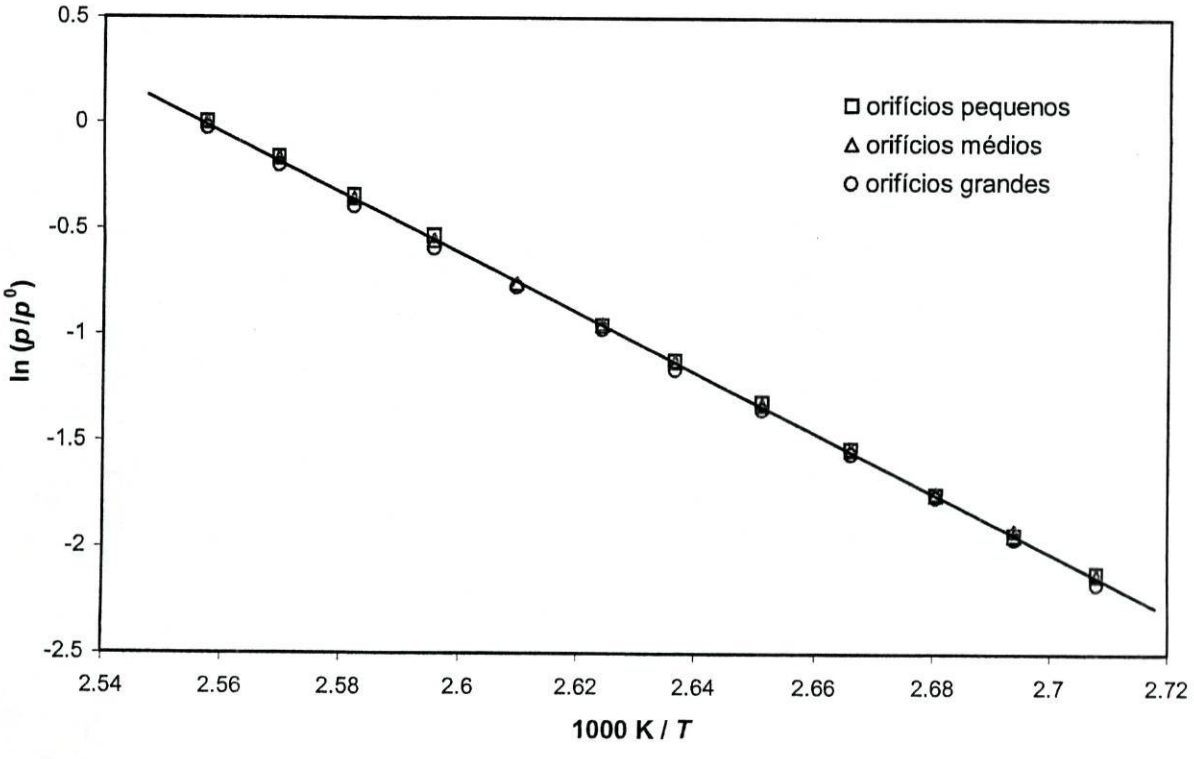


Figura 5.20 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-dimetilaminobenzóico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

Tabela 5.34 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-dimetilaminobenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas.

Orif.	a	b	r^2	$\langle T \rangle$ / K	$p(\langle T \rangle)$ / Pa	$\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}(\langle T \rangle)$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta^{g}_{cr}S_{m}\{\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)\}$ / J · mol^{-1} · K^{-1}
p	36.30 ± 0.12	14193 ± 47	0.9999			118.0 ± 0.4	
m	36.02 ± 0.13	14087 ± 51	0.9999			117.1 ± 0.4	
g	36.03 ± 0.18	14102 ± 67	0.9998			117.3 ± 0.6	
global	**36.11 ± 0.16**	**14123 ± 61**	**0.9994**	**380.15**	**0.351**	**117.4 ± 0.5**	**308.9 ± 1.3**

Ácido tereftálico

Tabela 5.35 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido tereftálico.

Ensaio nº	Orifícios	T / K	t / s	m / mg		
				m_p	m_m	m_g
5	3-6-9	439.264	27118	4.64	7.20	10.66
5	2-5-8	441.247	27118	5.59	8.75	12.21
5	1-4-7	443.107	27118	6.52	9.96	14.27
4	1-4-7	445.119	23559	6.70	10.44	14.79
4	2-5-8	447.261	23559	8.15	12.71	17.91
4	3-6-9	449.251	23559	9.66	12.33	22.01
3	1-4-7	451.122	17575	8.34	12.83	18.31
3	2-5-8	453.252	17575	10.16	15.77	22.12
3	3-6-9	455.248	17575	11.94	18.30	27.17
2	3-6-9	457.245	12058	9.71	14.98	22.22
6	3-6-9	459.245	10234	9.57	14.95	21.96
6	2-5-8	461.250	10234	11.42	17.68	24.23
6	1-4-7	463.113	10234	13.17	20.37	28.56

Tabela 5.36 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido tereftálico.

T / K	p / Pa			10^2. $\Delta\ln(p$ / Pa)		
	p_p	p_m	p_g	orif$_p$	orif$_m$	orif$_g$
439.264	0.130	0.129	0.128	1.4	0.8	0.2
441.247	0.156	0.155	0.150	1.8	1.4	-1.7
443.107	0.181	0.179	0.177	0.2	-0.8	-1.6
445.119	0.214	0.216	0.212	-0.6	0.4	-1.6
447.261	0.263	0.261	0.255	1.1	0.3	-1.8
449.251	0.314		0.308	1.6		-0.4
451.122	0.360	0.359	0.354	-0.9	-1.2	-2.4
453.252	0.442	0.437	0.426	1.5	0.3	-2.3
455.248	0.524	0.515	0.513	1.6	-0.2	-0.5
457.245	0.622	0.615	0.613	2.1	1.0	0.5
459.245	0.724	0.725	0.715	0.6	0.8	-0.7
461.250	0.861	0.848		1.4	-0.1	
463.113	0.989	0.991	0.962	0.1	0.3	-2.7

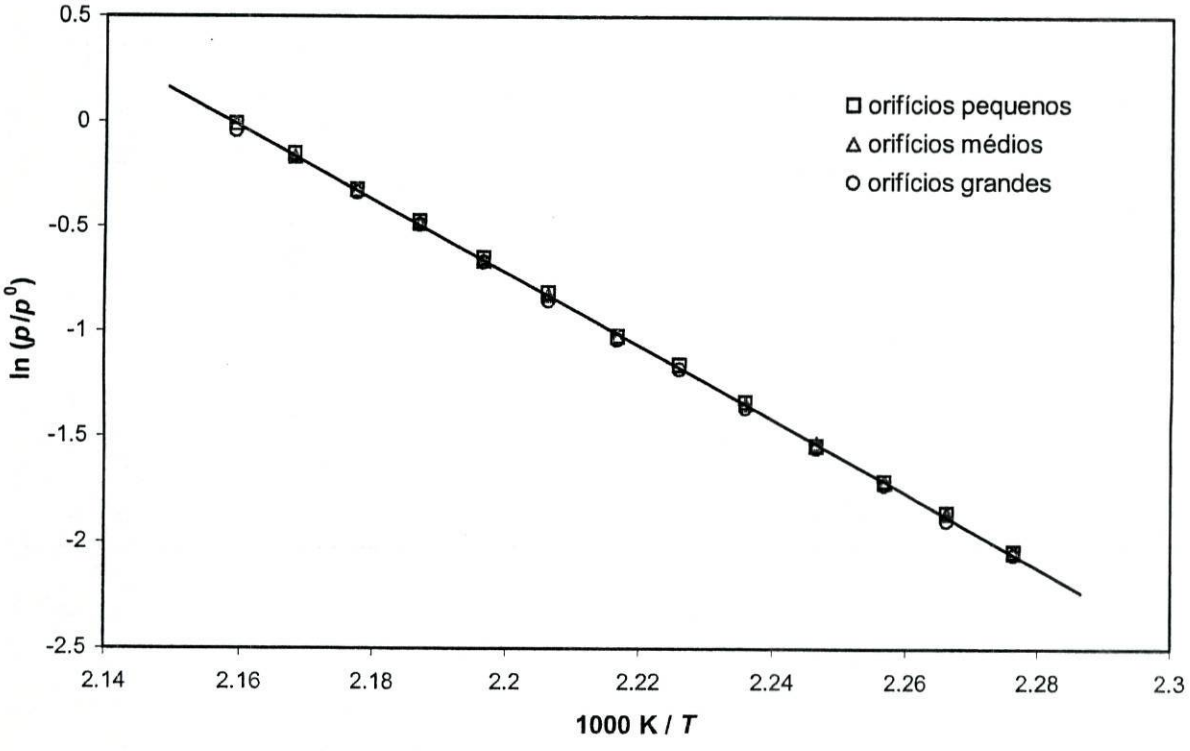


Figura 5.21 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido tereftálico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

Tabela 5.37 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido tereftálico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas.

Orif.	a	b	r^2	$\langle T \rangle$ / K	$p(\langle T \rangle)$ / Pa	$\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}(\langle T \rangle)$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta^{g}_{cr}S_{m}\{\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)\}$ / J · mol^{-1} · K^{-1}
p	37.69 ± 0.16	17454 ± 74	0.9998			145.1 ± 0.6	
m	37.62 ± 0.13	17427 ± 57	0.9999			144.9 ± 0.5	
g	37.59 ± 0.20	17420 ± 90	0.9997			144.8 ± 0.7	
global	**37.66 ± 0.13**	**17447 ± 58**	**0.9996**	**451.19**	**0.365**	**145.1 ± 0.5**	**321.5 ± 1.1**

Ácido 4-acetoxibenzóico

Tabela 5.38 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-acetoxibenzóico.

Ensaio nº	Orifícios	T / K	t / s	m / mg		
				m_p	m_m	m_g
5	3-6-9	351.279	29791	5.03	7.72	11.40
5	2-5-8	353.233	29791	6.24	9.73	13.83
5	1-4-7	355.130	29791	7.65	11.83	16.82
4	3-6-9	357.271	23204	7.44	11.45	16.93
4	2-5-8	359.226	23204	9.22	14.27	20.26
4	1-4-7	361.130	23204	11.12	17.32	24.75
3	1-4-7	363.133	15684	9.23	14.25	20.39
3	2-5-8	365.236	15684	11.60	17.77	25.28
3	3-6-9	367.280	15684	14.10	21.68	31.83
6	1-4-7	369.126	10779	11.68	18.13	25.70
6	2-5-8	371.216	10779	14.52	22.52	31.78
6	3-6-9	373.272	10779	17.62	27.25	39.69

Tabela 5.39 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-acetoxibenzóico.

T / K	p / Pa			10^2. Δln (p / Pa)		
	p_p	p_m	p_g	$orif_p$	$orif_m$	$orif_g$
351.279	0.110	0.108	0.107	1.5	-0.1	-1.0
353.233	0.136	0.135	0.133	1.3	0.4	-0.8
355.130	0.166	0.166	0.164	0.6	0.8	-0.8
357.271	0.210	0.207	0.206	1.1	-0.2	-1.0
359.226	0.260	0.256	0.252	1.4	-0.1	-1.5
361.130	0.312	0.315	0.312	-0.3	0.6	-0.5
363.133	0.385	0.385	0.381	-0.4	-0.3	-1.3
365.236	0.488	0.475	0.470	1.6	-0.9	-2.1
367.280	0.598	0.589	0.581	1.1	-0.3	-1.8
369.126	0.714	0.718	0.705	0.2	0.8	-1.1
371.216	0.895	0.883	0.866	2.0	0.6	-1.3
373.272	1.096	1.086	1.062	1.8	1.0	-1.3

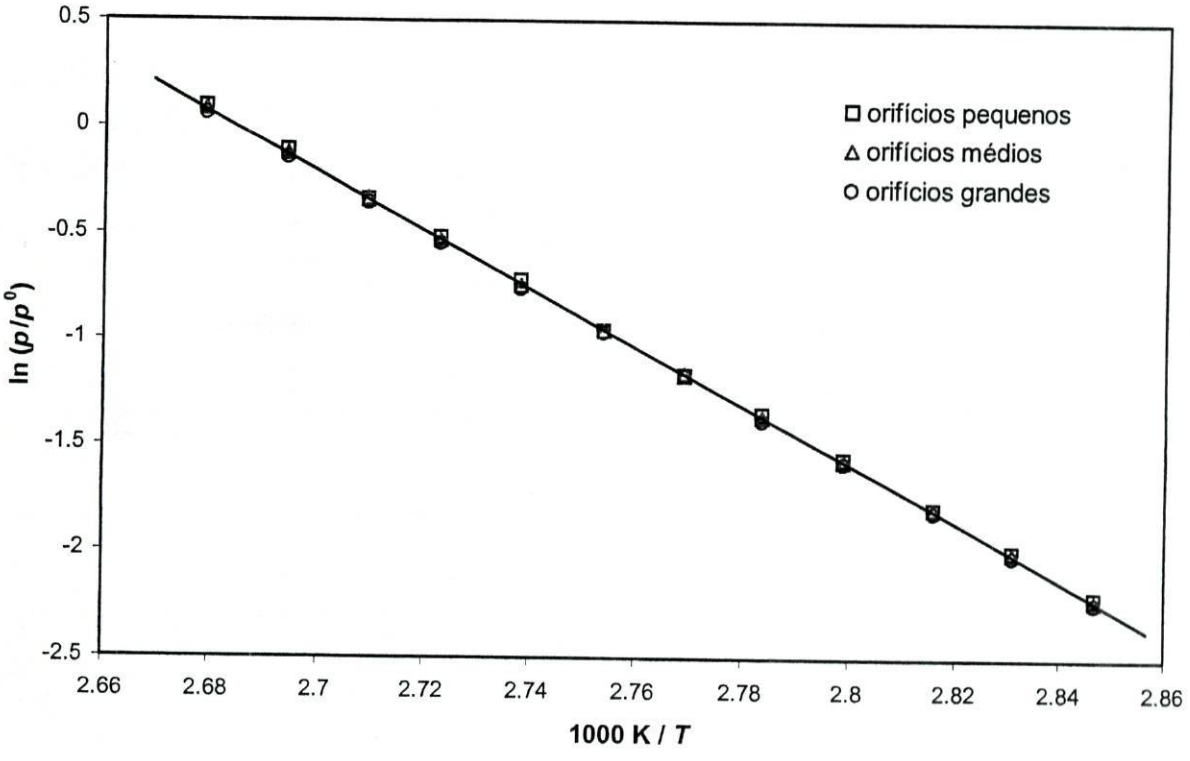


Figura 5.22 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-acetoxibenzóico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

Tabela 5.40 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-acetoxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas.

Orif.	a	b	r^2	$\langle T \rangle$ / K	$p(\langle T \rangle)$ / Pa	$\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}(\langle T \rangle)$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta^{g}_{cr}S_{m}\{\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)\}$ / J · mol^{-1} · K^{-1}
p	36.83 ± 0.13	13716 ± 46	0.9999			114.0 ± 0.4	
m	36.83 ± 0.09	13720 ± 34	0.9999			114.1 ± 0.3	
g	36.65 ± 0.06	13660 ± 23	1.0000			113.6 ± 0.2	
global	**36.77 ± 0.10**	**13699 ± 36**	**0.9998**	**362.28**	**0.353**	**113.9 ± 0.3**	**314.4 ± 0.8**

Ácido 4-cianobenzóico

Tabela 5.41 – Valores experimentais relativos às experiências de efusão realizadas com o ácido 4-cianobenzóico.

Ensaio nº	Orifícios	T / K	t / s	m / mg		
				m_p	m_m	m_g
5	1-4-7	355.136	24888	5.90	9.20	13.07
5	2-5-8	357.225	24888	7.34	11.46	16.21
5	3-6-9	359.275	24888	9.04	13.91	20.57
4	3-6-9	361.272	23305	10.34	15.79	23.44
4	2-5-8	363.244	23305	12.58	19.58	27.59
4	1-4-7	365.144	23305	15.15	23.34	33.19
2	3-6-9	367.284	10006	7.96	12.21	18.08
2	2-5-8	369.241	10006	9.64	15.01	21.15
2	1-4-7	371.133	10006	11.55	17.81	25.16
3	3-6-9	373.283	12228	17.31	26.53	38.88

Tabela 5.42 – Pressões calculadas com base nas experiências de efusão e desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (valores residuais), para o ácido 4-cianobenzóico.

T / K	p / Pa			10^2. Δln (p / Pa)		
	p_p	p_m	p_g	orif$_p$	orif$_m$	orif$_g$
355.136	0.170	0.171	0.168	-0.2	0.9	-0.8
357.225	0.213	0.211	0.208	0.9	0.2	-1.5
359.275	0.264	0.261	0.259	1.6	0.2	-0.5
361.272	0.324	0.317	0.316	1.6	-0.5	-0.9
363.244	0.393	0.389	0.381	1.2	0.2	-1.9
365.144	0.471	0.471	0.463	0.6	0.4	-1.2
367.284	0.585	0.576	0.572	1.2	-0.4	-1.1
369.241	0.707	0.700	0.685	1.1	0.2	-2.0
371.133	0.844	0.843	0.824	0.7	0.6	-1.7
373.283	1.050	1.032	1.015	2.1	0.3	-1.3

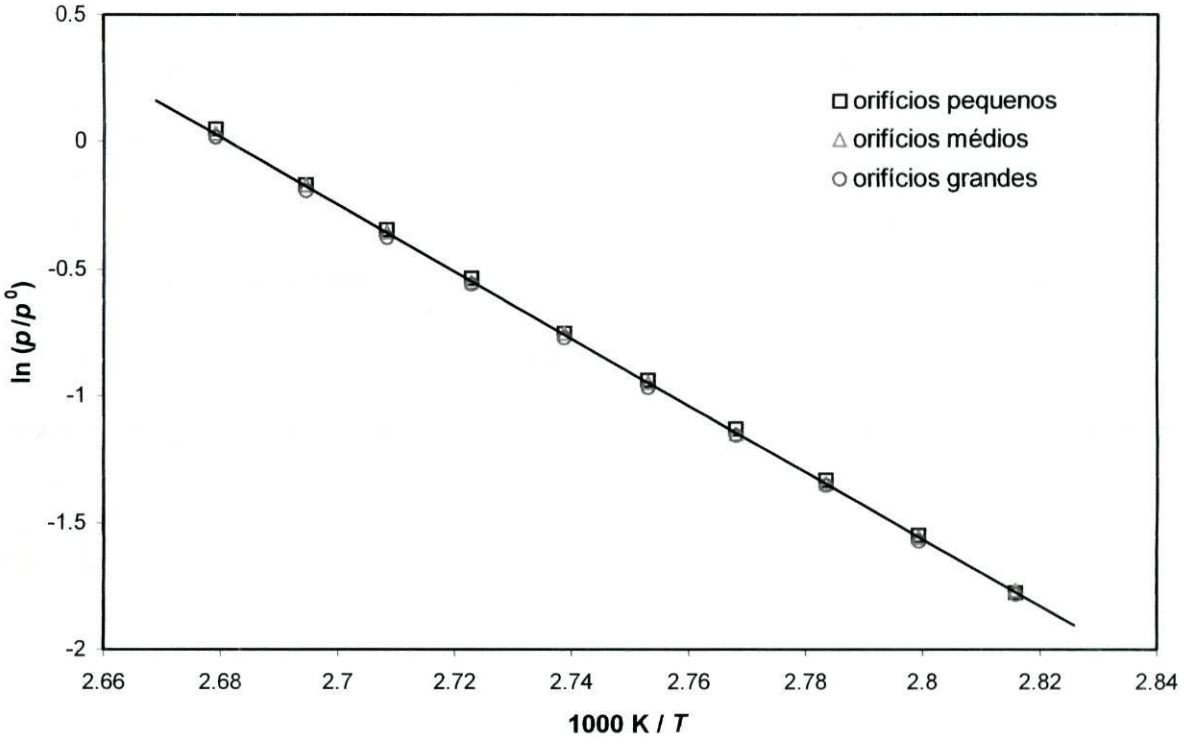


Figura 5.23 – Representação gráfica de ln $p = f(1/T)$ para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo do ácido 4-cianobenzóico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

Tabela 5.43 – Parâmetros da equação $\ln p = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-cianobenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à temperatura média do intervalo experimental de temperaturas.

Orif.	a	b	r^2	$\langle T \rangle$ / K	$p(\langle T \rangle)$ / Pa	$\Delta_{cr}^{g} H_m^o(\langle T \rangle)$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta_{cr}^{g} S_m\{\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)\}$ / J · mol^{-1} · K^{-1}
p	35.45 ± 0.12	13215 ± 44	0.9999			109.9 ± 0.4	
m	35.24 ± 0.09	13145 ± 32	1.0000			109.3 ± 0.3	
g	35.12 ± 0.09	13105 ± 32	1.0000			109.0 ± 0.3	
global	**35.27 ± 0.13**	**13155 ± 48**	**0.9996**	**365.20**	**0.471**	**109.4 ± 0.4**	**299.5 ± 1.1**

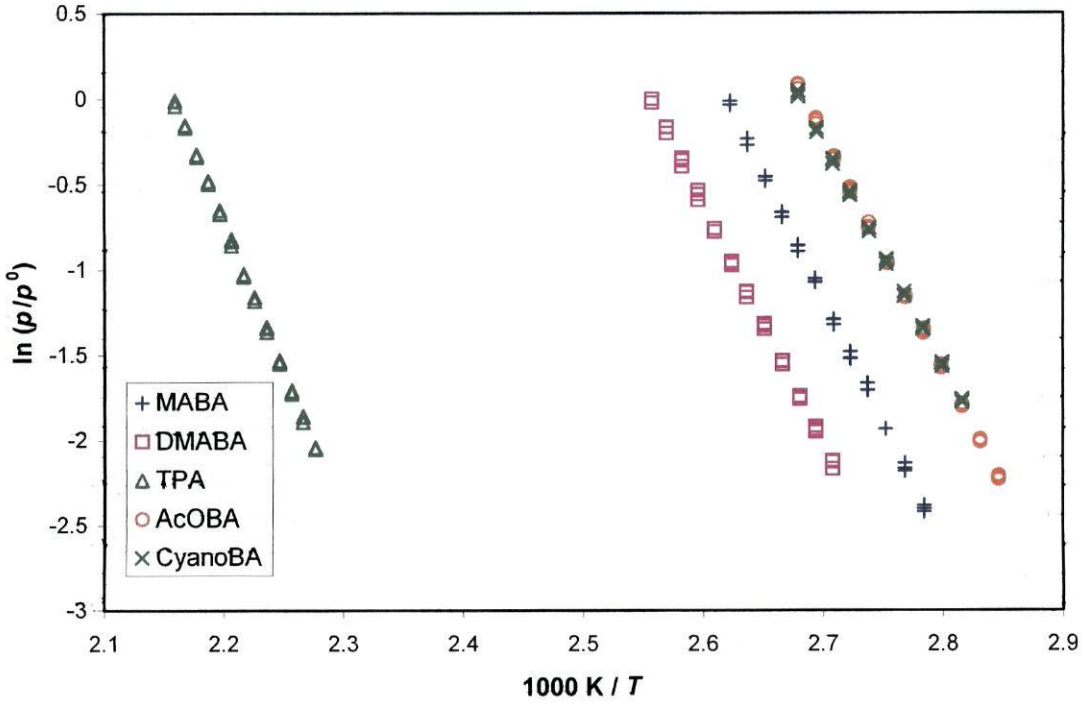


Figura 5.24 – Representação gráfica de $\ln p = f(1/T)$ para os resultados obtidos no estudo dos outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico. MABA: ácido 4-metilaminobenzóico; DMABA: ácido 4-dimetilaminobenzóico; TPA: ácido tereftálico; AcOBA: ácido 4-acetoxibenzóico; CyanoBA: ácido 4-cianobenzóico.

REFERÊNCIAS

1- M. Knudsen, Ann. Physik. 28 (1909) 75.

2- M. Knudsen, Ann. Physik. 28 (1909) 999.

3- M. Knudsen, Ann. Physik. 29 (1909) 179.

4- A. C. Egerton, Proc. Roy. Soc. A103 (1923) 469.

5- S. Dushman, Scientific Foundations of Vacuum Technique, John Wiley & Sons Inc., New York, 1962.

6- P. Clausing, Ann. Physik. 12 (1932) 961.

7- W. C. DeMarcus, E. H. Hopper, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1344.

8- W. L. Winterbottom, J. Chem. Phys. 47 (1967) 3546.

9- W. L. Winterbottom, J. P. Hirth, J. Chem. Phys. 37 (1962) 784.

10- J. F. O'Hanlon, A User's Guide to Vacuum Technology, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1989.

11- J. W. Hiby, M. Pahl, Z. Naturforsch 79 (1952) 542.

12- C. I. Whitman, J. Chem. Phys. 20 (1952) 161.

13- M. J. S. Monte, Aplicação de Técnicas de Efusão à Determinação de Entalpias de Sublimação, Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 1990.

14- I. Langmuir, Phys. Rev. 8 (1916) 149 .

15- I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 2250.

16- M. Volmer, I. Estermann, Z. Physik. 7 (1921) 13.

17- A. Einstein, Ann. Physic. 17 (1905) 549.

18- G. W. Sears, J. Chem. Phys. 22 (1954) 1252.

19- C. H. D. Calis-Van Ginkel, G. H. M. Calis, C. W. M. Timmermans, C. G. de Kruif, H. A. J. Oonk, J. Chem. Thermodyn. 10 (1978) 1083-1088.

20- C. G. de Kruif, H. A. J. Oonk, J. Chem. Thermodyn. 11 (1979) 287-290.

21- M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, MEDICTA2003, 6th Mediterranean Conference on Calorimetric and Thermal Analysis, P2-5, Porto, Portugal, 2003.

22- J. M. S. Fonseca, Estudo Termodinâmico da Sublimação do Tiantreno, Mestrado em Química, Seminário I, Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2003.

23- M. J. S. Monte, Comunicação pessoal.

CAPÍTULO 6

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DE EFUSÃO DE KNUDSEN

6.1. ÁCIDO 4-HIDROXIBENZÓICO E ÁCIDOS 4-ALQUILOXIBENZÓICOS

6.1.1. Cálculo de parâmetros termodinâmicos de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K

Em termoquímica é normalmente considerada a temperatura de 298.15 K como sendo a temperatura de referência para apresentação de parâmetros termodinâmicos. O cálculo destes parâmetros para condições padrão e para a temperatura de referência, pode ser efectuado da forma descrita no capítulo 2, com base nas equações aí apresentadas, sendo no entanto necessário o conhecimento do valor de $\Delta_{cr}^{g} C_{p,m}^{0}$ que, frequentemente, é desconhecido.

Métodos de estimativa baseados em teorias de grupos, têm sido desenvolvidos por alguns autores como Benson [1], Chickos [2] e Domalski [3], para a determinação de capacidades caloríficas para compostos orgânicos.

Neste trabalho, os valores de $\Delta_{cr}^{g} C_{p,m}^{0}$ usados, foram calculados com base em valores de $C_{p,m}^{0}$(g) e de $C_{p,m}^{0}$(cr), estimados a partir das contribuições recomendadas por Domalski [3], que alargou a aplicação do método aditivo de grupos desenvolvido por Benson às fases líquida e cristalina, e aperfeiçoou os valores inicialmente propostos para as contribuições relativas à fase gasosa. Face à inexistência de algumas contribuições necessárias à aplicação plena do método, as estimativas dos valores de $C_{p,m}^{0}$ para os compostos estudados, partiram de valores experimentais existentes na literatura para o ácido benzóico, sendo que, caso do ácido 4-hidroxibenzóico, foram ainda usados valores experimentais relativos ao benzeno e ao fenol. A estimativa dos valores foi efectuada por meio da subtracção e da adição conveniente de contribuições de grupos, de acordo com o que é apresentado em seguida, onde foi usada a notação de Benson [1].

$$C_{p,m}^{0}(\text{ác. 4-hidroxibenzóico}) = C_{p,m}^{0}(\text{fenol}) + \{C_{p,m}^{0}(\text{ác. benzóico}) - C_{p,m}^{0}(\text{benzeno})\}$$

$$C_{p,m}^{0}(\text{ác. 4-metoxibenzóico}) = C_{p,m}^{0}(\text{ác. benzóico}) - C_{p,m}^{0}\{\mathbf{C_B}\text{-}(H)(C_B)_2\} + C_{p,m}^{0}\{\mathbf{C_B}\text{-}(O)(C_B)_2\} + C_{p,m}^{0}\{\mathbf{O}\text{-}(C)(C_B)\} + C_{p,m}^{0}\{\mathbf{C}\text{-}(H)_3(O)\}$$

$C^0_{p,m}$ (ác. 4-etoxibenzóico) = $C^0_{p,m}$ (ác. 4-metoxibenzóico) –

$C^0_{p,m}$ {**C**-(H)$_3$(O)} + $C^0_{p,m}$ {**C**-(H)$_2$(O)(C)} + $C^0_{p,m}$ {**C**-(H)$_3$(C)}

Para os restantes ácidos 4-alquiloxibenzóicos, as capacidades caloríficas foram estimadas a partir do valor estimado para o ácido 4-etoxibenzóico, por adição de uma contribuição $C^0_{p,m}$ {C-(H)$_2$(C)$_2$} por cada grupo metileno acrescentado à cadeia alifática.

No cálculo das capacidades caloríficas do ácido 4-metoxibenzóico, foram consideradas as seguintes igualdades entre contribuições:

$$C^0_{p,m}\{\mathbf{O}\text{-(C)(C}_B)\} = C^0_{p,m}\{\mathbf{O}\text{-(C}_B)_2\} = C^0_{p,m}\{\mathbf{O}\text{-(C)}_2\}$$

Na tabela 6.1 são apresentados os valores experimentais das capacidades caloríficas na fase cristalina e na fase gasosa encontrados na literatura, e usados na estimativa dos valores apresentados na tabela 6.2, relativos aos mesmos parâmetros para os compostos estudados. No cálculo dos valores de $\Delta^g_{cr} C^0_{p,m}$, admitiu-se que os valores estimados de $C^0_{p,m}$ (g) e de $C^0_{p,m}$ (cr) se encontram acompanhados de uma incerteza de ± 8 J.K^{-1}.mol^{-1}.

Tabela 6.1 – Valores experimentais de capacidades caloríficas na fase cristalina, $C^0_{p,m}$ (cr), e na fase gasosa, $C^0_{p,m}$ (g), relativos à temperatura de 298.15 K, encontrados na literatura e utilizados na estimativa de valores de $C^0_{p,m}$ (cr) e de $C^0_{p,m}$ (g) para os compostos estudados.

Composto	$C^o_{p,m}$(cr) / J·K^{-1}·mol^{-1}	$C^o_{p,m}$(g) / J·K^{-1}·mol^{-1}
Benzeno	120.79 [a]	82.44 [5]
Fenol	127.44 [6]	103.22 [7]
Ácido benzóico	146.80 [8]	103.47 [9]

a – Valor referido em [4].

No que diz respeito à comparação dos valores apresentados na tabela 6.2 com valores experimentais, há a referir que o valor estimado para $C^0_{p,m}$ (cr) do ácido 4-hidroxibenzóico se encontra de acordo com o valor 155.2 J.K^{-1}.mol^{-1}, determinado por Parks e Light [10] a uma temperatura de 283.8 K. Também o valor de $C^0_{p,m}$ (cr) estimado

para o ácido 4-metoxibenzóico se encontra em concordância com o valor 205.0 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ determinado por Satoh e Sogabe [11] para uma temperatura de 323 K.

Tabela 6.2 – Valores estimados para as capacidades caloríficas na fase cristalina, $C^{o}_{p,m}$ (cr), e na fase gasosa, $C^{o}_{p,m}$ (g), relativos à temperatura de 298.15 K, para o ácido 4-hidroxibenzóico e para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos estudados, e o respectivo valor de $\Delta^{g}_{cr} C^{o}_{p,m}$.

Composto	$C^{o}_{p,m}$(cr)	$C^{o}_{p,m}$(g)	$\Delta^{g}_{cr} C^{o}_{p,m}$
	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Ácido 4-hidroxibenzóico	153.45	124.25	-29.2 ± 11
Ácido 4-metoxibenzóico	209.73	149.99	-59.7 ± 11
Ácido 4-etoxibenzóico	231.65	170.32	-61.3 ± 11
Ácido 4-propoxibenzóico	253.57	193.21	-60.4 ± 11
Ácido 4-butoxibenzóico	275.49	216.10	-59.4 ± 11
Ácido 4-pentiloxibenzóico	297.41	238.99	-58.4 ± 11
Ácido 4-hexiloxibenzóico	319.33	261.88	-57.4 ± 11
Ácido 4-heptiloxibenzóico	341.25	284.77	-56.5 ± 11
Ácido 4-octiloxibenzóico	363.17	307.66	-55.5 ± 11

Admitindo que os valores de $\Delta^{g}_{cr} C^{0}_{p,m}$, estimados para a temperatura de 298.15 K, não apresentam uma variação significativa com a temperatura, utilizou-se a equação 2.37 no cálculo das entalpias de sublimação padrão a esta temperatura. Os resultados são apresentados na tabela 6.3, onde constam também os valores encontrados para $\Delta^{g}_{cr} S^{0}_{m}$ à temperatura de 298.15 K, calculados a partir da equação 2.38, onde $p^0 = 10^5$ Pa, e os valores de $\Delta^{g}_{cr} G^{0}_{m}$ à mesma temperatura, calculados por aplicação da equação 2.39. Na mesma tabela são ainda apresentados os valores encontrados na literatura.

Os ácidos 4-hexiloxibenzóico e 4-octiloxibenzóico têm como fase mais estável à temperatura de 298.15 K, uma fase cristalina (crII), diferente da estudada, (crI), pelo que são apresentados também na tabela os valores dos parâmetros termodinâmicos padrão correspondentes a essa fase. Os cálculos foram efectuados tendo em conta meramente os valores das entalpias de transição de fase apresentados na tabela 4.6, e das respectivas entropias de transição de fase daí derivadas, considerando não existir entre as duas fases cristalinas uma alteração significativa da capacidade calorífica.

Da mesma forma, foram também calculados os parâmetros termodinâmicos padrão para a fase (crI) do ácido 4-propoxibenzóico, correspondente à fase cristalina mais próxima da passagem ao estado de cristal líquido.

Tabela 6.3 – Valores das entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão, $p^0 = 10^5$ Pa, à temperatura de 298.15 K, para o ácido 4-hidroxibenzóico e para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos estudados.

Composto	$\Delta^g_{cr}H^o_m$	$\Delta^g_{cr}S^o_m$	$\Delta^g_{cr}G^o_m$
	kJ · mol^{-1}	J · K^{-1} · mol^{-1}	kJ · mol^{-1}
Ácido 4-hidroxibenzóico	121.3 ± 1.0	218.7 ± 2.9	56.1 ± 1.3
Ácido 4-hidroxibenzóico [a]	119.5 ± 1.4		
Ácido 4-metoxibenzóico	113.8 ± 0.7	219.7 ± 2.0	48.2 ± 0.9
Ácido 4-metoxibenzóico [b]	112.6 ± 0.8	216.5 ± 2.3	48.1 ± 1.0
Ácido 4-etoxibenzóico	123.3 ± 0.9	236.9 ± 2.6	52.7 ± 1.2
Ácido 4-propoxibenzóico (crII)	127.2 ± 0.8	253.6 ± 2.5	51.5 ± 1.1
Ácido 4-propoxibenzóico (crI)	(119.1 ± 0.8)	(233.2 ± 2.5)	(49.6 ± 1.1)
Ácido 4-butoxibenzóico	129.0 ± 0.8	252.0 ± 2.4	53.9 ± 1.1
Ácido 4-pentiloxibenzóico	135.9 ± 0.9	267.1 ± 2.6	56.3 ± 1.1
Ácido 4-hexiloxibenzóico (crII)	140.9 ± 0.9	278.6 ± 2.7	57.8 ± 1.2
Ácido 4-hexiloxibenzóico (crI)	(135.0 ± 0.9)	(261.3 ± 2.7)	(57.1 ± 1.2)
Ácido 4-heptiloxibenzóico	158.5 ± 1.3	321.8 ± 3.6	62.6 ± 1.6
Ácido 4-octiloxibenzóico (crII)	163.0 ± 1.2	328.1 ± 3.4	65.2 ± 1.6
Ácido 4-octiloxibenzóico (crI)	(145.1 ± 1.2)	(276.9 ± 3.4)	(62.6 ± 1.6)

a – Valores calculados a partir dos resultados obtidos por Davies e Jones [12]; *b* – Valores calculados a partir dos resultados obtidos por Colomina et al. [13]. Os valores apresentados entre parênteses, dizem respeito a uma fase cristalina que não é a mais estável à temperatura de 298.15 K.

6.1.2. Influência do número de átomos de carbono da cadeia alifática nos parâmetros termodinâmicos calculados

Na tabela 6.4 são apresentados os valores das entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão, $p^0 = 10^5$ Pa, à temperatura de 298.15 K, para o ácido benzóico, calculados a partir dos resultados publicados por Ribeiro da Silva et al. [14], e para os ácidos 4-alquilbenzóicos, compostos estudados por Almeida [15,16].

Tabela 6.4 – Valores das entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão, $p^0 = 10^5$ Pa, à temperatura de 298.15 K, para o ácido benzóico e para os ácidos 4-alquilbenzóicos.

Composto	$\Delta_{cr}^{g} H_m^o$	$\Delta_{cr}^{g} S_m^o$	$\Delta_{cr}^{g} G_m^o$
	$kJ \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$
Ácido 4-benzóico [a]	90.4 ± 0.4	189.4 ± 1.3	34.0 ± 0.6
Ácido 4-metilbenzóico [b]	98.6 ± 0.6	196.1 ± 1.8	40.1 ± 0.8
Ácido 4-etilbenzóico [b]	101.2 ± 0.8	206.6 ± 2.4	39.6 ± 1.1
Ácido 4-propilbenzóico (crII) [c]	112.5 ± 0.8	230.4 ± 2.6	43.8 ± 1.1
Ácido 4-propilbenzóico (crI) [b]	(109.1 ± 0.8)	(219.0 ± 2.6)	(43.8 ± 1.1)
Ácido 4-butilbenzóico (crII) [c]	115.2 ± 0.7	236.6 ± 2.1	44.7 ± 0.9
Ácido 4-butilbenzóico (crI) [b]	(110.5 ± 0.7)	(221.4 ± 2.1)	(44.5 ± 0.9)
Ácido 4-pentilbenzóico [b]	118.2 ± 1.0	236.8 ± 2.9	47.6 ± 1.3
Ácido 4-hexilbenzóico [b]	123.6 ± 1.0	245.1 ± 2.8	50.5 ± 1.3
Ácido 4-heptilbenzóico (crII) [c]	137.4 ± 0.9	278.4 ± 2.6	54.4 ± 1.2
Ácido 4- heptilbenzóico (crI) [b]	(130.0 ± 0.9)	(255.3 ± 2.6)	(53.9 ± 1.2)
Ácido 4- octilbenzóico (crIII) [c]	141.3 ± 1.3	283.1 ± 3.6	56.9 ± 1.7
Ácido 4-octilbenzóico (crII) [c]	(135.9 ± 1.3)	(265.4 ± 3.6)	(56.8 ± 1.7)
Ácido 4-octilbenzóico (crI) [b]	(135.4 ± 1.3)	(264.1 ± 3.6)	(56.6 ± 1.7)

a – Valores calculados a partir dos resultados obtidos por Ribeiro da Silva et al. [14]; *b* – Valores obtidos por Almeida [15,16]; *c* – Valores calculados a partir dos resultados obtidos por Almeida [15,16]. Os valores apresentados entre parênteses, dizem respeito a uma fase cristalina que não é a mais estável à temperatura de 298.15 K.

Na representação gráfica da figura 6.1, são relacionados os valores das entalpias molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K relativos às fases cristalinas que antecedem a fusão ou a passagem a cristal líquido, com o número de átomos de carbono presentes na cadeia alifática, para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos, e para os ácidos 4-alquilbenzóicos.

Observando o gráfico, fica patente que a variação da entalpia molar de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K com o número de átomos de carbono na cadeia alifática, *n*, para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos, não acontece de forma tão regular como a verificada para os ácidos 4-alquilbenzóicos. O valor relativo ao ácido 4-heptiloxibenzóico, em especial, parece demasiado elevado quando comparado com os valores correspondentes aos restantes ácidos 4-alquiloxibenzóicos.

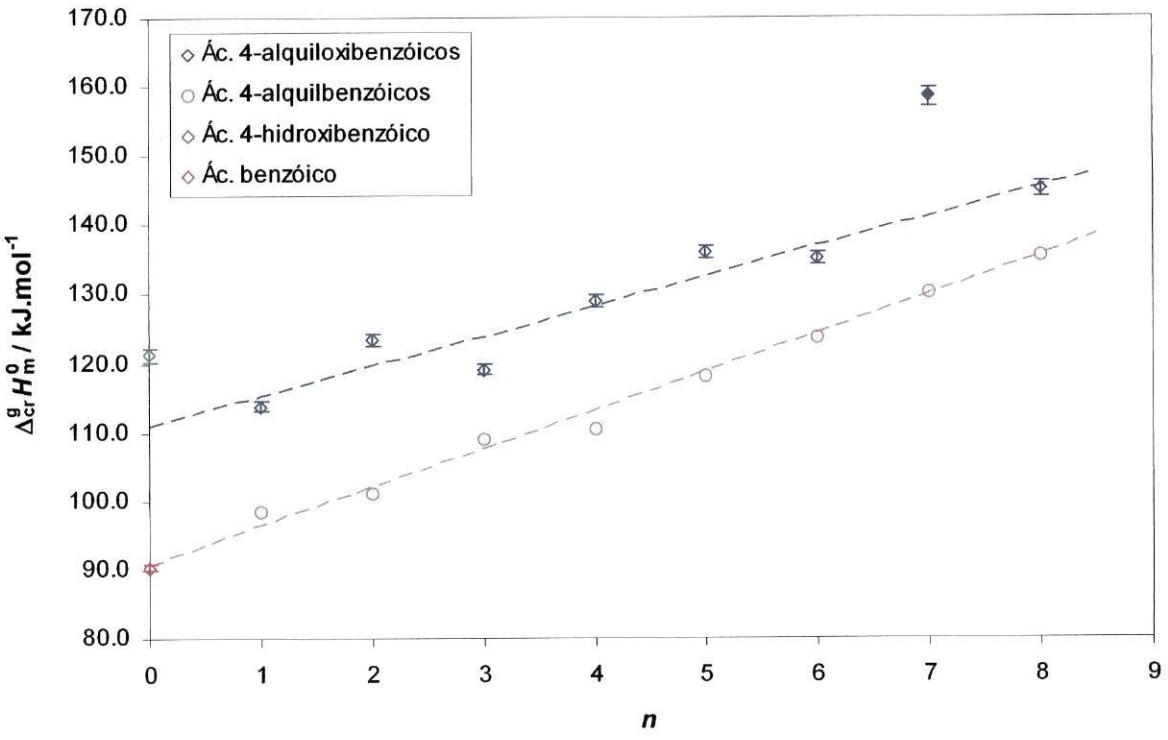


Figura 6.1 – Representação gráfica dos valores das entalpias molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, em função do número de átomos de carbono na cadeia alifática, *n*, para os compostos estudados, para o ácido benzóico e para os ácidos 4-alquilbenzóicos. Valores respeitantes às fases cristalinas mais próximas da fusão ou da passagem a de cristal líquido.

Verifica-se ainda que o valor encontrado para a entalpia molar de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, para o ácido 4-hidroxibenzóico é consideravelmente superior ao que seria de esperar, considerando o comportamento observado para o ácido benzóico e para os ácidos 4-alquilbenzóicos. Este facto é no entanto, plenamente justificado pela formação de ligações de hidrogénio intermoleculares pelo grupo hidroxilo do ácido 4-hidroxibenzóico.

Excluindo da correlação, os valores relativos ao ácido 4-hidroxibenzóico e ao ácido 4-heptiloxibenzóico, observa-se para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos, um incremento médio de (4.3 ± 0.6) kJ.mol^{-1} por cada grupo metileno acrescentado à cadeia alifática. Este valor é ligeiramente inferior ao verificado por Almeida [15,16] para os ácidos 4-alquilbenzóicos, de (5.6 ± 0.2) kJ.mol^{-1}.

No gráfico da figura 6.2, relativo à variação das entalpias molares de sublimação padrão correspondentes às fases cristalinas mais estáveis à temperatura de 298.15 K, com *n*, verifica-se a existência de um certo paralelismo entre o comportamento das duas séries de compostos, sendo possível afirmar que a inclusão de um átomo de oxigénio nas

moléculas, no início da cadeia alifática, provoca em média, um acréscimo de cerca de 18 $kJ.mol^{-1}$ nos valores das entalpias molares de sublimação padrão relativas às fases cristalinas mais estáveis à temperatura de 298.15 K dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos, comparativamente aos valores correspondentes aos seus homólogos 4-alquilbenzóicos.

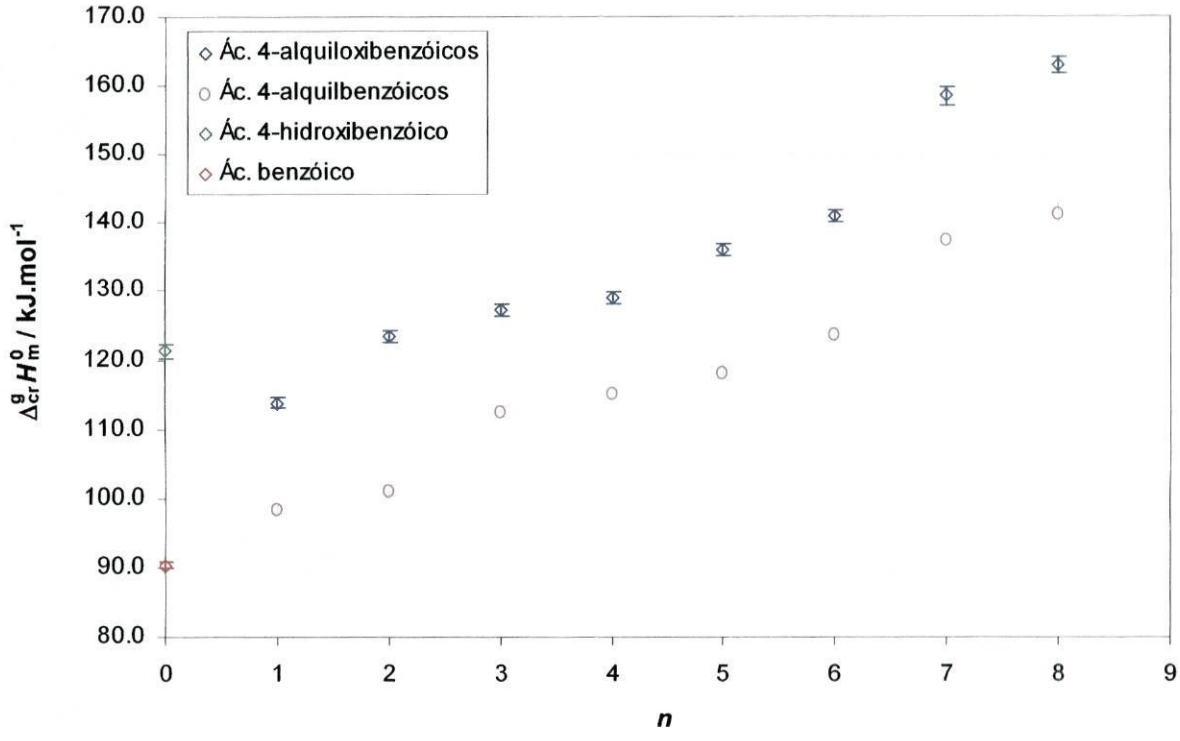


Figura 6.2 – Representação gráfica dos valores das entalpias molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, em função do número de átomos de carbono na cadeia alifática, *n*, para os compostos estudados, para o ácido benzóico e para os ácidos 4-alquilbenzóicos. Valores respeitantes às fases cristalinas mais estáveis à temperatura de 298.15 K.

Em termos da variação dos valores da entalpia molar de sublimação padrão com o aumento de *n*, observa-se que a irregularidade notada para o ácido 4-heptiloxibenzóico na figura 6.1 deixa de se notar.

Atendendo aos valores apresentados na tabela 4.6, para as transições de fase dos ácidos 4-heptiloxibenzóico e 4-octiloxibenzóico, verifica-se que os valores relativos ao somatório das entalpias de transição de fase são aproximadamente iguais para os dois compostos. A diferença mais significativa entre as transições de fase destes dois compostos está no facto de o ácido 4-octiloxibenzóico possuir uma transição cristal-cristal, a uma temperatura relativamente baixa, e uma transição do tipo cristal-esmético de energia moderada, ao passo que o ácido 4-heptiloxibenzóico possui apenas uma transição do tipo

cristal-esmético bastante energética, podendo significar que esta transição engloba as duas transições encontradas para o ácido 4-octiloxibenzóico. Este facto explicaria a aparente anormalidade verificada no valor relativo ao ácido 4-heptiloxibenzóico na figura 6.1, uma vez que na fase cristalina que antecede a passagem ao estado de cristal líquido o ácido 4-heptiloxibenzóico se encontra numa fase mais estável que o ácido 4-octiloxibenzóico.

Na representação gráfica da figura 6.3, são relacionados os valores das entropias molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K relativos às fases cristalinas que antecedem a fusão ou a passagem a cristal líquido, com o número de átomos de carbono presentes na cadeia alifática, *n*, para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos e para os ácidos 4-alquilbenzóicos.

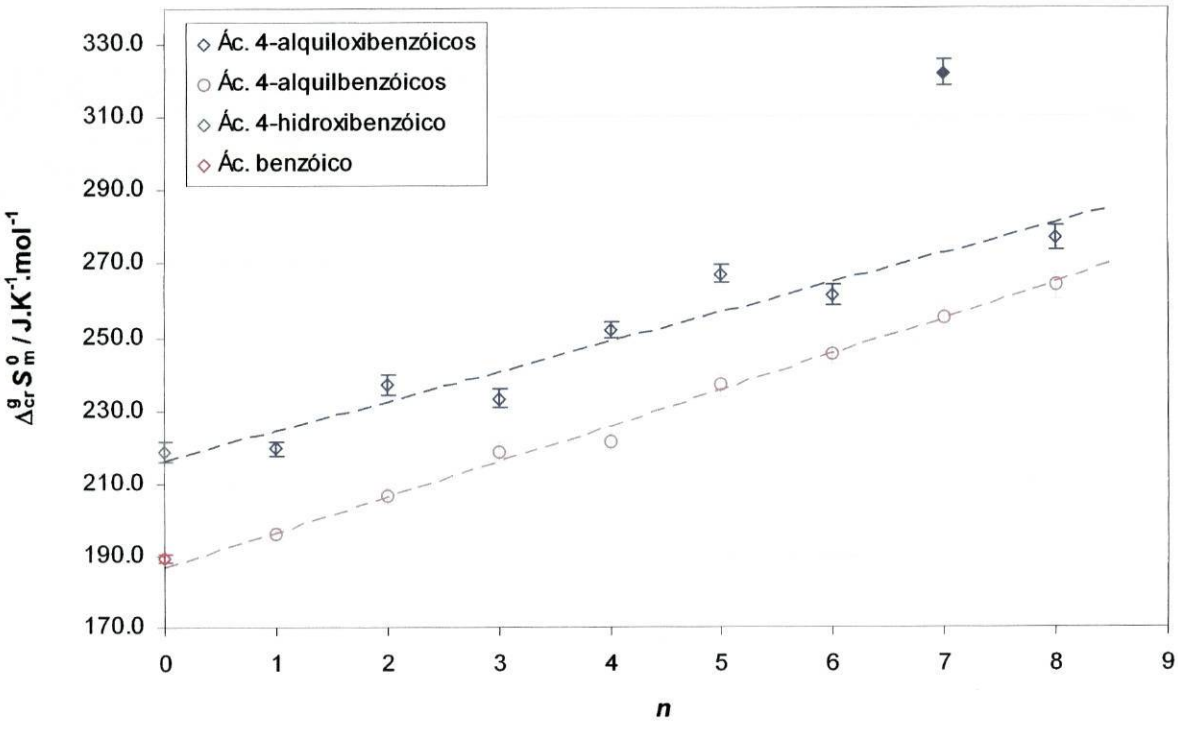


Figura 6.3 – Representação gráfica dos valores das entropias molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, em função de *n*, para os compostos estudados, para o ácido benzóico e para os ácidos 4-alquilbenzóicos. Valores respeitantes às fases cristalinas mais próximas da fusão ou da passagem a de cristal líquido.

À semelhança do verificado para as entalpias molares de sublimação padrão, o valor relativo ao ácido 4-heptiloxibenzóico, é muito superior ao esperado, quando considerados os valores correspondentes aos restantes ácidos 4-alquiloxibenzóicos, mas o mesmo não acontece com o ácido 4-hidroxibenzóico. Também se verifica que a variação

da entropia molar de sublimação padrão, à temperatura de 298.15 K, com o número de átomos de carbono na cadeia alifática, *n*, não ocorre, para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos, de uma forma tão regular como o verificado para os ácidos 4-alquilbenzóicos. Ainda assim, é possível definir um incremento médio na entropia molar de sublimação padrão de (8.1 ± 1.2) J. K^{-1}.mol^{-1}, por cada grupo metileno acrescentado à cadeia alifática dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos, excluindo obviamente desta correlação, o valor relativo ao ácido 4-heptiloxibenzóico. Para os ácidos 4-alquilbenzóicos, o valor encontrado por Almeida foi de (9.8 ± 0.3) J. K^{-1}.mol^{-1} [15,16].

Na figura 6.4 é apresentada uma representação gráfica dos valores das entropias molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K relativos às fases cristalinas mais estáveis a essa temperatura, em função do número de átomos de carbono presentes na cadeia alifática, *n*, para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos e para os ácidos 4-alquilbenzóicos.

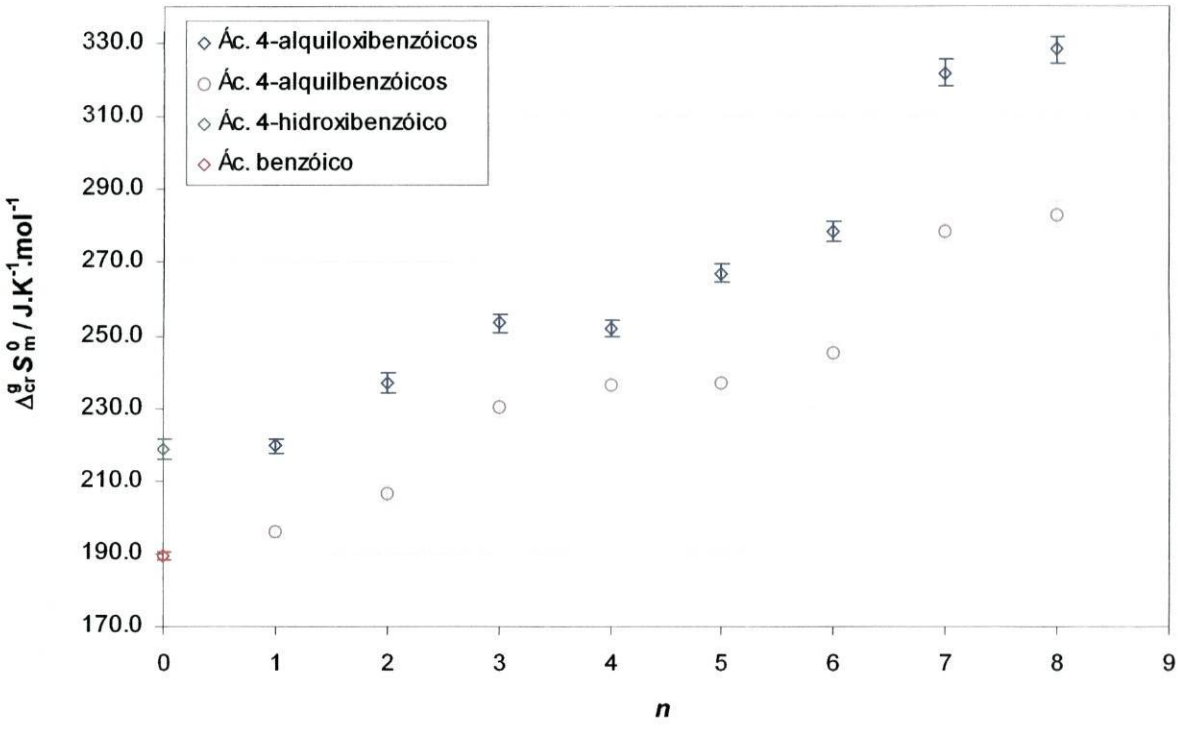


Figura 6.4 – Representação gráfica dos valores das entropias molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, em função de *n*, para os compostos estudados, para o ácido benzóico e para os ácidos 4-alquilbenzóicos. Valores respeitantes às fases cristalinas mais estáveis à temperatura de 298.15 K.

Também nesta figura é possível observar-se um certo paralelismo entre as duas séries de compostos, no entanto de forma menos marcada do que o verificado na figura 6.2, sendo desta forma difícil estabelecer um valor para o acréscimo que a inclusão de um

átomo de oxigénio nas moléculas no início da cadeia alifática provoca nos valores das entalpias molares de sublimação padrão dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos, relativamente aos valores referentes aos seus homólogos 4-alquilbenzóicos.

Na figura 6.5 é apresentado um gráfico referente ao estudo da variação dos valores das energias de Gibbs molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, para as fases cristalinas mais próximas da fusão ou da passagem a de cristal líquido, em função do número de átomos de carbono presentes na cadeia alifática, *n*, para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos e 4-alquilbenzóicos.

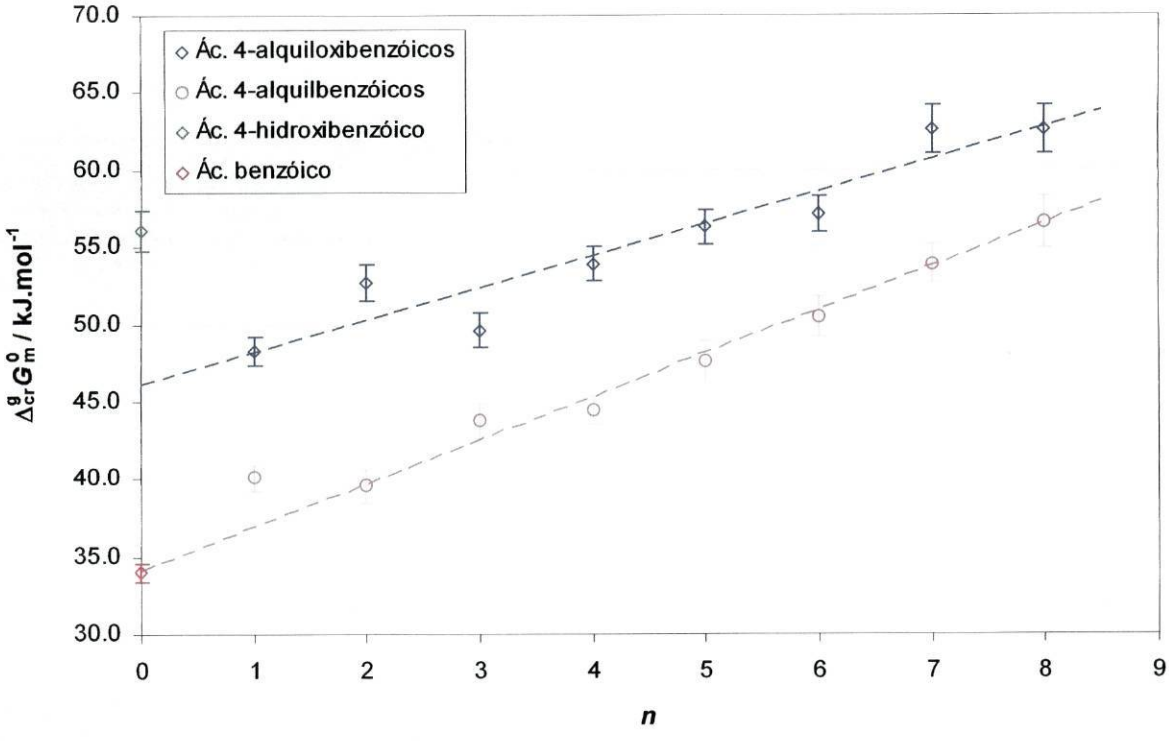


Figura 6.5 – Representação gráfica dos valores das energias de Gibbs molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, em função de *n*, para os compostos estudados, para o ácido benzóico e para os ácidos 4-alquilbenzóicos. Valores respeitantes às fases cristalinas mais próximas da fusão ou da passagem a de cristal líquido.

Embora a variação verificada para os valores das energias de Gibbs molares de sublimação padrão dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos, com o número de átomos de carbono na cadeia alifática, não seja tão regular como o que se verifica para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos, verifica-se que o valor relativo ao ácido 4-heptiloxibenzóico não se encontra substancialmente afastado do valor esperado, como se verificou para os outros parâmetros termodinâmicos.

O incremento médio nos valores da energia de Gibbs molar de sublimação padrão, por cada grupo metileno acrescentado à cadeia alifática dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos, é de (2.1 ± 0.3) kJ.mol^{-1}, um valor ligeiramente inferior ao encontrado por Almeida [15,16] para os ácidos 4-alquilbenzóicos, de (2.8 ± 0.1) kJ.mol^{-1}.

Na figura 6.6 é apresentado um gráfico, análogo ao anterior, referente aos valores das energias de Gibbs molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, relativas às fases cristalinas mais estáveis a essa temperatura, em função do número de átomos de carbono presentes na cadeia alifática.

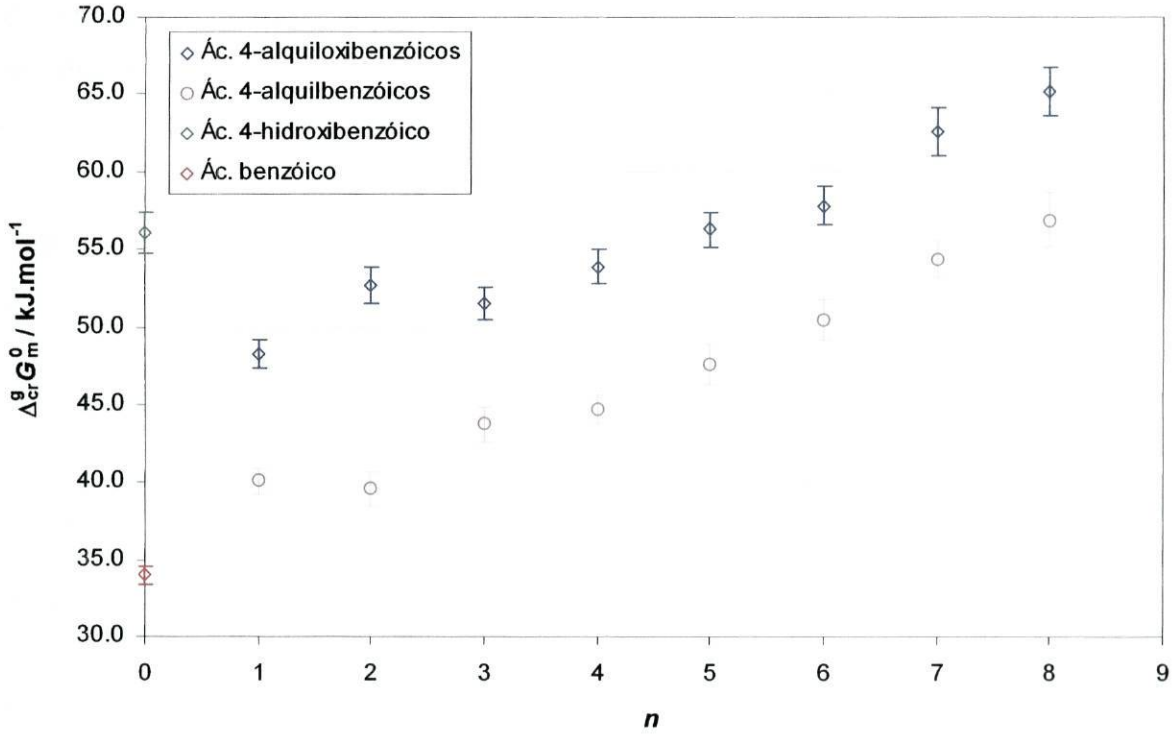


Figura 6.6 – Representação gráfica dos valores das energias de Gibbs molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, em função de *n*, para os compostos estudados, para o ácido benzóico e para os ácidos 4-alquilbenzóicos. Valores respeitantes às fases cristalinas mais estáveis à temperatura de 298.15 K.

A partir desta figura, e com excepção dos ácidos com $n = 2$, é possível afirmar que a inclusão de um átomo de oxigénio no início da cadeia alifática, provoca um acréscimo médio de cerca de 8 kJ.mol^{-1} nos valores das energias de Gibbs molares de sublimação padrão dos ácidos 4-alquiloxibenzóicos, comparativamente aos valores relativos aos seus homólogos 4-alquilbenzóicos. Para ambas as séries, e para os compostos com $n \geq 4$, verifica-se uma grande regularidade na variação dos os valores da energia de Gibbs molar de sublimação padrão com o aumento de *n*, observando-se um incremento médio de cerca

de 2.7 $kJ.mol^{-1}$ por cada grupo metileno acrescentado à cadeia alifática, valor que é comum às duas séries.

6.2. OUTROS DERIVADOS *PARA*-SUBSTITUÍDOS DO ÁCIDO BENZÓICO

6.2.1. Cálculo de parâmetros termodinâmicos de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K

Em analogia com o efectuado para os ácidos 4-alquiloxibenzóicos, o cálculo de parâmetros termodinâmicos de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K foi realizado utilizando valores de $\Delta_{cr}^{g} C_{p,m}^{0}$ calculados com base em valores de $C_{p,m}^{0}(g)$ e de $C_{p,m}^{0}(cr)$ estimados a partir das contribuições recomendadas por Domalski [3]. Uma vez mais os cálculos partiram dos valores experimentais existentes na literatura para o ácido benzóico, apresentados na tabela 6.1, por meio da subtracção e da adição conveniente de contribuições de grupos, de acordo com o apresentado em seguida, onde foi usada a notação de Benson [1].

$$C_{p,m}^{0}(\text{ác. 4-metilaminobenzóico}) = C_{p,m}^{0}(\text{ác. benzóico}) - C_{p,m}^{0}\{\mathbf{C_B}\text{-}(H)(C_B)_2\} + C_{p,m}^{0}\{\mathbf{C_B}\text{-}(N)(C_B)_2\} + C_{p,m}^{0}\{\mathbf{N}\text{-}(H)(C)(C_B)\} + C_{p,m}^{0}\{\mathbf{C}\text{-}(H)_3(N)\}$$

$$C_{p,m}^{0}(\text{ác. 4-dimetilaminobenzóico}) = C_{p,m}^{0}(\text{ác. benzóico}) - C_{p,m}^{0}\{\mathbf{C_B}\text{-}(H)(C_B)_2\} + C_{p,m}^{0}\{\mathbf{C_B}\text{-}(N)(C_B)_2\} + C_{p,m}^{0}\{\mathbf{N}\text{-}(C)_2(C_B)\} + 2 \times C_{p,m}^{0}\{\mathbf{C}\text{-}(H)_3(N)\}$$

$$C_{p,m}^{0}(\text{ác. tereftálico}) = C_{p,m}^{0}(\text{ác. benzóico}) + \{C_{p,m}^{0}(\text{ác. benzóico}) - C_{p,m}^{0}(\text{benzeno})\}$$

$$C_{p,m}^{0}(\text{ác. 4-acetoxibenzóico}) = C_{p,m}^{0}(\text{ác. benzóico}) - C_{p,m}^{0}\{\mathbf{C_B}\text{-}(H)(C_B)_2\} + C_{p,m}^{0}\{\mathbf{C_B}\text{-}(O)(C_B)_2\} + C_{p,m}^{0}\{\mathbf{O}\text{-}(C_B)(CO)\} + C_{p,m}^{0}\{\mathbf{CO}\text{-}(C)(O)\} + C_{p,m}^{0}\{\mathbf{C}\text{-}(H)_3(CO)\}$$

Para o ácido 4-cianobenzóico, as contribuições recomendadas por Domalski [3] apenas permitem a estimativa de $C^0_{p,m}$(g), calculado de acordo com o apresentado em seguida, a partir do valor existente na literatura para o ácido benzóico.

$$C^0_{p,m}\text{(g) (ác. 4-cianobenzóico)} = C^0_{p,m}\text{(g) (ác. benzóico)} - C^0_{p,m}\{\mathbf{C_B}\text{-(H)(C}_\text{B})_2\} + C^0_{p,m}\{\mathbf{C_B}\text{-(C}_\text{B})_2\text{(CN)}\}$$

O valor de $C^0_{p,m}$(cr) foi estimado utilizando o método de contribuições de grupos de Chikos [2], também a partir do valor existente na literatura para o ácido benzóico, de acordo com o apresentado em seguida de acordo com a notação de Benson [1].

$$C^0_{p,m}\text{(g) (ác. 4-cianobenzóico)} = C^0_{p,m}\text{(g) (ác. benzóico)} - C^0_{p,m}\{\mathbf{C_B}\text{-(H)(C}_\text{B})_2\} + C^0_{p,m}\{\mathbf{C_B}\text{-(C}_\text{B})_2\text{(C)}\} + C^0_{p,m}\{\mathbf{NC}\text{-(C)}\}$$

Quando aplicáveis, foram consideradas as seguintes igualdades entre contribuições:

$$C^0_{p,m}\{\mathbf{N}\text{-(H)(C)(C}_\text{B})\} = C^0_{p,m}\{\mathbf{N}\text{-(H)(C)}_2\}$$

$$C^0_{p,m}\{\mathbf{N}\text{-(C)}_2\text{(C}_\text{B})\} = C^0_{p,m}\{\mathbf{N}\text{-(C)}_3\}$$

$$C^0_{p,m}\{\mathbf{O}\text{-(C}_\text{B})\text{(CO)}\} = C^0_{p,m}\{\mathbf{O}\text{-(C)(CO)}\}$$

Na tabela 6.5 são apresentados os valores estimados para $\Delta^g_{cr}C^0_{p,m}$ relativamente aos compostos estudados. Foi considerado que os valores de $C^0_{p,m}$(g) e de $C^0_{p,m}$(cr), estimados a partir das contribuições recomendadas por Domalski [3], se encontram afectados de uma incerteza de ±8 $J.K^{-1}.mol^{-1}$, e que o valor de $C^0_{p,m}$(cr) relativo ao ácido 4-cianobenzóico, estimado a partir de contribuições recomendadas por Chikos [2], se encontra acompanhado de uma incerteza de ±27 $J.K^{-1}.mol^{-1}$.

No que diz respeito à comparação dos valores apresentados na tabela 6.5 com valores experimentais, há a referir que o valor de $C^0_{p,m}$(cr) apresentado para o ácido tereftálico, por Satoh e Sogabe [17], é de 199.6 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ para uma temperatura de 323 K, um valor bastante acima do encontrado neste trabalho.

Tabela 6.5 – Valores estimados das capacidades caloríficas na fase cristalina, $C^{o}_{p,m}$ (cr) e na fase gasosa, $C^{o}_{p,m}$ (g), à temperatura de 298.15 K, e respectivo valor de $\Delta^{g}_{cr} C^{o}_{p,m}$ para os outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico.

Composto	$C^{o}_{p,m}$(cr)	$C^{o}_{p,m}$(g)	$\Delta^{g}_{cr}C^{o}_{p,m}$
	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Ácido 4-metilaminobenzóico	199.12	143.94	-55.2 ± 11
Ácido 4-dimetilaminobenzóico	235.57	172.49	-63.1 ± 11
Ácido tereftálico	172.82	124.50	-48.3 ± 11
Ácido 4-acetoxibenzóico	232.81	167.81	-65.0 ± 11
Ácido 4-cianobenzóico	180.09	130.95	-49.1 ± 28

Admitindo que os valores de $\Delta^{g}_{cr} C^{0}_{p,m}$, estimados para a temperatura de 298.15 K, não apresentam uma variação significativa com a temperatura, utilizou-se a equação 2.37 no cálculo das entalpias de sublimação padrão a esta temperatura. Os resultados são apresentados na tabela 6.6, onde constam também os valores encontrados para $\Delta^{g}_{cr} S^{0}_{m}$ à temperatura de 298.15 K, calculados a partir da equação 2.38, onde $p^0 = 10^5$ Pa, e os valores de $\Delta^{g}_{cr} G^{0}_{m}$ à mesma temperatura, calculados por aplicação da equação 2.39. Na mesma tabela são ainda apresentados os valores encontrados na literatura para os compostos aqui estudados.

O ácido 4-acetoxibenzóico apresenta-se, à temperatura de 298.15 K, numa fase cristalina (crII), diferente da estudada, (crI), pelo que são apresentados também na tabela os valores dos parâmetros termodinâmicos padrão correspondentes a essa fase. Para o ácido 4-metilaminobenzóico são também apresentados os valores dos parâmetros termodinâmicos padrão relativos à fase cristalina (crI). Como anteriormente, os cálculos foram efectuados tendo em conta meramente os valores das entalpias de transição de fase apresentados no capítulo 4 deste trabalho, e das respectivas entropias de transição de fase daí derivadas, considerando não existir entre as duas fases cristalinas uma alteração significativa da capacidade calorífica.

Tabela 6.6 – Valores das entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, para os outros derivados *para*-substituídos do ácido benzóico.

Composto	$\Delta_{cr}^{g} H_m^o$	$\Delta_{cr}^{g} S_m^o$	$\Delta_{cr}^{g} G_m^o$
	kJ · mol^{-1}	J · K^{-1} · mol^{-1}	kJ · mol^{-1}
Ácido 4-metilaminobenzóico (crII)	125.4 ± 1.0	234.5 ± 2.8	55.5 ± 1.3
Ácido 4-metilaminobenzóico (crI)	121.8 ± 1.0	225.8 ± 2.8	(54.5 ± 1.3)
Ácido 4-dimetilaminobenzóico	122.6 ± 1.1	219.8 ± 3.1	57.1 ± 1.4
Ácido tereftálico	152.5 ± 1.8	237.4 ± 4.8	81.7 ± 2.3
Ácido tereftálico [a]	152.7		
Ácido 4-acetoxibenzóico (crII)	120.5 ± 0.8	227.3 ± 2.4	52.7 ± 1.1
Ácido 4-acetoxibenzóico (crI)	(118.1 ± 0.8)	(222.7 ± 2.4)	(51.7 ± 1.1)
Ácido 4-cianobenzóico	112.7 ± 1.9	207.5 ± 5.8	50.8 ± 2.6

a – Valores calculados a partir dos resultados obtidos por Stephenson e Malanowski [18]. Os valores apresentados entre parênteses, dizem respeito a uma fase cristalina que não é a mais estável à temperatura de 298.15 K

No gráfico da figura 6.7, é apresentada uma correlação entre os valores das energias de Gibbs molares de sublimação padrão e os valores das entalpias molares de sublimação padrão, para vários derivados *para*-substituídos do ácido benzóico. Os valores são referentes às fases cristalinas mais estáveis à temperatura de 298.15 K.

Verifica-se que, à excepção dos ácidos 4-acetobenzóico e 4-metilaminobenzóico, e dos compostos que possuem cadeias alifáticas, a generalidade dos compostos segue uma relação traduzida por:

$$\Delta_{cr}^{g} G_m^0 \text{ (298.15 K) / kJ.mol}^{-1} = (-33.7 \pm 1.6) + (0.751 \pm 0.014) \times \Delta_{cr}^{g} H_m^0 \text{ (298.15 K) / kJ.mol}^{-1}$$

$$(r^2 = 0.9964)$$

Esta relação, pode ser utilizada na estimativa de pressões de vapor de ácidos benzóicos *para*-substituídos, a 298.15 K, a partir de valores de entalpias molares de sublimação padrão, à mesma temperatura, de acordo com a expressão 6.1:

$$\ln p \text{ (298.15 K) / Pa} = 1.36\times10^{-2} - 3.03\times10^{-4} \times \Delta_{cr}^{g} H_m^0 \text{ (298.15 K) / kJ.mol}^{-1} \qquad (6.1)$$

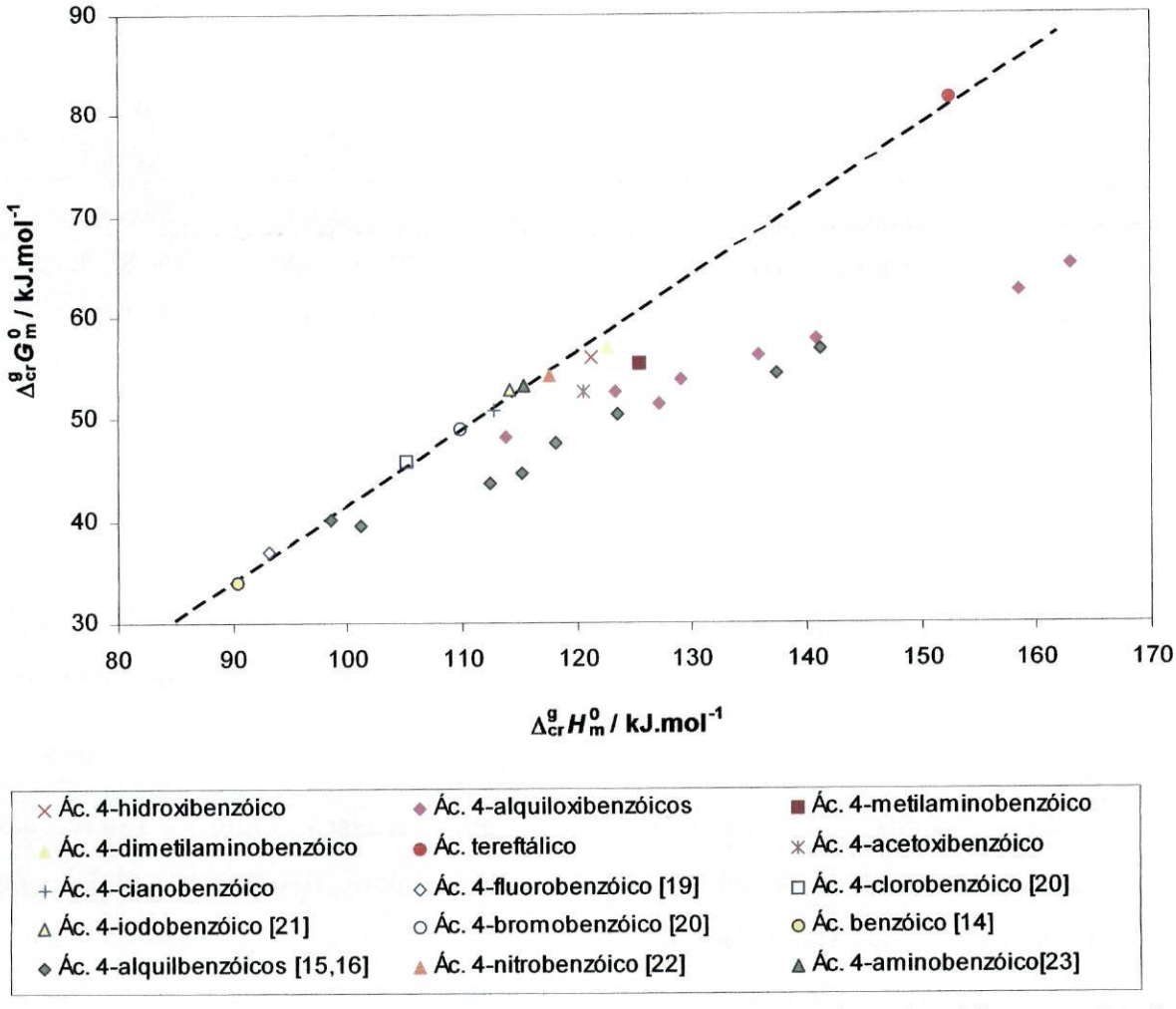


Figura 6.7 – Representação gráfica dos valores das energias de Gibbs molares de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K, em função das entalpias molares de sublimação padrão à mesma temperatura, para vários derivados *para*-substituídos do ácido benzóico.

Os desvios verificados para as séries dos ácidos 4-alquilbenzóicos e 4-alquiloxibenzóicos, constituídos por moléculas com cadeias lineares, são em tudo idênticos aos notados por Monte [24], que em 1999 apresentou um estudo onde relacionava a entalpia de sublimação com a volatilidade, para cerca de 300 compostos orgânicos. Para os compostos com cadeias alifáticas lineares verifica-se que, com o aumento da cadeia, os valores das entalpias de sublimação padrão sofrem um aumento superior ao que seria de esperar, quando consideradas as volatilidades.

REFERÊNCIAS

1- S. W. Benson, Thermochemical Kinetics. Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters, 2nd ed., Wiley, New York, 1976.

2- J. S. Chickos, D. G. Hesse, J. F. Liebman, Structural Chemistry, 4 (1993) 261-269.

3- E. S. Domalski, E. D. Hearing, J. Phys. Chem. Ref. Data 22 (1993) 805-1159.

4- E. S. Domalski, E. D. Hearing, J. Phys. Chem. Ref. Data 17 (1988) 1637-1678.

5- Selected Values of Properties of Chemical Compounds, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University, College Station, Texas, 1997.
(citado em: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No 69, March 2003 – http://webbook.nist.gov/chemistry/)

6- R. J. L. Andon, J. F. Counsell, E. F. G. Herington, J. F. Martin, Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 830-835.
(citado em: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No 69, March 2003 – http://webbook.nist.gov/chemistry/)

7- S. A. Kudchadker, J. Phys. Chem. Ref. Data, 7 (1978) 417-423.

8- J. Konicek, J. Suurkuusk, I. Wadso, Chemica Scripta, 1, (1971) 217-220.
(citado em: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No 69, March 2003 – http://webbook.nist.gov/chemistry/)

9- D. R. Stull, Jr., The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, Wiley, New York, 1969.

10- G. S. Parks, D. W. Light, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 1511-1513.
(citado em: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No 69, March 2003 – http://webbook.nist.gov/chemistry/)

11- S. Satoh, T. Sogabe, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 38 (1941) 238-245.
(citado em: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No 69, March 2003 – http://webbook.nist.gov/chemistry/)

12- M. Davies, J. I. Jones, Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 1042.

13- M. Colomina, P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrion, J. Chem. Thermodyn. 10 (1978) 661-665.

14- M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, MEDICTA2003, 6th Mediterranean Conference on Calorimetric and Thermal Analysis, P2-5, Porto, Portugal, 2003.

15- A. R. R. P. Almeida, Estudo Termodinâmico da Sublimação de Ácidos 4-n-alquilbenzóicos e de Compostos Derivados do 1,2-metilenodioxibenzeno, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2004.

16- M. J. S. Monte, A. R. R. P. Almeida, M. A. V. Ribeiro da Silva, J. Chem. Thermodyn. 36 (2004) 385-392.

17- S. Satoh, T. Sogabe, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 38 (1941) 246-251.
(citado em: NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No 69, March 2003 – http://webbook.nist.gov/chemistry/)

18- R. M. Stephenson, S. Malanowski, Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds, Elsevier, New York, 1987.

19- J. D. Cox, H. A. Gundry, D. Harrop, A. J. Head, J. Chem. Thermodyn. 1 (1969) 77.

20- R. P. B. M. Carvalho, Estudo Termodinâmico da sublimação de três ácidos bromobenzóicos e do ácido 4-clorobenzóico, Seminário Científico, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2001.

21- M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, J. Chem. Thermodyn. 32 (2000) 1727.

22- M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, M. C. P. O. Marques, N. F. T. G. Vieira, J. Chem. Thermodyn. 31 (1999) 1429.

23- C. G. de Kruif, J. Voogd, J. C. A. Offringa, J. Chem. Thermodyn. 11 (1979) 651.

24- M. J. S. Monte, Energetics of Stable Molecules and Reactive Intermediates, editor: M. E. Minas da Piedade, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, The Neetherlands, 1999, 203-214.

FACULDADE DE CIÊNCIAS U.P. BIBLIOTECA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

APÊNDICE 1

CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO DO MANÓMETRO DE CAPACITÂNCIA

001032149

mks
Technology for Productivity

The following data was measured on the MKS Baratron pressure sensor identified below. Calibration was performed using MKS transfer standard S/N: 96120308A which is calibrated with a CEC Air Dead-weight tester, traceable to the National Institute of Standards and Technology. The test report numbers relative to this standard are referenced in MKS "STDNN SET" #3a, which shall be furnished upon request.

631A01TBEH 1.00 Torr

PRES. OUT STD.	V. OUT STD.	V. OUT UUT	ERROR mV.	ERROR % RDG.
0.00000	0.0000	0.0000	0.0	
0.10323	1.0323	1.0310	-1.3	-0.13
0.20246	2.0246	2.0278	3.2	0.16
0.40178	4.0178	4.0270	9.2	0.23
0.60140	6.0140	6.0226	8.6	0.14
0.80108	8.0108	8.0144	3.6	0.04
1.00083	10.0083	10.0005	-7.8	-0.08

Calibrated at 150.00 Degrees C.

Data by: BM Checked by: Sandra Sayon
Finished Goods Inspector

Sys Ck.: JL Date: 23 May 2003

Ser. No.: 001032149

Notes:
1. Temperature regulated units must be on for a minimum of four hours prior to making any adjustments.
2. This calibration meets all the requirements of ISO/IEC 17025:2000.
3. Thermal transpiration corrections have been applied to this calibration.

The allowable specification for the unit is 0.25 % of reading.

SIX SHATTUCK ROAD, ANDOVER, MASSACHUSETTS 01810 □ (978) 975-2350 □ FAX (978) 975-0093