

Carlos Alberto Duarte Sousa

**Estudo Termodinâmico de Transições de Fase em
Compostos Orgânicos Cristalinos.
Testes à Aplicação de um Novo Aparelho (Manómetro de
Diafragma) à Medição de Pressões de Vapor.**



FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

QD516
SOUc E
2005

Departamento de Química
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
2005



FC

Biblioteca
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto



0000065011

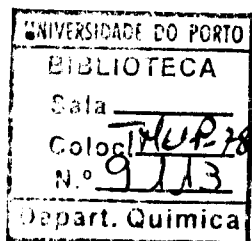
16/1
Fam 2008

Carlos Alberto Duarte Sousa

**Estudo Termodinâmico de Transições de Fase em
Compostos Orgânicos Cristalinos.
Testes à Aplicação de um Novo Aparelho (Manómetro de
Diafragma) à Medição de Pressões de Vapor.**



FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO



*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
2005

RESUMO

Este trabalho é composto por duas partes.

1. O método de efusão de Knudsen foi utilizado para fazer o estudo termodinâmico da sublimação dos seguintes compostos orgânicos cristalinos, entre 0.1 Pa e 1 Pa:

- Fenoxatina;
- Tioxantona;
- Ácido isoftálico;
- Ácido ftálico;
- Ácidos *o*-, *m*- e *p*-metoxycarbonilbenzóicos;
- Ácidos *o*- e *m*-acetoxibenzóicos;
- Ácidos *m*- e *p*-acetamidobenzóicos;
- Ácido *p*-acetilbenzóico;
- Ftalimida;
- N-hidroxiftalimida;
- N-hidroximetilftalimida;
- N-clorometilftalimida.

A partir da variação da pressão de vapor com a temperatura, foram determinadas as entalpias molares de sublimação padrão, à temperatura média da gama experimental, derivada da equação de Clausius-Clapeyron. Partindo desses valores, calcularam-se os valores das entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão, à temperatura de 298.15 K, utilizando valores experimentais ou estimados para a diferença da capacidade calorífica entre as fases gasosa e cristalina dos compostos estudados. A estabilidade termodinâmica dos cristais dos compostos estudados foi discutida em termos da sua volatilidade e comparada com a estabilidade de outros compostos com analogias estruturais.

Foi também realizado o estudo por calorimetria de varrimento diferencial (d.s.c.) dos compostos acima referidos, tendo em vista detectar transições de fases condensadas e determinar os valores das temperaturas e entalpias de fusão bem como o grau de pureza das amostras analisadas.

2. Foi aperfeiçoada e testada uma nova instalação destinada à medição de pressões de vapor por um método estático, utilizando um manómetro de capacitância. Entre outros testes, foram medidas as pressões de vapor dos seguintes compostos:

- Naftaleno (cristalino), padrão primário, entre 0.4 Pa e 106 Pa;
- Ácido benzóico (cristalino), padrão primário, entre 0.4 Pa e 68 Pa;
- Ferroceno (cristalino), padrão primário, entre 0.4 Pa e 121 Pa;
- Benzofenona (fases cristalina e líquida), padrão terciário, entre 0.4 Pa e 129 Pa;
- Fenoxatina (fases cristalina e líquida), entre 0.5 e 36 Pa;
- Xanteno (fases cristalina e líquida), entre 0.5 e 127 Pa.

Os resultados obtidos foram ajustados à equação de Clarke-Glew, determinando-se assim os parâmetros termodinâmicos de sublimação/vaporização, e comparados com os da literatura e/ou com os medidos pelo método de efusão de Knudsen neste trabalho.

ABSTRACT

This work may be divided in two parts.

1. The Knudsen mass-loss effusion method was used to perform the thermodynamic study of the sublimation of the following organic compounds, between 0.1 Pa and 1 Pa:

- Phenoxathiin;
- Thioxanthone;
- Isophthalic acid;
- Phthalic acid;
- *o*-, *m*- and *p*-methoxycarbonylbenzoic acids;
- *o*- and *m*-acetoxybenzoic acids;
- *m*- and *p*-acetamidobenzoic acids;
- *p*-acetylbenzoic acid;
- Phthalimide;
- N-hydroxyphthalimide;
- N-hydroxymethylphthalimide;
- N-chloromethylphthalimide.

The standard molar enthalpies of sublimation, at the mean temperature of the experimental range, were derived from the Clausius-Clapeyron equation. From these values, the standard molar enthalpies, entropies and Gibbs energies of sublimation were calculated at 298.15 K, using experimental or estimated values for the heat capacity differences between the gaseous and the crystalline phases of the studied compounds. The thermodynamic stability of the crystals of the studied compounds was discussed in terms of their volatilities and compared with the stability of other compounds with structural analogies.

A differential scanning calorimetry (d.s.c.) study of the above mentioned compounds was also performed, in order to detect possible phase transitions in condensed phase and determine the values of the temperatures and the enthalpies of fusion, as well the degree of purity of the samples.

2. A new static apparatus for the measuring of vapour pressures, using a capacitance manometer, was improved and tested. Among other tests, were measured the vapour pressures of the following compounds:

- Naphthalene (crystalline), primary standard, between 0.4 Pa and 106 Pa;

- Benzoic acid (crystalline), primary standard, between 0.4 Pa and 68 Pa;
- Ferrocene (crystalline), primary standard, between 0.4 Pa and 121 Pa;
- Benzophenone (crystalline and liquid phases), tertiary standard, between 0.4 Pa and 129 Pa;

- Phenoxathiin (crystalline and liquid phases), between 0.5 and 36 Pa;
- Xanthene (crystalline and liquid phases), between 0.5 and 127 Pa.

The obtained results were fitted to Clarke-Glew equation, from which the thermodynamic parameters of sublimation/vaporization were determined, and compared with results from literature and/or with those measured by Knudsen effusion method in this work.

AGRADECIMENTOS

Ao meu supervisor, Doutor Manuel João S. Monte, manifesto o meu agradecimento pela oportunidade concedida e pelo trabalho proposto, assim como pelo apoio e orientação que demonstrou ao longo de três anos de trabalho em conjunto.

Agradeço também ao meu co-orientador, Doutor Luís Belchior Santos, o seu constante apoio, amizade e dedicação.

Ao Professor Ribeiro da Silva e aos restantes elementos do Grupo de Termoquímica do CIQ-UP, agradeço a forma como me receberam e ajudaram.

Ao Doutor Michal Fulem, expresso o meu profundo agradecimento pela ajuda e disponibilidade concedidas.

Aos meus colegas do grupo de Química-Física, agradeço a amizade, o alento e a contagiante boa disposição que sempre me transmitiram, mesmo em momentos menos bons.

ÍNDICE GERAL

Resumo.....	III
Abstract.....	V
Agradecimentos.....	VII
Índice Geral.....	VIII
Índice de Tabelas.....	XI
Índice de Figuras.....	XVII
1. Introdução.....	1
Referências.....	6
2. Equações de pressões de vapor e cálculo de parâmetros termodinâmicos de sublimação.....	7
2.1. Introdução.....	9
2.2. A equação de Clausius-Clapeyron.....	9
2.3. A equação de Clarke-Glew.....	11
2.4. O método do arco.....	14
2.5. Cálculo de parâmetros termodinâmicos de sublimação a 295.15 K.....	16
Referências.....	20
3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen.....	21
3.1. Base teórica do método.....	23
3.2. Utilização do método de efusão de Knudsen em condições “reais”.....	25
3.2.1. Área do orifício de efusão.....	25
3.2.2. Espessura do orifício de efusão.....	26
3.2.3. Fluxo molecular.....	27
3.2.4. Probabilidade de transmissão da célula e coeficiente de condensação.....	28
3.2.5. Difusão superficial.....	30
3.2.6. Alterações da massa molecular do gás.....	31
3.3. Descrição das instalações de efusão de Knudsen utilizadas.....	33
3.3.1. Instalação I.....	33
3.3.1.1. Sistema de vácuo.....	34

3.3.1.2. Linha de vidro e células de efusão.....	35
3.3.1.3. Banho termostático e medição da temperatura.....	36
3.3.2. Instalação II.....	36
3.3.2.1. Sistema de vácuo.....	36
3.3.2.2. Linha de vidro.....	38
3.3.2.3. Células de efusão, fornos e medição e controlo da temperatura.....	39
3.4. Compostos estudados e compostos com resultados publicados na literatura utilizados para estudos comparativos.....	41
3.4.1 Compostos hetero análogos ao 9,10-diidroantraceno.....	41
3.4.2. Derivados do ácido benzóico.....	43
3.4.3. Ftalimida e derivados da ftalimida.....	46
3.5. Purificação dos compostos.....	48
3.6. Resultados experimentais.....	51
3.6.1. Introdução.....	51
3.6.2. Compostos hetero análogos ao 9,10-diidroantraceno.....	53
3.6.3. Derivados do ácido benzóico.....	56
3.6.4. Ftalimida e derivados da ftalimida.....	71
3.6.5. Síntese dos resultados obtidos.....	77
3.7. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molar de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K.....	77
3.7.1. Cálculo da diferença entre a capacidade calorífica das fases gasosa e cristalina.....	78
3.8. Discussão dos resultados.....	81
3.8.1. 9,10-diidroantraceno e compostos hetero análogos.....	83
3.8.2. Derivados do ácido benzóico.....	85
3.8.3. Ftalimida e derivados da ftalimida.....	90
Referências.....	92
4. Testes a um novo aparelho para medição de pressões de vapor.....	97
4.1. Introdução.....	99
4.2. O método estático.....	99
4.2.1. Manómetro de capacitância.....	99
4.2.2. Transpiração térmica.....	101
4.3. Descrição da instalação.....	104

4.3.1. O manómetro de capacitância.....	105
4.3.2. A linha de pressão.....	107
4.3.3. A célula para a amostra.....	109
4.3.4. O sistema de vácuo.....	112
4.3.5. O sistema de aquisição de dados.....	113
4.4. Modo de funcionamento.....	114
4.5. Resultados obtidos.....	115
4.5.1. Naftaleno.....	116
4.5.2. Ácido benzóico.....	122
4.5.3. Ferroceno.....	126
4.5.4. Benzofenona.....	131
4.5.5. Fenoxatina.....	137
4.5.6. Xanteno.....	141
4.6. Conclusão.....	145
Referências.....	147

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1- Grau de pureza dos compostos obtidos da Aldrich Chemical Co.....	48
Tabela 3.2- Resultados obtidos por DSC para os compostos depois de purificados.....	49
Tabela 3.3- Áreas e factores de Clausius dos orifícios de efusão utilizados na instalação I.....	52
Tabela 3.4- Áreas e factores de Clausius dos orifícios de efusão utilizados na instalação II.....	52
Tabela 3.5- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para a fenoxatina. Instalação I.....	53
Tabela 3.6- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para a fenoxatina e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	54
Tabela 3.7- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para a tioxantina. Instalação II.....	54
Tabela 3.8- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para a tioxantina e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	55
Tabela 3.9- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 4-metoxycarbonilbenzóico. Instalação I;.....	56
Tabela 3.10- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-metoxycarbonilbenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	57
Tabela 3.11- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 3-metoxycarbonilbenzóico. Instalação II.....	57
Tabela 3.12- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 3-metoxycarbonilbenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	58

Tabela 3.13- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 2-metoxycarbonilbenzóico. Instalação II.....	59
Tabela 3.14- Parâmetros da equação $\ln (p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 2-metoxycarbonilbenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	60
Tabela 3.15- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 3-acetoxibenzóico. Instalação I.....	60
Tabela 3.16- Parâmetros da equação $\ln (p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 3-acetoxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	61
Tabela 3.17- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 2-acetoxibenzóico. Instalação II.....	62
Tabela 3.18- Parâmetros da equação $\ln (p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 2-acetoxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	63
Tabela 3.19- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 4-acetamidobenzóico. Instalação II.....	63
Tabela 3.20- Parâmetros da equação $\ln (p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-acetamidobenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	64
Tabela 3.21- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 3-acetamidobenzóico. Instalação II.....	65
Tabela 3.22- Parâmetros da equação $\ln (p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 3-acetamidobenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	66

Tabela 3.23- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 4-acetilbenzóico. Instalação II.....	66
Tabela 3.24- Parâmetros da equação $\ln (p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-acetilbenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	67
Tabela 3.25- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido isoftálico. Instalação II.....	68
Tabela 3.26- Parâmetros da equação $\ln (p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido isoftálico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	69
Tabela 3.27- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido ftálico. Instalação II.....	69
Tabela 3.28- Parâmetros da equação $\ln (p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido ftálico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	70
Tabela 3.29- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para a ftalimida. Instalação II.....	71
Tabela 3.30- Parâmetros da equação $\ln (p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para a ftalimida e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	72
Tabela 3.31- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para a N-hidroxiftalimida. Instalação II.....	72
Tabela 3.32- Parâmetros da equação $\ln (p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para a N-hidroxiftalimida e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	73

Tabela 3.33- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para a N-hidroximetilftalimida. Instalação II.....	74
Tabela 3.34- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para a N-hidroximetilftalimida e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	75
Tabela 3.35- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para a N-clorometilftalimida. Instalação II.....	75
Tabela 3.36- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para a N-clorometilftalimida e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.....	76
Tabela 3.37- Síntese dos resultados relativos à temperatura média $\langle T \rangle$	77
Tabela 3.38- Lista de grupos e das suas contribuições, para as fases gasosa e cristalina.....	79
Tabela 3.39- Lista de grupos e das suas contribuições, de acordo com Domalski.....	80
Tabela 3.40- Valores de entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão e de pressões de vapor, à temperatura de 298.15 K, para o 9,10-diidroantraceno e compostos hetero análogos.....	81
Tabela 3.41- Valores de entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão e de pressões de vapor, à temperatura de 298.15 K, para alguns compostos derivados do ácido benzóico.....	82
Tabela 3.42- Valores de entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão e de pressões de vapor, à temperatura de 298.15 K, para a ftalimida e alguns dos seus derivados.....	83
Tabela 3.43- Grupos e respectivos incrementos na energia de Gibbs.....	84
Tabela 3.44- Valores de $\Delta_{cr}^s G_m^0$ calculados pela equação 2.29 e pelas equações 3.21 ou 3.22, e resíduo dos valores calculados em relação aos valores experimentais.....	85

Tabela 4.1- Resultados obtidos pela MKS na calibração do manómetro adquirido.....	106
Tabela 4.2- Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do naftaleno com a célula de vidro.....	117
Tabela 4.3- Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do naftaleno com a célula de metal.....	118
Tabela 4.4- Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do ajuste da equação Clarke-Glew aos resultados experimentais obtidos com a célula de vidro e com a célula de metal.....	119
Tabela 4.5- Comparação entre os valores obtidos no presente trabalho, no cálculo de parâmetros termodinâmicos à temperatura de 298.15 K e à pressão padrão, e alguns valores encontrados na literatura, para o naftaleno.....	122
Tabela 4.6- Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do ácido benzóico com a célula de vidro.....	123
Tabela 4.7- Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do ajuste da equação Clarke-Glew aos resultados experimentais obtidos com a célula de vidro para o ácido benzóico.....	124
Tabela 4.8- Comparação entre os valores obtidos no presente trabalho, no cálculo de parâmetros termodinâmicos à temperatura de 298.15 K e à pressão padrão, e alguns valores encontrados na literatura, para o ácido benzóico.....	126
Tabela 4.9- Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do ferroceno com a célula de vidro.....	127
Tabela 4.10- Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do ajuste da equação Clarke-Glew aos resultados experimentais obtidos com a célula de vidro para o ferroceno.....	128
Tabela 4.11- Comparação entre os valores obtidos no presente trabalho, no cálculo de parâmetros termodinâmicos à temperatura de 298.15 K e à pressão padrão, e alguns valores encontrados na literatura, para o ferroceno.....	130
Tabela 4.12- Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor da benzofenona com a célula metálica.....	132

Tabela 4.13- Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do ajuste da equação Clarke-Glew aos resultados experimentais obtidos com a célula de metal para a benzofenona.....	133
Tabela 4.14- Parâmetros termodinâmicos para a benzofenona. As capacidades Caloríficas referem-se à temperatura de 298.15 K; a entalpia molar de fusão padrão é referente ao respectivo ponto triplo.....	135
Tabela 4.15- Comparação entre os valores obtidos no presente trabalho no cálculo de parâmetros termodinâmicos à pressão padrão e alguns valores encontrados na literatura, para a benzofenona.....	137
Tabela 4.16- Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor da fenoxatina com a célula metálica.....	138
Tabela 4.17- Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do ajuste da equação Clarke-Glew aos resultados experimentais obtidos com a célula de metal para a fenoxatina.....	139
Tabela 4.18- Parâmetros termodinâmicos para a fenoxatina. As capacidades Caloríficas referem-se à temperatura de 298.15 K; a entalpia molar de fusão padrão é referente ao respectivo ponto triplo.....	140
Tabela 4.19- Comparação entre os valores obtidos no presente trabalho no cálculo de parâmetros termodinâmicos à pressão padrão e alguns valores encontrados na literatura, para a fenoxatina.....	141
Tabela 4.20- Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do xanteno com a célula metálica.....	142
Tabela 4.21- Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do ajuste da equação Clarke-Glew aos resultados experimentais obtidos com a célula de metal para o xanteno, para 298.15 K e para a temperatura no ponto triplo.....	143
Tabela 4.22- Comparação entre os valores obtidos no presente trabalho no cálculo de parâmetros termodinâmicos à pressão padrão e alguns valores encontrados na literatura, para o xanteno.....	145

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Método do arco aplicado a um conjunto genérico de resultados de excelente qualidade.....	15
Figura 3.1- Aparelho utilizado por Knudsen para a determinação de pressões de vapor do mercúrio.....	24
Figura 3.2- Esquema da instalação de efusão de Knudsen.....	33
Figura 3.3- Sistema de bombagem.....	34
Figura 3.4- Pormenor da linha de vidro.....	35
Figura 3.5- Representação esquemática da nova instalação de Knudsen.....	37
Figura 3.6- Fotografia da câmara de vácuo, contendo no interior os três fornos, que por sua vez contêm as células de efusão.....	38
Figura 3.7- Representação de um forno visto de cima.....	39
Figura 3.8- Representação esquemática do corte indicado na figura 3.7.....	40
Figura 3.9- Gráficos visualizados no computador para determinada experiência.....	40
Figura 3.10- Termograma obtido para a N-hidroxiftalimida, evidenciando decomposição térmica.....	50
Figura 3.11- Termograma obtido para a N-clorometilftalimida.....	50
Figura 3.12- Termograma obtido para a N-hidroximetilftalimida.....	50
Figura 3.13- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo da fenoxatina.....	53
Figura 3.14- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo da tioxantona.....	55
Figura 3.15- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 4-metoxycarbonilbenzóico.....	56
Figura 3.16- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 3-metoxycarbonilbenzóico.....	58

Figura 3.17- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 2-metoxicarbonilbenzóico.....	59
Figura 3.18- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 3-acetoxibenzóico.....	61
Figura 3.19- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 2-acetoxibenzóico.....	62
Figura 3.20- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 4-acetamidobenzóico.....	64
Figura 3.21- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 3-acetamidobenzóico.....	65
Figura 3.22- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 4-acetilbenzóico.....	67
Figura 3.23- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido isoftálico.....	68
Figura 3.24- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido ftálico.....	70
Figura 3.25- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para a ftalimida....	71
Figura 3.26- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para a N-hidroxiftalimida.....	73
Figura 3.27- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para a N-hidroximetilftalimida.....	74

Figura 3.28- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para a N-clorometilftalimida.....	76
Figura 3.29- Fórmula estrutural dos compostos RX_1X_2	84
Figura 3.30- Esquema das pontes de hidrogénio existentes em ácidos benzóicos <i>p</i> -substituídos.....	86
Figura 3.31- Representação gráfica das energias de Gibbs molares de sublimação padrão em função das entalpias molares de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K.....	87
Figura 3.32- Representação gráfica das energias de Gibbs molares de sublimação padrão em função das entalpias molares de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K.....	88
Figura 3.33- Representação gráfica das energias de Gibbs molares de sublimação padrão em função das entalpias molares de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K.....	89
Figura 3.34- Representação dos valores de energias de Gibbs molares de sublimação padrão para a ftalimida e derivados.....	91
Figura 4.1- Representação esquemática de um manómetro de capacitância.....	100
Figura 4.2- Esquema mostrando o fenómeno da transpiração térmica.....	101
Figura 4.3- Transpiração térmica no caso de medições de pressão de vapor por um método estático, sendo $T_2 > T_1$	102
Figura 4.4- Imagem geral da instalação.....	104
Figura 4.5- Esquema geral da instalação.....	105
Figura 4.6- Manómetro de capacitância <i>MKS Baratron 631A01TBEH</i> . À esquerda: representação do manómetro com as respectivas medidas; à direita: esquema do interior da parte inferior do manómetro de capacitância	106
Figura 4.7- Recta de calibração do sensor.....	107
Figura 4.8- Representação esquemática da linha de pressão, inserida numa estufa para o controlo da temperatura.....	108
Figura 4.9- Célula de vidro para a amostra e respectiva ligação à linha de pressão. À esquerda: célula de vidro; a direita: esquema de uma ligação do tipo <i>Quick-Disconnects</i> da <i>MDC/Carburn</i>	109

Figura 4.10- Representação gráfica dos testes de hermeticidade efectuados, com vista a comparar a eficiência das ligações <i>Quick-Disconnects</i> da <i>MDC/Carburn</i> (célula de vidro) e <i>VCR</i> (célula de metal).....	110
Figura 4.11- esquema da célula de metal.....	110
Figura 4.12- Representação esquemática do vaso de paredes duplas.....	111
Figura 4.13- Representação esquemática do sistema de vácuo.....	112
Figura 4.14- Imagem da monitorização dos dados, gerada a partir do programa <i>HP-VEE</i>	113
Figura 4.15- Representação simplificada da linha de pressão.....	114
Figura 4.16- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f\ 1/T$, onde $p^0 = 1\text{ Pa}$, para o naftaleno utilizando a célula de vidro.....	118
Figura 4.17- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f\ 1/T$, onde $p^0 = 1\text{ Pa}$, para o naftaleno utilizando a célula de metal.....	119
Figura 4.18- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados do naftaleno utilizando a célula de vidro	119
Figura 4.19- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados do naftaleno utilizando a célula de metal.....	120
Figura 4.20- Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos neste trabalho e das séries de resultados encontrados na literatura, relativamente às pressões de vapor recomendadas por van der Linde <i>et al</i>	120
Figura 4.21- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f\ 1/T$, onde $p^0 = 1\text{ Pa}$, para o ácido benzóico, utilizando a célula de metal.....	124
Figura 4.22- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados do ácido benzóico utilizando a célula de vidro	124
Figura 4.23- Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos neste trabalho e das séries de resultados encontrados na literatura, relativamente às pressões de vapor medidas por de Kruif e Blok	125
Figura 4.24- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f\ 1/T$, onde $p^0 = 1\text{ Pa}$, para o ferroceno, utilizando a célula de vidro.....	128
Figura 4.25- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados do ferroceno utilizando a célula de vidro	128

Figura 4.26- Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos neste trabalho e das séries de resultados encontrados na literatura, relativamente às pressões de vapor medidas por de Kruif <i>et al</i>	129
Figura 4.27- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f\ 1/T$, onde $p^0 = 1\text{ Pa}$, para a benzofenona nos estados sólido e líquido, utilizando a célula de metal.....	133
Figura 4.28- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados da benzofenona no estado líquido, utilizando a célula de metal.....	134
Figura 4.29- Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos neste trabalho e das séries de resultados encontrados na literatura, relativamente às pressões de vapor medidas por de Kruif <i>et al</i> para a benzofenona no estado sólido	136
Figura 4.30- Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos neste trabalho, relativamente às pressões de vapor medidas por de Kruif <i>et al</i> para a benzofenona no estado líquido	136
Figura 4.31- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f\ 1/T$, onde $p^0 = 1\text{ Pa}$, para a fenoxatina nos estados sólido e líquido, utilizando a célula de metal.....	139
Figura 4.32- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados da fenoxatina no estado líquido.....	140
Figura 4.33- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f\ 1/T$, onde $p^0 = 1\text{ Pa}$, para o xanteno nos estados sólido e líquido, utilizando a célula de metal.....	143
Figura 4.34- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados do xanteno no estado sólida.....	144
Figura 4.35- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados do xanteno no estado líquido.....	144

1

INTRODUÇÃO

A pressão de vapor é uma propriedade fundamental em termoquímica, embora a sua importância exceda largamente esta área e se estenda a variadas áreas científicas e industriais.

Uma das áreas onde o conhecimento de valores de pressão de vapor pode assumir maior importância é, sem dúvida, a química ambiental, onde é essencial para prever concentrações atmosféricas de compostos tóxicos. O seu conhecimento é manifestamente importante em situações de derrame ou armazenamento daquelas substâncias e no planeamento de aterros sanitários. Em casos de contaminação de solos e, conseqüentemente, de águas por lixivação, esse conhecimento é também relevante, uma vez que se relaciona com propriedades físico-químicas como constantes de Henry e com a lei de Raoult. Os valores de pressões de vapor são ainda essenciais para prever quer a concentração de tóxicos em atmosferas quer a adsorção de compostos orgânicos por partículas em suspensão (compostos menos voláteis são mais facilmente adsorvidos),⁽¹⁾ assim como para determinar tempos de residência na atmosfera.

Em Termoquímica, a determinação experimental de entalpias de sublimação pode ser efectuada directamente, através de métodos calorimétricos, ou indirectamente, determinando a variação da pressão de vapor com a temperatura. A, geralmente, baixa volatilidade dos compostos em fase sólida, constitui uma das maiores dificuldades técnicas das determinações de forma directa exigindo uma grande sensibilidade dos aparelhos de medição (calorímetros). Por outro lado, os métodos indirectos requerem medições muito cuidadosas, pois os erros experimentais podem ser ampliados nos processos de cálculo inerentes a qualquer método indirecto. No entanto, estes métodos têm a grande vantagem de permitirem o cálculo de outros parâmetros termoquímicos para além da entalpia de sublimação, e permite algum controlo da qualidade dos resultados obtidos.⁽²⁾

A entalpia de formação padrão de uma substância cristalina, $\Delta_f H^0(\text{cr})$, pode ser determinada através de técnicas calorimétricas de combustão ou de solução/reacção. No entanto, o estudo das energias das ligações químicas, a partir de valores de $\Delta_f H^0(\text{cr})$, só é possível se forem removidas as influências das forças intermoleculares. A remoção dessas influências é possível medindo a entalpia de sublimação dos cristais, o que permitirá o cálculo da entalpia de formação padrão da substância no estado de gás ideal, $\Delta_f H^0(\text{g})$, onde as forças intermoleculares são nulas:

$$\Delta_f H^0(\text{g}) = \Delta_f H^0(\text{cr}) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^0 \quad (1.1)$$

Além deste papel preponderante em Termoquímica, os valores de entalpias de sublimação, enquanto medida das interações moleculares em cristais, permitem o cálculo de energias de redes cristalinas e o estudo de movimentos moleculares em sólidos.^(3,4)

Apesar da vasta variedade de métodos experimentais existentes para a determinação de pressões de vapor e de entalpias de sublimação, o número e, sobretudo, a qualidade dos resultados publicados são ainda deficientes. É comum encontrarem-se, para o mesmo composto, resultados bastante discrepantes entre si, que por sua vez poderão vir a ser usados posteriormente no cálculo de outros parâmetros termoquímicos, levando assim a resultados errôneos.

Diariamente são descobertos muitos compostos novos, cujas propriedades é necessário determinar, exigindo-se assim que a velocidade dessas determinações aumente sem que haja déficit na qualidade, o que só pode ser conseguido com o aperfeiçoamento da instrumentação posta à disposição da ciência e da indústria. A existência de métodos que permitissem uma estimativa ou uma previsão comparativa entre parâmetros termodinâmicos de sublimação de compostos orgânicos seria de grande importância, pelo que uma ampla base de dados com resultados de confiança muito poderá contribuir para esse fim.

O Grupo de Termoquímica do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto, CIQ-UP, tem vindo a desenvolver estudos sobre a volatilidade de compostos orgânicos cristalinos e sobre correlações entre parâmetros termodinâmicos de sublimação. Com o presente trabalho, procurou-se dar uma contribuição a esta área, através do estudo termodinâmico da sublimação de compostos orgânicos cristalinos, medindo as suas pressões de vapor a diferentes temperaturas usando o método de efusão de Knudsen.

Dada a referida importância do conhecimento de valores de pressões de vapor, foi iniciada em 2003 a construção de um novo aparelho de medição de pressões de vapor por um método estático, utilizando um manómetro de capacitância. Neste trabalho pretendeu-se aperfeiçoar e realizar testes ao funcionamento do novo aparelho, testando a sua utilização também em líquidos. Este novo aparelho apresenta um intervalo de aplicação, em termos de pressão, muito superior ao do método de efusão de Knudsen, podendo os dois métodos ser complementares.

REFERÊNCIAS

- 1- A. Delle Site, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, nº 1, 158 (1997).
- 2- M. J. S. Monte, *Energetics of Stable Molecules and Reactive Intermediates*. NATO ASI Series, Series C. Minas da Piedade, M. E.: editor. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 203 (1999).
- 3- A. T. Hagler, E. Huler, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5319 (1974).
- 4- G. C. Osborn, P. York, *J. Molecular Structure*, **474**, 43 (1999).

2

EQUAÇÕES DE PRESSÕES DE VAPOR E CÁLCULO DE PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE SUBLIMAÇÃO

2.1. Introdução

Não existe uma equação para a representação de pressões de vapor que seja universalmente utilizada pela comunidade científica. A escolha de uma equação pode depender de vários factores, tais como a simplicidade matemática, o significado físico das suas parcelas, a extensão de pressões a considerar ou a sua ordem de grandeza.

Neste trabalho são utilizadas duas equações, cada uma delas aplicável ao intervalo de pressões determinadas, quer pelo método de efusão de Knudsen, quer pelo método estático. Ambas são de aplicabilidade simples e são especialmente vocacionadas para a determinação de parâmetros termodinâmicos de sublimação/vaporização.

2.2. A equação de Clausius-Clapeyron

Num diagrama de fases, a curva de sublimação de um composto estabelece as condições de pressão e temperatura em que o sólido está em equilíbrio com o seu vapor. Nesta situação, o potencial químico, μ , tem o mesmo valor nas duas fases:

$$\mu(\text{cr}, p, T) = \mu(\text{g}, p, T) \quad (2.1)$$

No caso de uma substância pura, o potencial químico (μ) é igual à energia de Gibbs molar (G_m). A expressão 2.1 é, portanto, equivalente à expressão 2.2:

$$G_m(\text{cr}, p, T) = G_m(\text{g}, p, T) \quad (2.2)$$

Considerando uma variação infinitesimal da pressão, dp , e da temperatura, dT , de modo a conduzir a um novo estado de equilíbrio entre as duas fases, ter-se-á:

$$G_m(\text{cr}, p + dp, T + dT) = G_m(\text{g}, p + dp, T + dT) \quad (2.3)$$

ou seja,

$$dG_m(\text{cr}) = dG_m(\text{g}) \quad (2.4)$$

Por outro lado, para cada uma das fases verifica-se a relação 2.5:

$$dG_m = -S_m dT + V_m dp \quad (2.5)$$

onde, para essa fase, S_m representa a entropia molar e V_m representa o volume molar. Então, relacionando 2.4 com 2.5, tem-se:

$$-S_m(cr)dT + V_m(cr)dp = -S_m(g)dT + V_m(g)dp \quad (2.6)$$

Através de um simples rearranjo, obtém-se a equação de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{cr}^g S_m}{\Delta_{cr}^g V_m} \quad (2.7)$$

onde $\Delta_{cr}^g S_m$ representa a entropia molar de sublimação e $\Delta_{cr}^g V_m$ representa a variação de volume molar entre as fases gasosa e cristalina em equilíbrio. Uma vez que em condições de equilíbrio, à temperatura T , a entropia molar de sublimação está relacionada com a entalpia molar de sublimação de acordo com a relação 2.8,

$$\Delta_{cr}^g S_m = \frac{\Delta_{cr}^g H_m}{T} \quad (2.8)$$

a equação 2.7 pode ser transformada na equação 2.9:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{cr}^g H_m}{T \Delta_{cr}^g V_m} \quad (2.9)$$

Para pressões de vapor não muito elevadas (abaixo de 10^5 Pa), $\Delta_{cr}^g V_m$ pode ser substituído por RT/p , onde R é a constante dos gases perfeitos, não introduzindo erros significativos. A equação 2.9 é então substituída pela equação 2.10, geralmente designada por equação de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_{cr}^g H_m}{RT^2} \quad (2.10)$$

Para medições realizadas em intervalos de temperatura inferiores a 20 K, poderá considerar-se que a entalpia de sublimação é aproximadamente constante, o que permite a integração da equação 2.10:

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{\Delta_{cr}^g H_m}{RT} + c \quad (2.11)$$

onde p^0 é uma pressão de referência, geralmente 1 Pa, e $c = \Delta_{cr}^g S^0/R$.

Todo o formalismo anteriormente descrito também é extensível ao caso da vaporização, embora este caso não seja abordado experimentalmente no presente trabalho. Na verdade, esta é uma equação amplamente usada na determinação de entalpias de sublimação e de vaporização, a partir da medição de pressões de vapor a diferentes temperaturas.

2.3. A equação de Clarke-Glew

Para intervalos de temperatura superiores a 20 K, o ajuste da equação de Clausius-Clapeyron aos resultados de pressões de vapor começa a ser deficiente, tornando-se então necessária uma equação que possibilite um melhor ajuste.

A equação de Clarke-Glew⁽¹⁾ é uma equação de fácil aplicação, possibilitando a obtenção de valores de parâmetros termodinâmicos de sublimação/vaporização a uma temperatura e a uma pressão de referência, p^0 . Dependendo do intervalo de temperaturas, podem ser utilizadas mais ou menos termos, tornando assim a equação mais ou menos complexa, o que a torna bastante versátil.

A dedução da equação de Clarke-Glew é fundamentada na suposição de que a pressão de vapor é uma função da temperatura, contínua e derivável, o mesmo acontecendo com os parâmetros que se pretendem determinar, $\Delta_{cr,l}^g G_m^0$, $\Delta_{cr,l}^g H_m^0$ e $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$.

De acordo com relações termodinâmicas fundamentais, tem-se, para uma temperatura T :

$$R \cdot \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{\Delta_{cr,l}^g G_m^0(T)}{T} = \Delta_{cr,l}^g S_m^0(T) - \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m^0(T)}{T} \quad (2.12)$$

Considerando uma temperatura de referência, θ , à qual se pretende conhecer os parâmetros termodinâmicos $\Delta_{cr,l}^g G_m^0(\theta)$, $\Delta_{cr,l}^g S_m^0(\theta)$, $\Delta_{cr,l}^g H_m^0(\theta)$ e $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0(\theta)$, é possível definir $\Delta_{cr,l}^g H_m^0(T)$ como sendo uma perturbação do valor de $\Delta_{cr,l}^g H_m^0(\theta)$, à temperatura de referência, usando uma série de Taylor, aqui arbitrariamente expandida até à terceira derivada de $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$.⁽¹⁾

$$\begin{aligned} \Delta_{cr,l}^g H_m^0(T) = & \Delta_{cr,l}^g H_m^0(\theta) + \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0(\theta)(T - \theta) + \frac{1}{2} \left(d\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0 / dT \right)_\theta (T - \theta)^2 + \\ & + \frac{1}{6} \left(d^2 \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0 / dT^2 \right)_\theta (T - \theta)^3 + \frac{1}{24} \left(d^3 \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0 / dT^3 \right)_\theta (T - \theta)^4 \end{aligned} \quad (2.13)$$

Analogamente, $\Delta_{cr,l}^g S_m^0(T)$ pode definir-se por

$$\Delta_{cr,l}^g S_m^0(T) = \Delta_{cr,l}^g S_m^0(\theta) + \int_\theta^T \frac{\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0(T)}{T} dT \quad (2.14)$$

onde $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0(T)$ é definido pela expansão da série de Taylor

$$\begin{aligned} \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0(T) = & \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0(\theta) + \left(d\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0 / dT \right)_\theta (T - \theta) + \\ & + \frac{1}{2} \left(d^2 \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0 / dT^2 \right)_\theta (T - \theta)^2 + \frac{1}{6} \left(d^3 \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0 / dT^3 \right)_\theta (T - \theta)^3 \end{aligned} \quad (2.15)$$

Atendendo às relações 2.13 a 2.15, é possível derivar-se a equação 2.16, com seis parâmetros determináveis.

$$\begin{aligned} R \cdot \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) = & - \frac{\Delta_{cr,l}^g G_m^0(\theta)}{\theta} + \Delta_{cr,l}^g H_m^0(\theta) \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{T} \right) + \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0(\theta) \left[\left(\frac{\theta}{T} \right) - 1 + \ln \left(\frac{T}{\theta} \right) \right] + \\ & + \frac{\theta}{2} \left(d\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0 / dT \right)_\theta \left[\left(\frac{T}{\theta} \right) - \left(\frac{\theta}{T} \right) - 2 \ln \left(\frac{T}{\theta} \right) \right] + \\ & + \frac{\theta^2}{12} \left(d^2 \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0 / dT^2 \right)_\theta \left[\left(\frac{T}{\theta} \right)^2 - 6 \left(\frac{T}{\theta} \right) + 3 + 2 \left(\frac{\theta}{T} \right) + 6 \ln \left(\frac{T}{\theta} \right) \right] + \\ & + \frac{\theta^3}{72} \left(d^3 \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0 / dT^3 \right)_\theta \left[\left(\frac{T}{\theta} \right)^3 - 6 \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 + 18 \left(\frac{T}{\theta} \right) - 10 - 3 \left(\frac{\theta}{T} \right) - 12 \ln \left(\frac{T}{\theta} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.16)$$

Para intervalos de temperatura da ordem dos 50 K, verifica-se que não se justifica o uso de uma equação com mais de três parâmetros, o que significa considerar que a derivada de $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^0$ é zero, ou seja, que $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^0$ é constante no intervalo considerado. Para intervalos inferiores a 20 K, a contribuição de $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^0$ é desprezável, utilizando-se então apenas dois parâmetros, o que equivale a usar a equação de Clausius-Clapeyron.

Para a maior parte das condições experimentais ($T-\theta$) é consideravelmente menor do que θ , o que leva a que as variáveis relacionadas com $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^0$ e suas derivadas sejam difíceis de avaliar com precisão. Clarke e Glew sugerem então que será vantajoso reescrever a equação 2.16 usando uma nova variável de temperatura, $x = (T - \theta) / \theta$, em vez de T . Assim, expandindo os logaritmos, teríamos:

$$\begin{aligned}
 R \cdot \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) = & -\frac{\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_m^0(\theta)}{\theta} + \frac{\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_m^0(\theta)}{\theta} \left(\frac{x}{1+x} \right) + \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^0(\theta) \left[x^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n}{n+1} (-x)^{n-1} \right] + \\
 & + \frac{\theta}{2} \left(d\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^0 / dT \right)_{\theta} \left[x^3 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n}{n+2} (-x)^{n-1} \right] + \\
 & + \frac{\theta^2}{6} \left(d^2 \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^0 / dT^2 \right)_{\theta} \left[x^4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n}{n+3} (-x)^{n-1} \right] + \\
 & + \frac{\theta^3}{24} \left(d^3 \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{p,m}^0 / dT^3 \right)_{\theta} \left[x^5 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n}{n+4} (-x)^{n-1} \right] \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

No entanto, esta equação é de difícil aplicação, não sendo por isso correntemente utilizada.

2.4. O método do arco

Em 1998 foi apresentado um método, desenvolvido pelo Grupo de Termodinâmica Química da Universidade de Utrecht, que permite analisar a qualidade dos resultados experimentais obtidos nas medições de pressões de vapor, tanto em termos de precisão como de exactidão.⁽²⁻⁴⁾

Mesmo que aplicada a um intervalo de temperaturas pouco alargado, uma representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$ apresenta uma ligeira curvatura devida à variação de $\Delta_{cr,l}^g H_m^0$ com a temperatura, muito embora a representação possa aparentemente ser linear.

Adicionando uma contribuição linear a $\ln(p/p^0)$, tal como é dado na expressão 2.18, a sensibilidade do eixo das ordenadas é ampliada, o que permite evidenciar a curvatura dada pelos pontos experimentais.

$$\ln f = \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) - \alpha + \frac{\beta}{T} \quad (2.18)$$

As constantes α e β são escolhidas de modo a que $\ln f$ seja o mais próximo possível de zero em ambos os extremos do intervalo experimental de temperaturas. Para um conjunto de resultados de excelente qualidade, a representação gráfica de $\ln f$ em função de $1/T$ adquire o aspecto de um arco, tal como representado na figura 2.1. A concavidade voltada para baixo deve-se ao facto dos valores de $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$ serem negativos. Pode demonstrar-se que $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$ está relacionado com as características do arco de acordo com a seguinte equação:^(3,4)

$$\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0 \cong -8 \cdot R(T_{\max} \cdot b)^{-2} \cdot h \quad (2.19)$$

onde $T_{\max}$ é a temperatura onde $\ln f$ é máximo, b o comprimento do arco e h a altura (nas unidades utilizadas na representação gráfica).

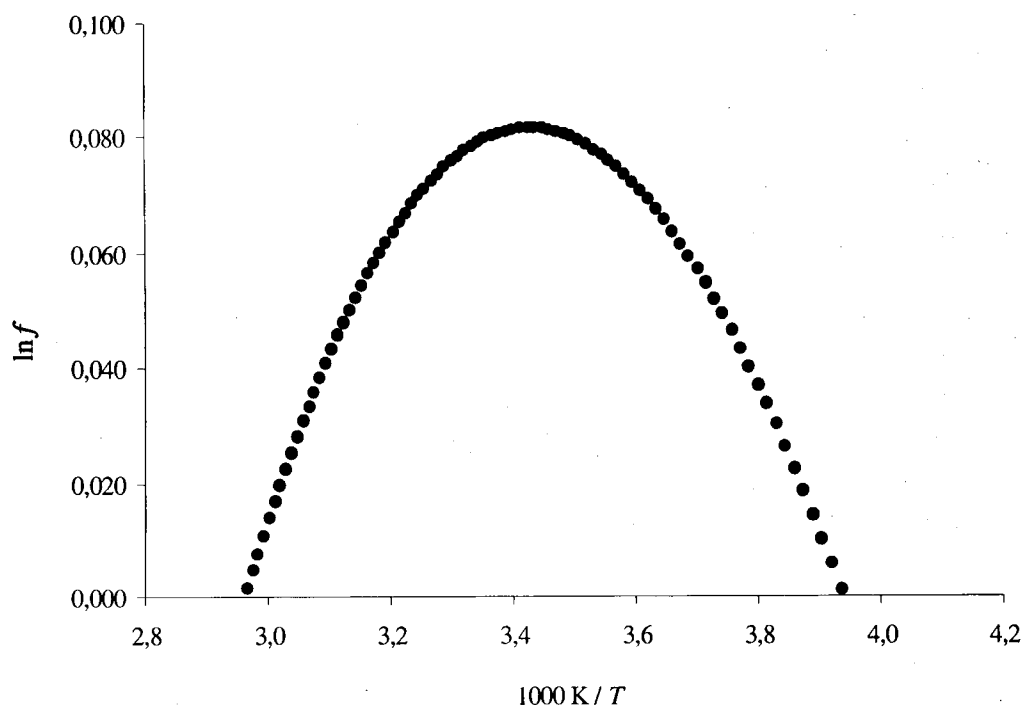


Figura 2.1- Método do arco aplicado a um conjunto genérico de resultados de excelente qualidade.

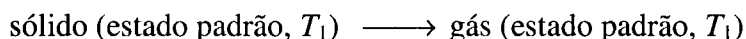
Há que ter em atenção que, devido ao facto de se tratar de uma representação logarítmica, o lado direito do arco, que corresponde às pressões mais baixas, é muito mais sensível que o lado esquerdo, que corresponde às pressões mais altas. Assim, é de esperar que, numa determinação experimental, a dispersão de pontos aumente do lado esquerdo para o lado direito.

De salientar também que, da mesma forma que a equação de Clarke-Glew não permite a determinação de $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$ para intervalos inferiores a 20 K, o método do arco também não é aplicável para intervalos de temperatura desta ordem. Por outro lado, é também possível a aplicação do método do arco utilizando mais de três parâmetros, podendo ser considerada, por exemplo, a primeira derivada de $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$; nesta situação, a aplicação deste método não conduz a um gráfico com o aspecto de um arco.

Em resumo, este método é uma poderosa ferramenta para a análise da concordância entre resultados obtidos por diferentes autores e/ou diferentes métodos na determinação de pressões de vapor de um mesmo composto, assim como para uma análise de consistência dos resultados obtidos no decorrer de um determinado trabalho.

2.5. Cálculo de parâmetros termodinâmicos de sublimação padrão a 298.15 K

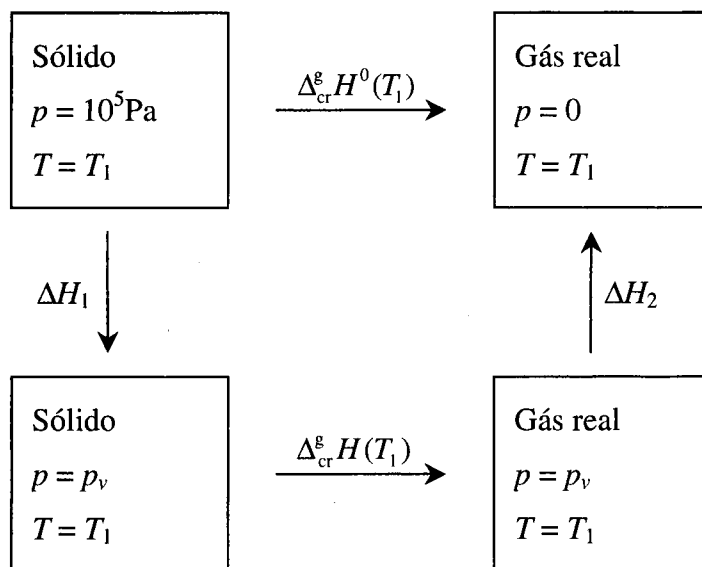
A entalpia de sublimação padrão à temperatura T_1 , $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^0(T_1)$, é a variação de entalpia do processo isotérmico descrito por:



O estado padrão de um sólido, à temperatura T_1 , é o estado correspondente à sua forma cristalina mais estável, salvo exceções onde outra forma polimórfica é convencionada, à temperatura referida e à pressão $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$.

O estado padrão de um gás, à temperatura T_1 , é o estado correspondente ao do hipotético gás ideal a essa temperatura e à pressão $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$, estado que é entalpicamente equivalente ao estado de gás real, à temperatura T_1 e à pressão nula.

A entalpia de sublimação padrão à temperatura T_1 , $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^0(T_1)$, pode ser relacionada com a entalpia de sublimação medida à pressão de saturação do vapor do sólido, p_v , e à temperatura T_1 , $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H(T_1)$, pelo ciclo termoquímico apresentado de seguida.



A partir deste diagrama pode estabelecer-se a equação:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^0(T_1) = \Delta H_1 + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H(T_1) + \Delta H_2 \quad (2.20)$$

onde as variações de entalpia ΔH_1 e ΔH_2 são definidas, respectivamente, pelas equações 2.21 e 2.22:

$$\Delta H_1 = \int_{0^5 \text{ Pa}}^{p_v} \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp \quad (2.21)$$

$$\Delta H_2 = \int_{p_v}^0 \left[-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp \quad (2.22)$$

com $T = T_1$ e onde V representa o volume da fase sólida na equação 2.21 ou da fase gasosa na equação 2.22.

O integrando na equação 2.21 deverá ser da ordem dos $10^{-1} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, podendo ser considerado independente da pressão.⁽⁵⁾ ΔH_1 atingirá o seu valor máximo para $p_v = 0$, que rondará os $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, o que corresponde a $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Considerando que a ordem de grandeza de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H(T_1)$ é de $10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, para a maioria dos compostos orgânicos sólidos,^(6,7) e que a incerteza associada a erros experimentais se situa entre 10^2 e $10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, podemos concluir que a parcela ΔH_1 poderá ser negligenciada na equação 2.20.

Por outro lado, o valor do integrando na equação 2.22, à temperatura de 298.15 K, situa-se entre 1 e $10 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,⁽⁵⁾ podendo, por aproximação, ser considerado independente da pressão. Uma vez que os compostos orgânicos sólidos têm baixos valores de pressão de vapor, o valor da diferença $[(p = 0) - (p = p_v)]$ é muito pequeno, pelo que ΔH_2 será desprezável em relação a ΔH_1 .

Assim, e de acordo com as aproximações feitas, podemos considerar que a aproximação $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^0(T_1) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H(T_1)$ não introduz erros significativos, e será considerada como válida ao longo do presente trabalho.

A entalpia molar de sublimação padrão determinada à temperatura T_1 , $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_m^0(T_1)$, está relacionada com a entalpia molar de sublimação padrão à temperatura T_2 , $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_m^0(T_2)$, através da equação 2.23:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_m^0(T_2) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_m^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^0 dT \quad (2.23)$$

onde $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$ representa a diferença entre a capacidade calorífica molar padrão do gás a pressão constante, $C_{p,m}^0(g)$, e do sólido, $C_{p,m}^0(cr)$. A forma da função $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0 = f(T)$ não é conhecida para muitos compostos, sendo geralmente satisfatório o conhecimento do seu valor médio, $\overline{\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0}$, considerado constante dentro de um pequeno intervalo de temperaturas entre T_1 e T_2 . Utilizando esta aproximação, a equação 2.23, termodinamicamente exacta, origina a equação 2.24:

$$\Delta_{cr}^g H_m^0(T_2) = \Delta_{cr}^g H_m^0(T_1) + (T_2 - T_1) \overline{\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0} \quad (2.24)$$

Ao contrário da entalpia, a entropia molar de sublimação é fortemente dependente da pressão. A entropia molar de sublimação padrão pode ser calculada a partir de um valor determinado em condições de equilíbrio, $\Delta_{cr}^g S_m(T_1, p_1)$, através da equação 2.25, onde $p^0 = 10^5$ Pa.

$$\Delta_{cr}^g S_m^0(T_1) = \Delta_{cr}^g S_m(T_1, p_1) - R \cdot \ln\left(\frac{p^0}{p_1}\right) \quad (2.25)$$

A entropia molar de sublimação padrão determinada à temperatura T_1 , $\Delta_{cr}^g S_m^0(T_1)$, está relacionada com a entropia molar de sublimação padrão à temperatura T_2 , $\Delta_{cr}^g S_m^0(T_2)$, através da equação 2.26, se a aproximação $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0 = \overline{\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0}$ for considerada válida.

$$\Delta_{cr}^g S_m^0(T_2) = \Delta_{cr}^g S_m^0(T_1) + \overline{\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (2.26)$$

Combinando as expressões 2.25 e 2.26, obtém-se a equação 2.27:

$$\Delta_{cr}^g S_m^0(T_2) = \Delta_{cr}^g S_m(T_1, p_1) + \overline{\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p^0}{p_1}\right) \quad (2.27)$$

A energia de Gibbs molar de sublimação padrão determinada à temperatura T_1 , $\Delta_{cr}^g G_m^0(T_1)$, através da equação 2.28,

$$\Delta_{cr}^g G_m^0(T_1) = \Delta_{cr}^g H_m^0(T_1) - T_1 \cdot \Delta_{cr}^g S_m^0(T_1) \quad (2.28)$$

pode ser calculada à temperatura T_2 , $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0(T_2)$, combinando as equações 2.24 e 2.26:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0(T_2) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(T_1) + (T_2 - T_1) \overline{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^0} - T_2 \cdot \left[\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^0(T_1) + \overline{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^0} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \right] \quad (2.29)$$

Para intervalos de temperatura não muito grandes, a diferença entre $(T_2 - T_1) \overline{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^0}$ e $T_2 \cdot \left[\overline{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^0} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \right]$ é relativamente pequena (por exemplo, para $\overline{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^0} = -50 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T_1 = 300 \text{ K}$ e $T_2 = 400 \text{ K}$, aquela diferença é de apenas $0.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, valor que é em geral inferior à incerteza inerente ao cálculo de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0(T_2)$ através da equação 2.29). Assim, no caso em que não seja conhecido o valor de $\overline{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^0}$, a equação 2.29 poderá ser aproximada pela equação 2.30 sem introdução de grande erro:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0(T_2) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(T_1) - T_2 \cdot \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^0(T_1) \quad (2.30)$$

Refira-se que, embora tenha sido referido o processo de sublimação a título de exemplo, formalismo análogo poderá ser apresentado para o processo de vaporização.

REFERÊNCIAS

- 1- E. C. W. Clarke, D. N. Glew, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 539 (1966).
- 2- H. A. J. Oonk, P. R. van der Linde, J. Huinink, J. G. Blok, *J. Chem. Thermodynamics*, **30**, 897 (1998).
- 3- P. R. van der Linde, J. G. Blok, H. A. J. Oonk, *J. Chem. Thermodynamics*, **30**, 909 (1998).
- 4- A. C. G. van Genderen, H. A. J. Oonk, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **213**, 107 (2003).
- 5- J. D. Cox, G. Pilcher, "*Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*". Academic Press: London. 1970.
- 6- 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, 1990.
- 7- J. S. Chickos, "*Heats of Sublimation*", em J. F. Liebman, A. Greenberg, editores, "*Molecular Structure and Energetics*", Vol. 2, cap. 3, VCH Publishers Inc.: New York **1987** (citado na referência 6).

3

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

3.1. Base teórica do método

Em 1907, Knudsen^(1,2) iniciou um estudo em que analisava o comportamento de gases a baixas pressões, cujo objectivo era verificar experimentalmente algumas das consequências da Teoria Cinética dos Gases. Com este trabalho, demonstrou a validade desta teoria, tendo verificado ainda experimentalmente a lei de distribuição de velocidades de Maxwell.

Knudsen começou por estudar o comportamento de fluxos gasosos através de tubos cilíndricos, a pressões suficientemente reduzidas para garantir um fluxo molecular (livre percurso médio das moléculas gasosas maior que o diâmetro do tubo). Chegou à conclusão que a “lei do coseno” de Lambert¹ se aplicava à reflexão das moléculas gasosas que colidem com as paredes do tubo. Assim, todas as moléculas que incidem nas paredes do tubo eram reflectidas numa direcção independente do ângulo de incidência, contrariando conclusões de investigadores anteriores.

A partir deste trabalho, Knudsen⁽²⁾ deduziu a expressão 3.1, que se aplica ao fluxo de um gás encerrado num reservatório à pressão p_1 , através de um orifício situado numa parede de espessura nula e com um diâmetro dez vezes menor que o livre percurso médio das moléculas do gás, para um reservatório a uma pressão p_2 inferior a p_1 .

$$p_1 - p_2 = \frac{m}{t} \cdot \frac{w_1 + w_2}{\sqrt{d}} \quad (3.1)$$

Nesta expressão, m representa a massa de gás que atravessa o orifício no intervalo de tempo t , d é a massa volúmica do gás à pressão unitária (em unidades de p_1 e p_2) e w_1 e w_2 representam, respectivamente, as resistências do orifício e do tubo do gás. w_1 poderá ser calculado através da equação 3.2:

$$w_1 = \frac{\sqrt{2\pi}}{A_0} \quad (3.2)$$

onde A_0 representa a área do orifício.

¹ Segundo esta lei, a radiação de um emissor luminoso que se encontra num espaço fechado é igualmente distribuída em todas as direcções, ou seja, é perfeitamente difusa.

w_2 será calculado por uma expressão análoga, mas considerando que a área da secção transversal do tubo é muito superior à área do orifício, w_2 poderá ser desprezado relativamente a w_1 .

No caso de p_2 ser desprezável relativamente a p_1 , e atendendo a que para um gás ideal à pressão unitária é válida a relação $d = M / RT$, onde M representa a massa molar do gás, T a temperatura absoluta e R a constante dos gases ideais, a expressão 3.1 toma a forma da expressão 3.3:

$$p_1 = \frac{m}{t A_0} \cdot \sqrt{\frac{2 \pi R T}{M}} \quad (3.3)$$

Knudsen⁽³⁾ utilizou o aparelho de vidro esquematizado na figura 3.1, ligado a um sistema de vácuo, para determinar pressões de vapor do mercúrio entre 272 e 323 K, utilizando a equação 3.3.

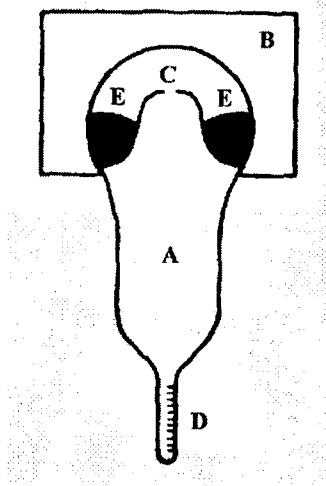


Figura 3.1 – Aparelho utilizado por Knudsen para a determinação de pressões de vapor do mercúrio. A – tubo de vidro; B – banho termostático; C – orifício de efusão; D – tubo capilar calibrado; E – células com o mercúrio.

A partir da medição do volume de mercúrio que condensava no tubo capilar D (mergulhado num banho de gelo ou em dióxido de carbono sólido e éter), calculava-se a massa de vapor de mercúrio, m , que atravessava o orifício de efusão, C, no período de tempo t .

Em 1915, Egerton⁽⁴⁾ aplicou este método à determinação de pressões de vapor do zinco, cádmio e mercúrio determinando as massas de condensado, após a efusão, mas a partir de 1923⁽⁵⁾ passou a determinar a massa de substância vaporizada por pesagens da célula antes e depois das experiências de efusão.

A expressão 3.3 só seria aplicada com rigor a um sistema célula-amostra ideal. Assim, a aplicação desta equação está restringida aos seguintes casos:

- Fluxo molecular do vapor através de um orifício de espessura nula;
- Vapor saturado em equilíbrio com a amostra contida numa célula isotérmica;
- Colisões das moléculas do vapor com as paredes da célula obedecendo à lei do cosseno;
- Coeficiente de condensação unitário;
- Inexistência de reacções químicas no interior da célula;
- Inexistência de fenómenos de difusão superficial ao longo do orifício de efusão.

Algumas destas condições não são possíveis de alcançar em células reais e, consequentemente, os valores calculados para a pressão de vapor através da equação 3.3 podem vir afectados de grandes erros.

A importância deste método no cálculo de pressões de vapor e, indirectamente, de entalpias de sublimação/vaporização, levou vários investigadores a estudarem a influência do afastamento das condições ideais. Algumas contribuições relevantes para que o método seja aplicável a experiências “reais” serão mencionadas a seguir.

3.2. Utilização do método de efusão de Knudsen em condições “reais”

3.2.1. Área do orifício de efusão

Numa situação ideal de equilíbrio, o vapor da amostra encontrar-se-ia saturado em toda a célula. No entanto, devido à existência do orifício, esse equilíbrio vai ser posto em causa, uma vez que vai haver um gradiente de pressão no interior da célula. Para que o equilíbrio não seja significativamente afectado, é imperativo que a área dos orifícios seja suficientemente pequena, de modo a que a velocidade de efusão seja compensada pelo processo de sublimação, ou seja, o fluxo de massa através do orifício deve ser compensado pela velocidade do fluxo da transição sólido-vapor. Se assim não

for, poderão ocorrer fenómenos de auto-arrefecimento da amostra, dando origem a que a pressão de vapor medida seja inferior à pressão de vapor que corresponde à temperatura da vizinhança da célula. Assim, é absolutamente necessário que este arrefecimento seja rapidamente compensado por transferência de calor da vizinhança da célula para a amostra.

Estes fenómenos ganham maior proporção em situações de fraca condutividade térmica, quer entre a vizinhança e a célula, quer entre esta e a superfície da amostra condensada.

3.2.2. Espessura do orifício de efusão

Na realidade, um orifício de efusão tem uma espessura finita, o que torna possível a colisão de moléculas de vapor com as suas paredes. Após a colisão, as moléculas poderão continuar em direcção ao exterior, ou poderão voltar para o interior da célula. Uma vez que a equação 3.3 só é aplicável a orifícios de espessura nula, torna-se necessário incluir um parâmetro que considere a fracção de moléculas de vapor que são reflectidas para o interior da célula.

Este parâmetro, w_0 , é geralmente denominado por “factor de Clausing” e mede a probabilidade de transmissão de moléculas de vapor através do orifício de efusão. A equação 3.3 dá, então, origem à equação 3.4:

$$p = \frac{1}{w_0} \cdot \frac{m}{t A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (3.4)$$

Dushman⁽⁶⁾ deduziu a expressão 3.5 para um cálculo aproximado de w_0 :

$$w_0 = \frac{1}{1 + \frac{3l}{8r}} \quad (3.5)$$

onde l representa a espessura do orifício e r representa o raio.

Mais tarde, Clausius⁽⁷⁾ desenvolveu uma fórmula matemática rigorosa, mas de difícil resolução, para a qual apresentou uma solução aproximada. DeMarcus e

Hopper⁽⁸⁾ demonstraram que aquela solução aproximada apresentava um erro inferior a 0.1% para valores de l/r inferiores 1.5. A solução aproximada traduz-se pela expressão 3.6:

$$w_0 = \frac{1}{1 + \frac{l}{2r}} \quad (3.6)$$

Em experiências comuns, o factor l/r é geralmente inferior a 0.1. Neste caso, os valores de w_0 calculados pela expressão 3.5 são superiores aos valores calculados através da expressão 3.6 em apenas cerca de 1%.

Houve, no entanto, investigadores que contestaram este modelo. Winterbottom⁽⁹⁾ admitiu a forte possibilidade de ocorrência de adsorção e difusão das moléculas nas paredes do orifício, em especial quando são utilizados orifícios de áreas muito pequenas.

3.2.3. Fluxo molecular

O livre percurso médio das moléculas de um gás ideal, λ , à pressão p e à temperatura T , é definido, de acordo com a Teoria Cinética dos Gases, pela expressão 3.7:⁽¹⁰⁾

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p} \quad (3.7)$$

onde σ representa o diâmetro de colisão molecular e k é a constante de Boltzman.

Quando comparado com a dimensão característica do tubo por onde flui um gás, o livre percurso médio das moléculas desse gás pode levar a situações diferentes: a baixas pressões, em que as colisões entre as moléculas gasosas são raras e o fluxo só é limitado pelas colisões moleculares com as paredes do tubo, λ é grande e o fluxo será considerado molecular; a pressões elevadas, as colisões são mais frequentes entre as moléculas do que as colisões com as paredes do tubo, sendo λ pequeno. Nesta situação, o fluxo é considerado viscoso. Entre estas duas situações existirá um caso de fluxo de transição.

O limite superior de pressão de vapor que se considera em geral permitir um fluxo molecular é de cerca de 1 Pa. No entanto, de acordo com a expressão 3.7,

moléculas volumosas poderão ter, para temperaturas inferiores a 400 K e à pressão de 1 Pa, valores de λ inferiores a 1 mm.

Os limites que definem as fronteiras entre os três tipos de fluxos devem ser estabelecidos em função do número de Knudsen, Kn , que é a razão entre o livre percurso médio das moléculas e a dimensão característica do tubo, d , que para tubos cilíndricos é geralmente identificado com o diâmetro do tubo. Considera-se, geralmente, que o fluxo molecular ocorre para valores de $Kn > 1$.⁽¹⁰⁾

Embora não exista total consenso sobre o verdadeiro valor do limite entre fluxo molecular e fluxo de transição, é normal aplicar-se o método de efusão de Knudsen para valores de pressão de vapor inferiores a 1 Pa. No entanto, há investigadores que consideram que, em rigor, o fluxo molecular só ocorre quando $r / \lambda \rightarrow 0$, introduzindo por isso um factor correctivo na equação 3.4. Hiby e Pahl⁽¹¹⁾ definiram esse factor, K_{hp} , através da expressão 3.8:

$$K_{hp} = 1 + \frac{K' r}{2\lambda} \quad (3.8)$$

onde K' é igual a 0.48 sempre que $l < r$. Incluindo este factor na expressão 3.4 obtém-se a expressão 3.9:

$$p_{hp} = \frac{1}{w_0 K_{hp}} \cdot \frac{m}{t A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (3.9)$$

A utilização desta equação implica o conhecimento do valor de λ que pode ser obtido através da equação 3.7 estimando o valor de σ . Mas atendendo à falta de evidência experimental de que os valores obtidos pela equação 3.9 são mais correctos do que os valores obtidos pela equação 3.4, esta equação não tem sido muito utilizada.

3.2.4. Probabilidade de transmissão da célula e coeficiente de condensação

Analogamente ao estudo feito para as colisões de moléculas nas paredes do orifício, onde se introduziu o factor w_0 , é possível fazer-se um estudo para a célula de efusão, introduzindo um factor w_c , factor de Clausing da célula, admitindo que uma fracção das moléculas que chocam com as paredes da célula regressa à fase condensada.

Whitman⁽¹²⁾ definiu a probabilidade total de transmissão das moléculas através da célula e do orifício, K , através da equação 3.10:

$$K = \frac{w_0 w_c}{1 - \left[1 - \left(\frac{w_0 A_0}{A_c} \right) (1 - w_c) \right]} \quad (3.10)$$

onde w_0 e w_c representam, respectivamente, os factores de Clausing para o orifício e para a célula, considerada como um tubo cilíndrico curto, e A_0 e A_c representam as áreas do orifício e da secção transversal da célula, respectivamente.

Desprezando as colisões das moléculas do vapor com a superfície da fase condensada, a equação 3.4 toma a forma:

$$p = \frac{1}{K} \cdot \frac{m}{t A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (3.11)$$

Considerando as colisões das moléculas do vapor com a superfície da fase condensada, pode definir-se α como a fracção dessas moléculas que condensam, ou seja, α será o coeficiente de condensação. Sendo assim, $(1 - \alpha)$ será a fracção de moléculas que colidem com aquela superfície e será reflectida, tendo, portanto, uma nova oportunidade de contribuir para o fluxo de efusão através do orifício. Tendo esta contribuição em conta, a equação 3.11 pode ser transformada na equação 3.12:

$$p = \frac{1-b}{K\alpha} \cdot \frac{m}{t A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (3.12)$$

onde b é definido pela expressão 3.13:

$$b = (1-\alpha) \left[1 - w_c + \frac{K w_c}{w_0} \cdot \left(1 - \frac{A_0 w_0}{A_c} \right) \right] \quad (3.13)$$

Mais tarde, Motzfeldt⁽¹³⁾ empregou outro método, mas chegou às mesmas conclusões que Whitman.⁽¹⁴⁾ Conjugando estes dois métodos, pode retirar-se como mais

relevante a equação de Whitman-Motzfedt, que sugere um método gráfico para a determinação de alguns parâmetros:

$$p = p_{eq} - \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{w_c} - 2 \right) \cdot p \frac{w_0 A_0}{A_c} \quad (3.14)$$

onde p_{eq} seria a pressão em caso de perfeito equilíbrio na célula, ou seja, em caso de orifício nulo.

Variando as áreas do orifício de efusão, em experiências decorrendo à mesma temperatura, a representação gráfica de p em função de $p \frac{w_0 A_0}{A_c}$, deverá conduzir a uma

recta, com ordenada na origem igual a p_{eq} e com declive igual a $-\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{w_c} - 2 \right)$.

Vários investigadores têm tentado determinar valores para coeficientes de condensação, com resultados bastante diferentes entre si, havendo quem admita que a maior parte dos compostos sólidos têm um coeficiente de condensação e sublimação aproximadamente unitário.

3.2.5. Difusão superficial

Quando Knudsen considerou válida a “lei do coseno” para a reflexão das moléculas gasosas, admitiu duas hipóteses: ou o fenómeno acontecia devido às irregularidades, à escala atómica, da superfície das paredes, ou a um processo de adsorção das moléculas de gás, nessas paredes. Knudsen rejeitou esta última hipótese, argumentando que ela conduziria a valores mais elevados do que os resultados que obteve nas suas experiências.

Langmuir⁽¹⁵⁾ e Volmer e Estermann⁽¹⁶⁾ demonstraram que a segunda hipótese estava correcta e que as moléculas do gás não são reflectidas pelas superfícies sólidas com que colidem, por um simples mecanismo de ressalto, mas por um mecanismo de difusão: em consequência das colisões, as moléculas são adsorvidas pela superfície e a desadsorção só ocorre depois de 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 deslocar-se ao longo da superfície, através de um processo de difusão superficial. A distância quadrática média, $\bar{x}^2$,

percorrida por uma molécula nestas condições, é dada pela expressão 3.15, deduzida por Einstein:⁽¹⁷⁾

$$\bar{x}^2 = 2D_s \tau_s \quad (3.15)$$

onde D_s é o coeficiente de difusão superficial (dependente da natureza do vapor e do material da superfície).

Assim, o transporte de moléculas gasosas pode efectuar-se por duas vias: na fase gasosa e na fase adsorvida; segundo Sears,⁽¹⁸⁾ os dois fluxos igualam-se quando $r = \frac{3}{8} \bar{x}$.

Mais tarde, o modelo de “colisão-difusão” foi aplicado à célula de Knudsen por Winterbottom, Hirth *et al*,^(9,19) que chegaram às seguintes conclusões: se existirem condições para a ocorrência de fenómenos de difusão, poderão ser introduzidos erros graves no cálculo de pressões de vapor; a razão entre a quantidade de substância transportada por difusão e a que é transportada por efusão aumenta com a diminuição dos valores do raio e da espessura do orifício e com a diminuição da pressão de vapor no interior da célula.

3.2.6. Alterações da massa molecular do gás

Dada a dependência da pressão calculada através da equação 3.4 relativamente à massa molecular do gás, torna-se obrigatório assumir que não existe qualquer processo de associação e/ou dissociação molecular.

Considere-se, por exemplo, a ocorrência de dimerização total da fase gasosa, durante um ensaio experimental, de um composto de massa molecular M . De acordo com a equação de Knudsen, a pressão de vapor do dímero formado, p_{dim} , será dada por

$$p_{\text{dim}} = \frac{1}{w_0} \cdot \frac{m}{t A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{2M}} \quad (3.16)$$

Ignorando a dimerização, a razão entre a pressão calculada, p , e a pressão realmente medida, p_{dim} , será:

$$\frac{p}{p_{\text{dim}}} = \frac{\frac{1}{w_0} \cdot \frac{m}{t A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}}{\frac{1}{w_0} \cdot \frac{m}{t A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{2M}}} = \sqrt{2} \quad (3.17)$$

o que significa que, no caso de dimerização total, a pressão calculada ignorando este fenómeno seria 41% superior à pressão real.

No caso do vapor se dimerizar parcialmente, pode ser analisada a forma como a massa molar média do vapor, $\langle M \rangle$, varia com o grau de dimerização, considerando-se x moléculas de vapor e um grau de dimerização b . $\langle M \rangle$ será dado por

$$\langle M \rangle = \frac{(1-b)x}{(1-b)x + (b/2)x} M + \frac{(b/2)x}{(1-b)x + (b/2)x} 2M = \frac{1}{1 - (b/2)} M \quad (3.18)$$

A razão entre a pressão medida pelo método de efusão de Knudsen e a pressão real (que pode ser medida por um método independente da massa molar) será então:

$$\frac{p_{\text{Knud}}}{p_{\text{real}}} = \sqrt{\frac{1}{1 - (b/2)}} \quad (3.19)$$

Assim, confrontando resultados obtidos pelos dois métodos, é possível calcular o grau de dimerização do vapor do composto.

De Kruif *et al* ^(20,21) determinaram o grau de dimerização de alguns ácidos monocarboxílicos, comparando os resultados obtidos através do método de efusão de Knudsen e do método de torção-efusão.

3.3. Descrição das instalações de efusão de Knudsen utilizadas

Na execução deste trabalho foram utilizadas duas instalações de efusão de Knudsen diferentes. A primeira, que será referida como instalação I, foi detalhadamente descrita e publicada por Monte⁽¹⁴⁾ e por Ribeiro da Silva e Monte,⁽²²⁾ que também referem o procedimento, a técnica e os resultados obtidos com dois compostos teste.

A segunda instalação, que será referida como instalação II, foi recentemente descrita na literatura.⁽²³⁾ Trata-se de uma recente evolução da instalação I, cuja vantagem principal é a possibilidade de realizar experiências simultâneas utilizando nove células de efusão a três temperaturas diferentes.

3.3.1. Instalação I

A instalação apresentada na figura 3.2 é basicamente constituída por um sistema de vácuo, uma linha de vidro e um banho termostático, cujas características se descrevem sucintamente a seguir.

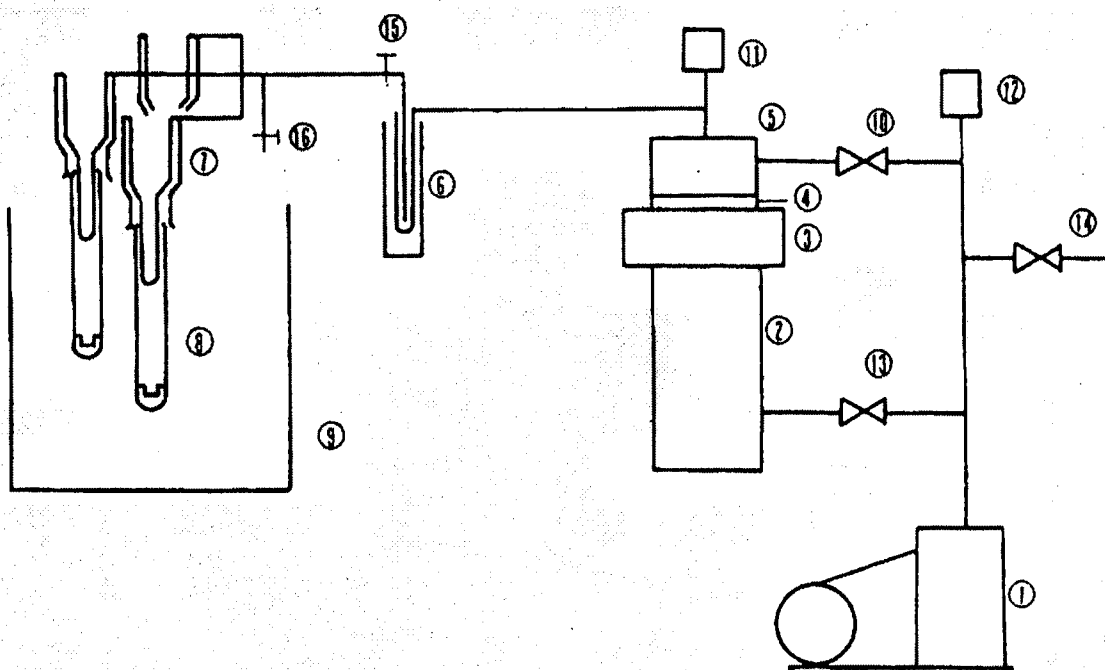


Figura 3.2 – Esquema da instalação de efusão de Knudsen. 1- bomba rotativa; 2- bomba difusora; 3- “trap” para azoto líquido; 4- válvula de borboleta; 5- espaçador; 6- “trap” de vidro para azoto líquido; 7- dedos frios; 8- tubo receptor; 9- banho termostático; 10- válvula; 11- manómetro Penning; 12- manómetro Magnetron; 13- válvula; 14- válvula de agulha; 15, 16- válvulas de teflon.

3.3.1.1. Sistema de vácuo

Na figura 3.3 está representado o sistema de bombagem, que consiste numa bomba rotativa *Edwards – ED 200*, que assegura o vácuo primário, e por uma bomba difusora de óleo *Edwards – E04*, com uma “trap” *Edwards – CT 100* à cabeça, com capacidade para cerca de 5 dm³ de azoto líquido.

A medição do vácuo primário é garantida por um manómetro *Edwards Active Pirani APG-M* enquanto que o alto vácuo é monitorizado por um manómetro *Edwards Active Inverted Magnetron AIM-S*. Em todas as junções metal-metal existem “o-rings” de neopreno, lubrificados com *Apiezon L*.

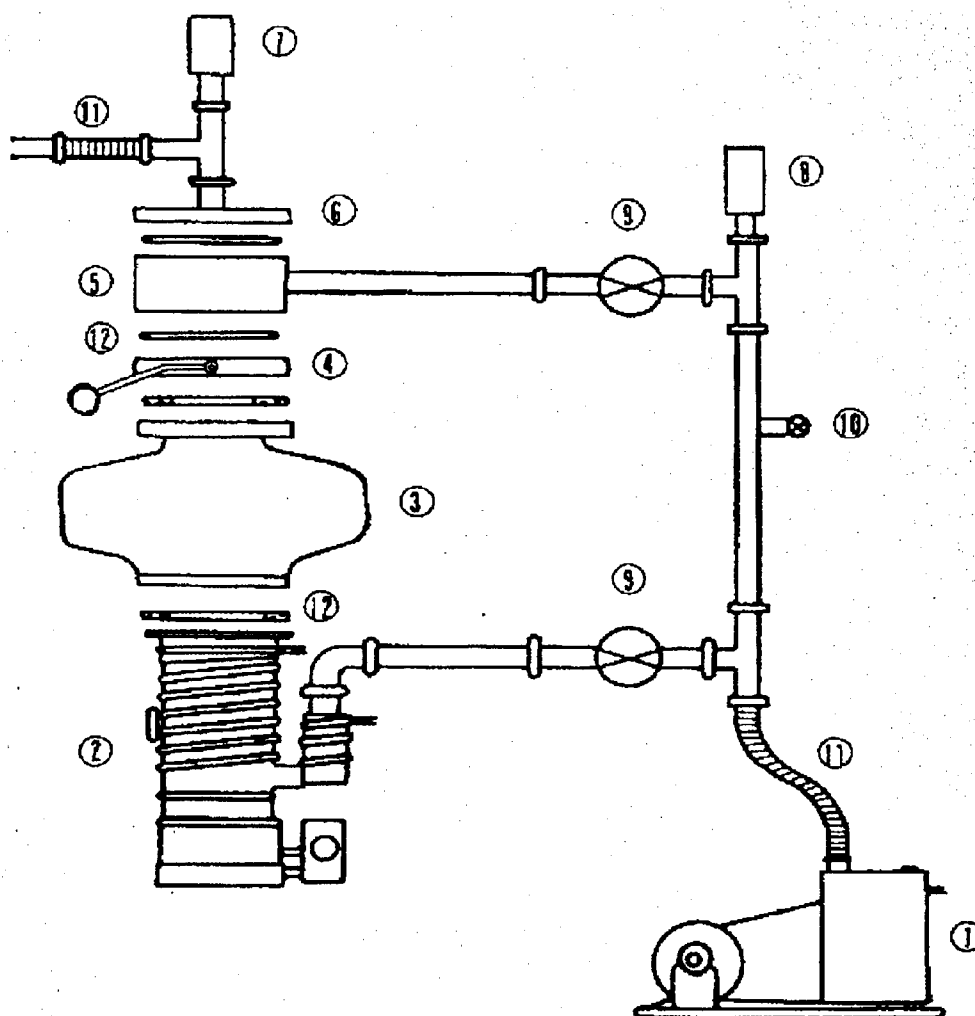


Figura 3.3 – Sistema de bombagem. 1- bomba rotativa; 2- bomba difusora; 3-“trap” para azoto líquido; 4- válvula de borboleta; 5- espaçador; 6- adaptador; 7- manómetro *Magnetron*; 8- manómetro *Pirani*; 9- válvulas; 10- válvula de agulha; 11- tubos metálicos flexíveis; 12- falanges com “o-rings”.

3.3.1.2. Linha de vidro e células de efusão

Na figura 3.4 está representada a linha de vidro, que é constituída por três tubos receptores das células de efusão que se ligam, através de esmerilados “Quick-fit”, a três dedos frios. No fundo de cada tubo receptor existe um bloco de alumínio que encaixa perfeitamente no interior do tubo, onde por sua vez encaixam cada uma das três células de efusão. O bom contacto térmico entre o tubo receptor e o bloco de alumínio é garantido por uma fina camada de silicone *Dow Corning – High Vacuum Grease*.

As células de efusão são de alumínio e enroscam, no topo, a uma tampa de latão banhada a ouro 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, obtidas da *Metal Goodfellow*, foram perfuradas a laser, de forma a obter orifícios circulares perfeitos e de espessura uniforme.

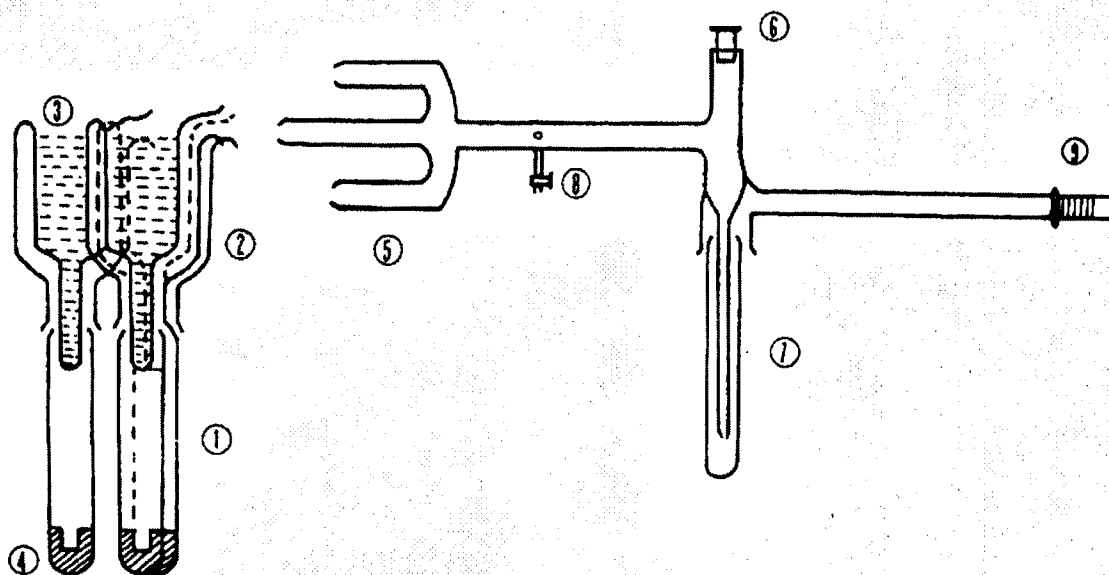


Figura 3.4 – Pormenor da linha de vidro. 1- tubos receptores; 2- dedos frios; 3- azoto líquido; 4- blocos de alumínio; 5- adaptador de vidro; 6- válvula de teflon; 7- “trap” de vidro; 8- válvula de teflon; 9- tubo flexível para ligação ao sistema de bombagem.

3.3.1.3. Banho termostático e medição da temperatura

Para se tentar atingir as condições de temperatura constante e igual nas três células, durante as experiências de efusão, os tubos que contêm as células são imersos num banho termostático. Um agitador metálico com duas hélices, ligado a um motor *Heidolph RZR 2041*, garante uma agitação eficaz do líquido termostático, óleo *Basylone – M100*.

A termostatização do banho é garantida por um controlador *Tronac – PTC41*, com uma precisão de ± 0.01 K. Ligada ao controlador está, imersa no banho, uma resistência de 200 W (100W para temperaturas inferiores a 353 K), que funciona como fonte de calor.

A temperatura do banho termostático é medida através de termómetros de mercúrio calibrados, graduados em 0.01 K para temperaturas inferiores a 378 K, e graduados em 0.1 K para temperaturas superiores. O certificado de calibração dos termómetros foi emitido pela entidade governamental da Alemanha – “Eichant-Wertleim”.

3.3.2. Instalação II

A nova linha de efusão, representada na figura 3.5, pode também ser dividida em três partes, que serão a seguir descritas.

3.3.2.1. Sistema de vácuo

O sistema de bombagem é constituído fundamentalmente por uma bomba rotativa *Edwards – RV12*, que assegura o vácuo primário, e por uma bomba difusora de óleo *Cryo-Cooled Diffstak CR160* da *Edwards*, ligada a uma “trap” com uma capacidade de cerca de 6 dm³ de azoto líquido.

A medição do vácuo primário é feita através de um manómetro *Edwards Active Pirani APG-M* enquanto que o alto vácuo é monitorizado por um manómetro *Edwards Active Inverted Magnetron AIM-S*. Todas as junções metal-metal são do tipo *ISO KF*.

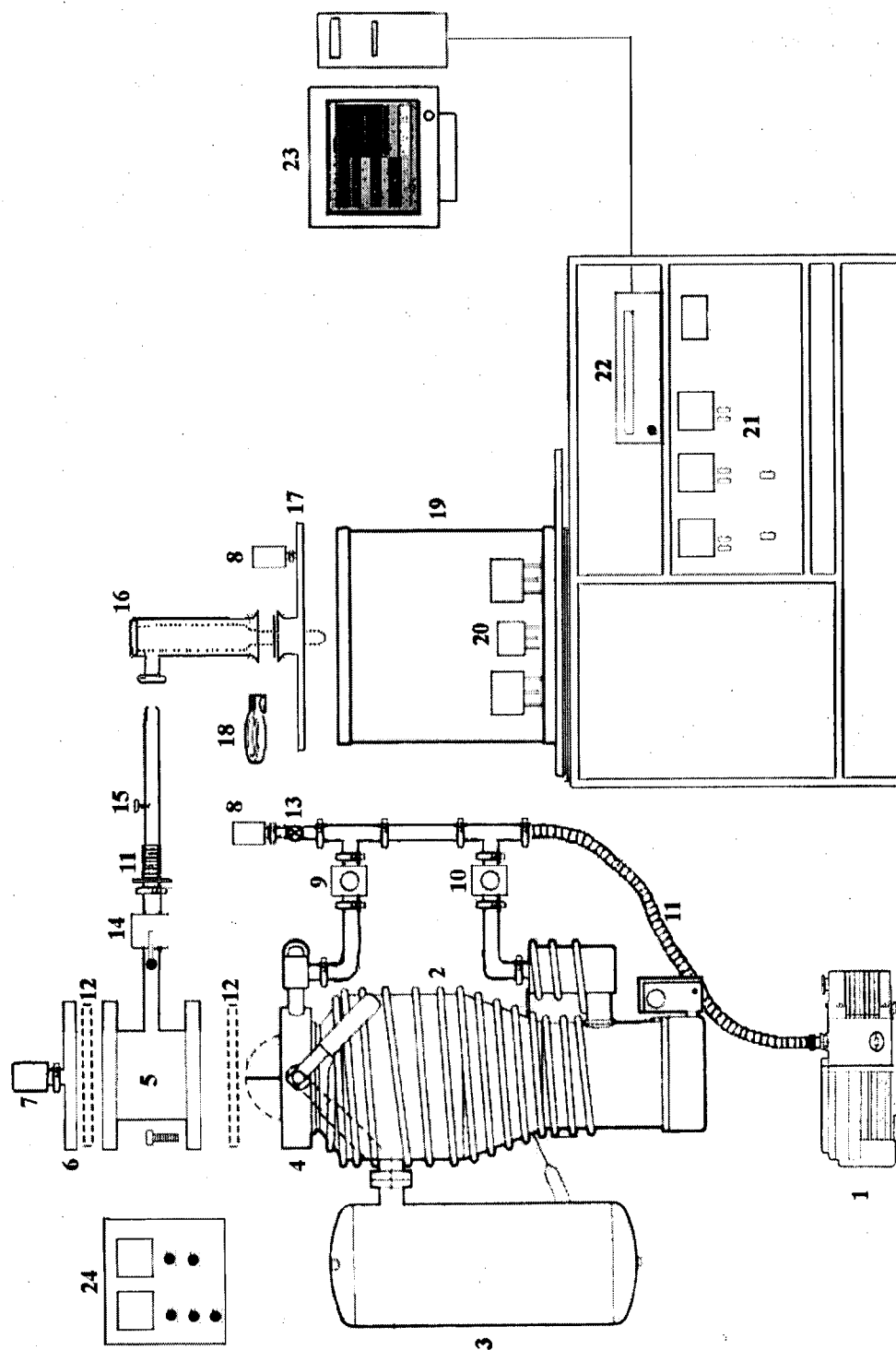


Figura 3.5- Representação esquemática da nova instalação de Knudsen. 1- bomba rotativa; 2- bomba difusora; 3- “trap” para azoto líquido; 4- válvula de borboleta; 5- espaçador; 6- adaptador; 7- *Magnetron*; 8- *Pirani*; 9,10- válvulas *Speedivalve SP25K*; 11- tubo metálico flexível; 12- flanges *ISO KF 160*; 13- válvula de admissão de ar *AV10K*; 14- câmara de diafragma *IPVMS 40*; válvula de teflon *ALS 1*; 16- dedo frio; 17- tampa da câmara de vácuo e “o-ring” de neopreno; 18- abraçadeira; 19- câmara de vácuo; 20- fornos; 21- controladores PID; 22- sistema de aquisição de dados; 23- computador com programa de aquisição de dados; 24- caixa de comandos e indicadores de pressão.

3.3.2.2. Linha de vidro

A linha de vidro é constituída por uma câmara de vácuo ligada ao sistema de bombagem por um dedo frio e por um tubo de vidro, tal como esquematizado na figura 3.5.

A câmara de vácuo é constituída por um tubo cilíndrico de vidro de borossilicatos, com cerca de 35 cm de diâmetro e 40 cm de altura, assente sobre uma base de alumínio, e por uma tampa também de alumínio, tal como se vê na figura 3.6. A junção vidro-alumínio, tanto na tampa como na base, é assegurada por uma borracha untada com *Apiezon L*. Toda a câmara (e o seu conteúdo) é assente em carrilhos de modo a permitir o seu deslize, facilitando a montagem ou desmontagem da linha de vidro.

À câmara de vácuo pode ser ligado um dedo frio, através de uma entrada na tampa da mesma, preso por uma abraçadeira. A junção metal-vidro contém um “o-ring” de neopreno, lubrificado com *Apiezon L*.

O dedo frio, com cerca de 400 cm³ de capacidade, liga-se ao tubo de vidro através de um esmerilado “Quick-fit”, que por sua vez está ligado à bomba difusora por um tubo metálico flexível.



Figura 3.6- Fotografia da câmara de vácuo, contendo no interior os três fornos, que por sua vez contêm as células de efusão.

3.3.2.3. Células de efusão, fornos e medição e controlo da temperatura

O sistema de termostatização, representado na figura 3.5, é baseado em três fornos independentes, construídos em alumínio maciço.

Cada forno contém 3 cavidades onde as células de efusão são inseridas, como esquematizado na figura 3.7. Duas resistências eléctricas *Ari Aerorod BXX* de 115 Ω , ligadas em paralelo, contornam cada forno, encamisadas tal como esquematizado na figura 3.8. A termostatização de cada forno é garantida por um controlador PID *Omron E5CN*, ao qual está ligado um termómetro de platina Pt-100 (T_1). A tensão de alimentação das resistências de aquecimento pode ser comutada de 40 V para 60 V, conforme a temperatura que se pretende controlar.

A temperatura (T_2) das células de efusão é lida por outro termómetro de platina Pt-100 colocado na parte central do forno a um nível próximo do fundo das células, que está ligado a um sistema de aquisição automática de dados *Agilent 34970A*. O registo das temperaturas é efectuado ao longo de toda a experiência e visualizada em tempo real no monitor de um computador, tal como se exemplifica na figura 3.9. A temperatura pode, assim, ser lida com uma resolução de 0.001 K.

Cada forno está assente em três pilares de cerâmica, de modo a minimizar a condução de calor dos fornos para a base da câmara de vácuo, prevenindo perturbações na termostatização das células.

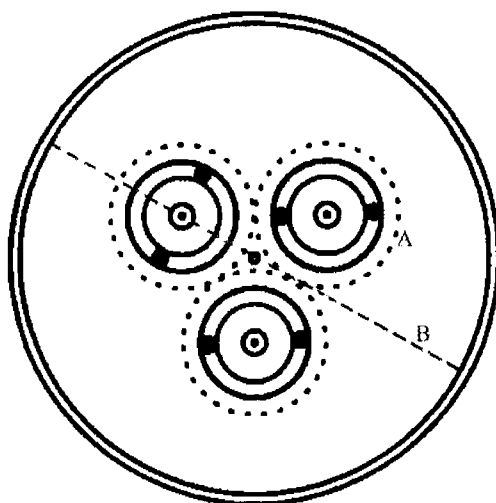


Figura 3.7- Representação de um forno visto de cima. A- célula de efusão inserida na respectiva cavidade; B- plano de corte pelo qual será visualizada a figura 3.8.

3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen

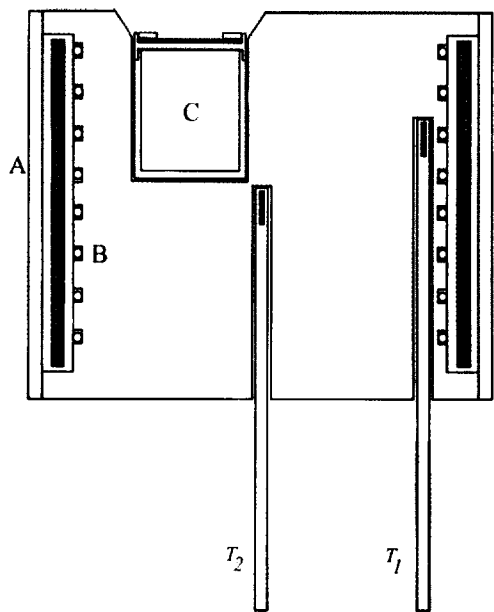


Figura 3.8- Representação esquemática do corte indicado na figura 3.7. A- camisa envolvendo o forno; B- resistência; C- célula de efusão; T_1 e T_2 - termômetros Pt-100.

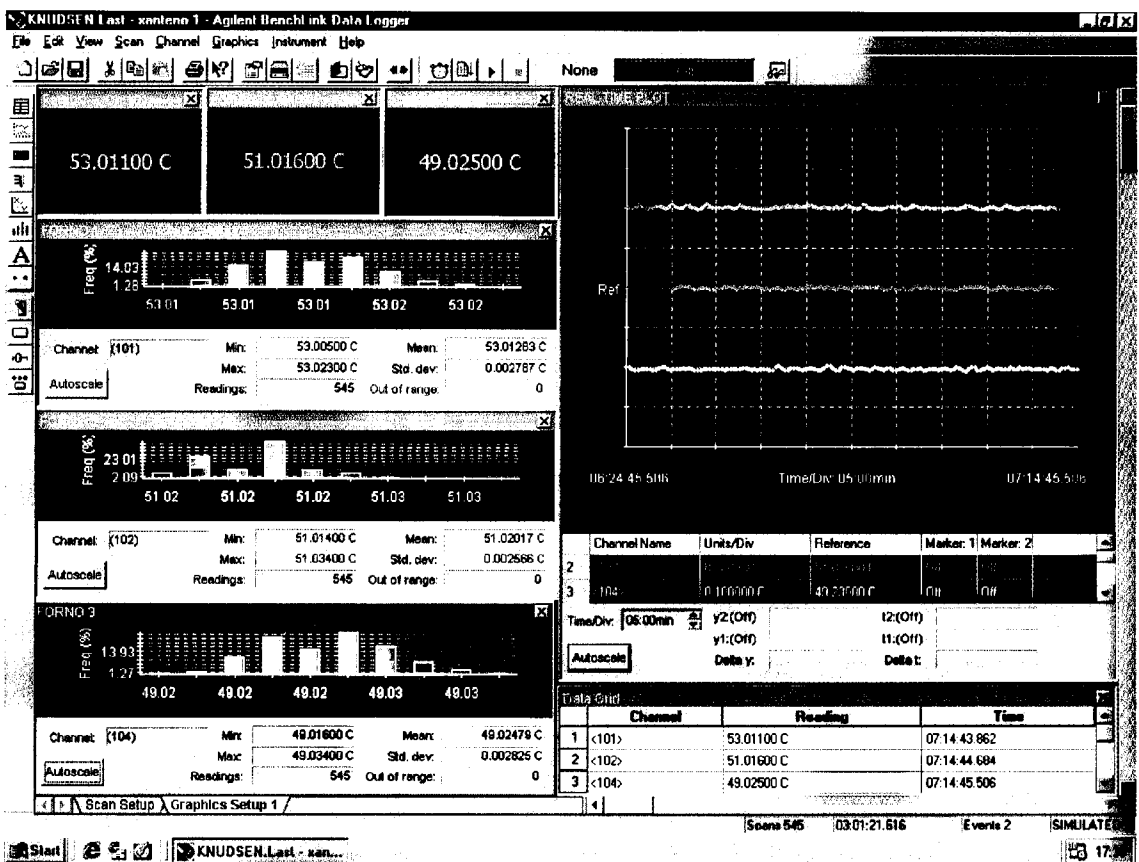


Figura 3.9- Gráficos visualizados no computador para determinada experiência.

Apesar de existirem algumas diferenças entre as duas instalações, foi comprovada a concordância de resultados obtidos entre si.⁽²⁴⁾

3.4. Compostos estudados neste trabalho e compostos com resultados publicados na literatura utilizados para estudos comparativos

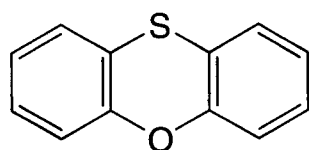
Neste trabalho foram estudados, pelo método de efusão de Knudsen, diferentes grupos de compostos orgânicos com semelhanças estruturais entre si, na tentativa de encontrar relações entre as estruturas moleculares e os parâmetros termodinâmicos ligados à volatilidade dos compostos, dando continuidade aos estudos sobre volatilidades de compostos orgânicos cristalinos que têm vindo a ser efectuados pelo Grupo de Termoquímica do CIQ-UP.

Os compostos estudados neste trabalho são apresentados de seguida, salientando-se os seus nome a negrito.

Ainda que não tenham sido estudados experimentalmente no presente trabalho, apresentam-se também as fórmulas estruturais de outros compostos que serão considerados na discussão dos resultados.

3.4.1. Compostos hetero análogos ao 9,10-diidroantraceno

Este estudo, em particular, vem na sequência de um estudo iniciado anteriormente,⁽²⁴⁾ pelo que aqueles resultados, em conjunto com os deste trabalho, serão discutidos na secção 3.8.

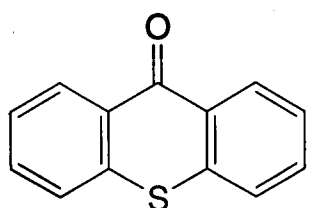


Fenoxatina

Fórmula molecular: $C_{12}H_8OS$

Massa molar: $200.25 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 262-20-4

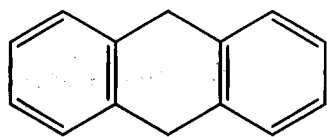


Tioxantona

Fórmula molecular: $C_{13}H_8OS$

Massa molar: $212.27 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 492-22-8

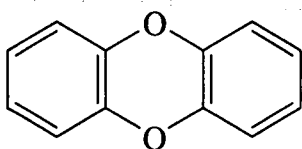


Fórmula molecular: $C_{14}H_{12}$

Massa molar: $180.25 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 613-31-0

9,10-diidroantraceno

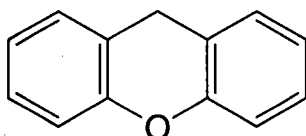


Fórmula molecular: $C_{12}H_8O_2$

Massa molar: $184.14 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 262-12-4

Oxantreno

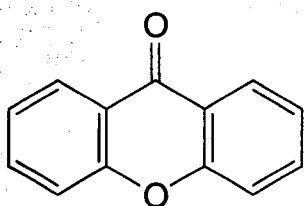


Fórmula molecular: $C_{13}H_{10}O$

Massa molar: $182.22 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 92-83-1

Xanteno

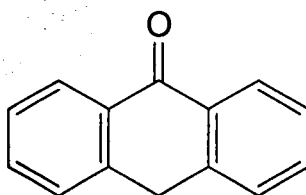


Fórmula molecular: $C_{13}H_8O_2$

Massa molar: $196.20 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 90-47-1

Xantona

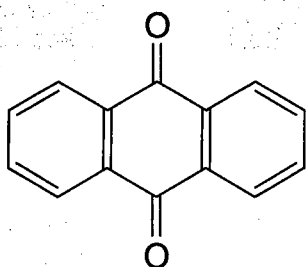


Fórmula: $C_{14}H_{10}O$

Massa molar: $194.23 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 90-44-8

Antrona

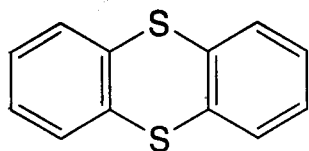


Fórmula molecular: $C_{14}H_8O_2$

Massa molar: $208.21 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 84-65-1

Antraquinona



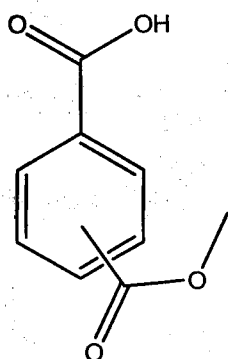
Tiantreno

Fórmula molecular: $C_{12}H_8S_2$

Massa molar: $216.33 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 92-85-3

3.4.2. Derivados do ácido benzóico



Fórmula molecular: $C_9H_8O_4$

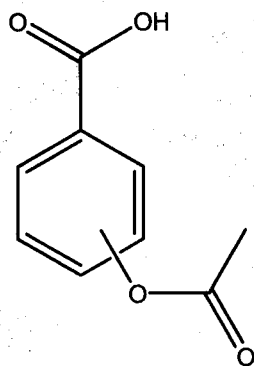
Massa molar: $180.16 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS (*orto*): 4376-18-5

N.º registo CAS (*meta*): 1877-71-0

N.º registo CAS (*para*): 1679-64-7

Ácido metoxycarbonilbenzóico



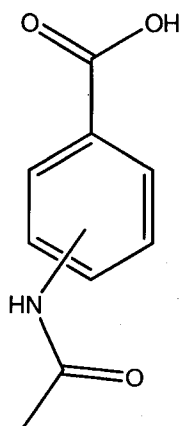
Fórmula molecular: $C_9H_8O_4$

Massa molar: $180.16 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS (*orto*): 50-78-2

N.º registo CAS (*meta*): 6304-89-8

Ácido acetoxibenzóico



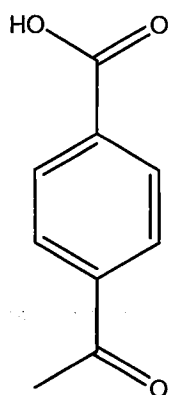
Fórmula molecular: $C_9H_9NO_3$

Massa molar: $179.17 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS (*meta*): 587-48-4

N.º registo CAS (*para*): 556-08-1

Ácido acetamidobenzóico

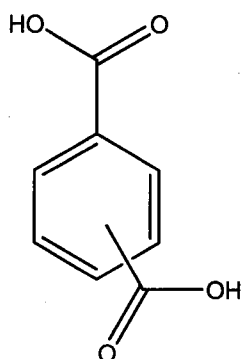


Fórmula molecular: $C_8H_8O_3$

Massa molar: $152.14 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 586-89-0

Ácido acetilbenzóico



Fórmula molecular: $C_8H_6O_4$

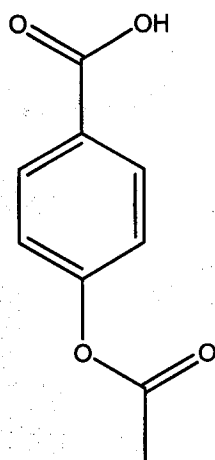
Massa molar: $166.13 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS (*orto* - ácido ftálico): 88-99-3

N.º registo CAS (*meta* - ácido isoftálico): 121-91-5

Ácido carboxibenzóico

3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen

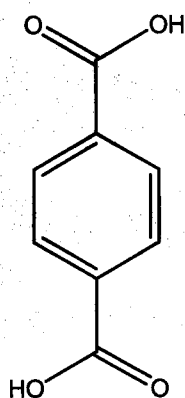


Fórmula molecular: C₉H₈O₄

Massa molar: 180.16 g.mol⁻¹

N.º registo CAS: 2345-34-8

Ácido *p*-acetoxibenzóico



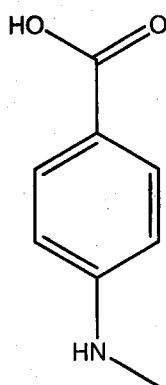
Fórmula molecular: C₈H₆O₄

Massa molar: 166.13 g.mol⁻¹

N.º registo CAS: 100-21-0

Ácido *p*-carboxibenzóico

(ácido tereftálico)

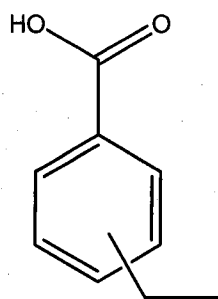


Fórmula molecular: C₈H₉NO₂

Massa molar: 151.16 g.mol⁻¹

N.º registo CAS: 10541-83-0

Ácido *p*-metilaminobenzóico



Ácido etilbenzóico

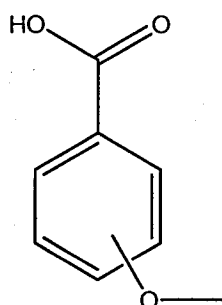
Fórmula molecular: $C_9H_{10}O_2$

Massa molar: $150.18 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS (*orto*): 612-19-1

N.º registo CAS (*meta*): 619-20-5

N.º registo CAS (*para*): 619-64-7



Ácido metoxibenzóico

Fórmula molecular: $C_8H_8O_3$

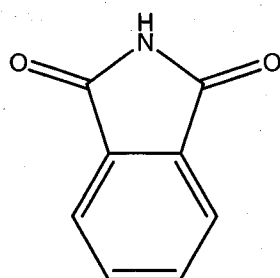
Massa molar: $152.15 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS (*orto*): 579-75-9

N.º registo CAS (*meta*): 586-38-9

N.º registo CAS (*para*): 100-9-4

3.4.3. Ftalimida e derivados da ftalimida

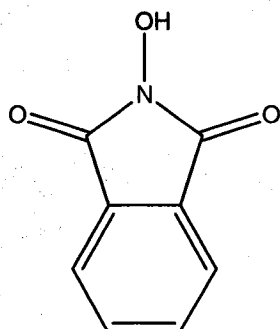


Ftalimida

Fórmula molecular: $C_8H_5NO_2$

Massa molar: $147.13 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 85-41-6

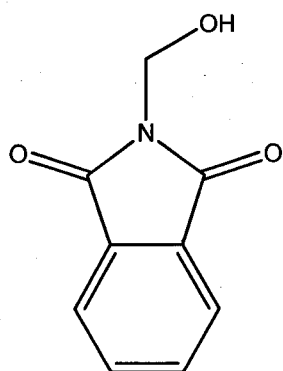


N-hidroxiftalimida

Fórmula molecular: $C_8H_5NO_3$

Massa molar: $163.13 \text{ g.mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 524-38-9

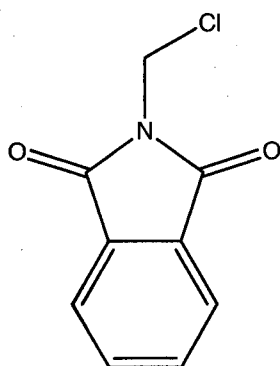


N-hidroximetilftalimida

Fórmula molecular: C₉H₇NO₃

Massa molar: 177.16 g.mol⁻¹

N.º registo CAS: 118-29-6

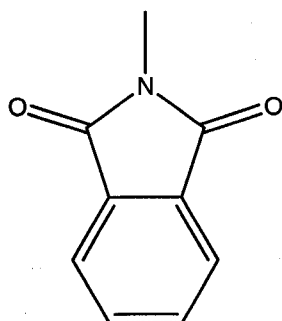


N-clorometilftalimida

Fórmula molecular: C₉H₆NO₂Cl

Massa molar: 195.60 g.mol⁻¹

N.º registo CAS: 17564-64-6



N-metilftalimida

Fórmula molecular: C₉H₇NO₂

Massa molar: 161.15 g.mol⁻¹

N.º registo CAS: 550-44-7

3.5. Purificação dos compostos

Todos os compostos foram obtidos da Aldrich Chemical Co., com a exceção do ácido 3-acetamidobenzóico que foi obtido da Fluka, tendo sido posteriormente purificados por sublimação sob pressão reduzida.

Os compostos foram analisados por calorimetria de varrimento diferencial (d.s.c.). Determinou-se assim a temperatura de fusão, a entalpia de fusão e a fracção molar de impurezas na amostra, x , através de um programa de determinação de pureza baseado numa técnica de fusão fraccionada.⁽²⁵⁾ Os resultados apresentam-se na tabela 3.2.

Tabela 3.1- Grau de pureza dos compostos obtidos da Aldrich Chemical Co.

Composto	Pureza nominal (%)	Lote	Pureza lote (%)	Método
Fenoxatina	97	08328JS	99.1	HPLC
Tioxantona	98	519547-483	98.30	HPLC
Ácido 4-metoxycarbonilbenzóico	97	14709DS-353	101.2	Tit. NaHO
Ácido 3-metoxycarbonilbenzóico	97	03410TB	98.8	GLC
Ácido 2-metoxycarbonilbenzóico	99	04809DB	99.3	GLC
Ácido 3-acetoxibenzóico	98	18413EB	99.1	HPLC
Ácido 2-acetoxibenzóico	99+	06204CB	99.9	Tit. NaHO
Ácido 4-acetamidobenzóico	98	30220		
Ácido 3-acetamidobenzóico	98	374272		
Ácido 4-acetilbenzóico	98	14302JU-456	99.9	HPLC
Ácido ftálico	99.5+	0990DA	99.9	Tit. NaHO
Ácido isoftálico	99	60410		
Ftalimida	98	00084-020	99.90	HPLC
N-hidroxiftalimida	97	14923HS	Consistente	TLC
N-hidroximetilftalimida	97	S13577	99.50	GC
N-clorometilftalimida	97	11223CU	98.3	HPLC

Foi usado um calorímetro *Setaram 141*, tendo sido imposto um varrimento térmico de $3.33 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ entre 298 K e uma temperatura cerca de 15 K superior à temperatura de fusão das amostras, contidas em células de aço inox hermeticamente fechadas. Com a exceção dos compostos cujos termogramas são apresentados nas figuras 3.11, 3.12 e 3.13, não foram evidenciados quaisquer processos físico-químico para além da fusão. Para aqueles três compostos, apesar da inexistência de transições de fase entre 298.15 K e a gama de temperaturas utilizada para a determinação de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen, observa-se o seguinte:

- A N-hidroxiftalimida apresenta decomposição térmica a partir de $T = 470 \text{ K}$;
- A N-clorometilftalimida parece apresentar decomposição acompanhando a fusão;
- A N-hidroximetilftalimida apresenta uma pequena variação na linha de base imediatamente antes da fusão.

Tabela 3.2- Resultados obtidos por d.s.c. para os compostos depois de purificados. x representa a fracção molar de impurezas na amostra.

Composto	$T_{\text{fus}} / \text{K}$		$\Delta_{\text{cr}}^{\text{I}} H_{\text{m}}^{\text{O}}(T_{\text{fus}}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$10^3 \cdot x$
	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	
Fenoxatina	329.58 ± 0.13	$328.8^{(26)}$	19.43 ± 0.23	$20.27^{(26)}$	1.5
Tioxantona	486.58 ± 0.38	$487.88^{(27)}$	28.39 ± 0.11	$35.5^{(27)}$	1.3
Ácido 4-metoxicarbonilbenzóico	492.54 ± 0.04	$493^{(28)}$	37.68 ± 0.24		0.7
Ácido 3-metoxicarbonilbenzóico	466.68 ± 0.08	$468^{(28)}$	36.50 ± 0.14		2.6
Ácido 2-metoxicarbonilbenzóico	357.50 ± 0.15	$357^{(28)}$	21.63 ± 0.48		0.9
Ácido 3-acetoxibenzóico	404.76 ± 0.09	$404^{(28)}$	26.27 ± 0.30		2.1
Ácido 2-acetoxibenzóico	407.38 ± 0.16	$411-413^{(28)}$	33.85 ± 0.07		8.9
Ácido 4-acetamidobenzóico	531.71 ± 0.15	$532-535^{(28)}$	42.36 ± 0.08		0.5
Ácido 3-acetamidobenzóico	522.19 ± 0.15	$520-525^{(28)}$	42.28 ± 0.54		4.0
Ácido 4-acetilbenzóico	481.99 ± 0.13	$481^{(28)}$	32.76 ± 0.14		6.1
Ácido ftálico	466.69 ± 0.06	$483^{(28)}$	46.51 ± 0.01		5.3
Ácido isoftálico	616.21 ± 0.02	$615^{(28)}$	51.74 ± 0.04		0.7
Ftalimida	507.69 ± 0.02	$505-508^{(28)}$	30.53 ± 0.03		0.1
N-hidroximetilftalimida	419.25 ± 0.13	$413-415^{(28)}$	31.99 ± 0.14		3.9

3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen

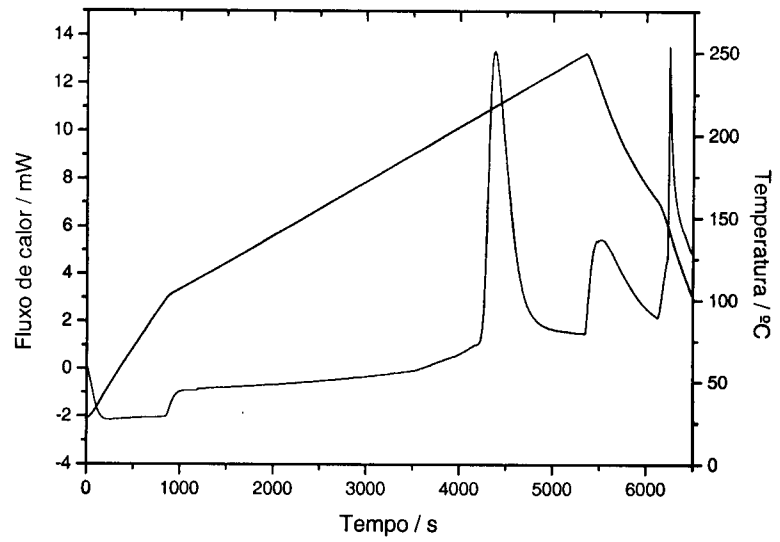


Figura 3.10- Termograma obtido para a N-hidroxiftalimida, evidenciando decomposição térmica a partir de $T = 470$ K.

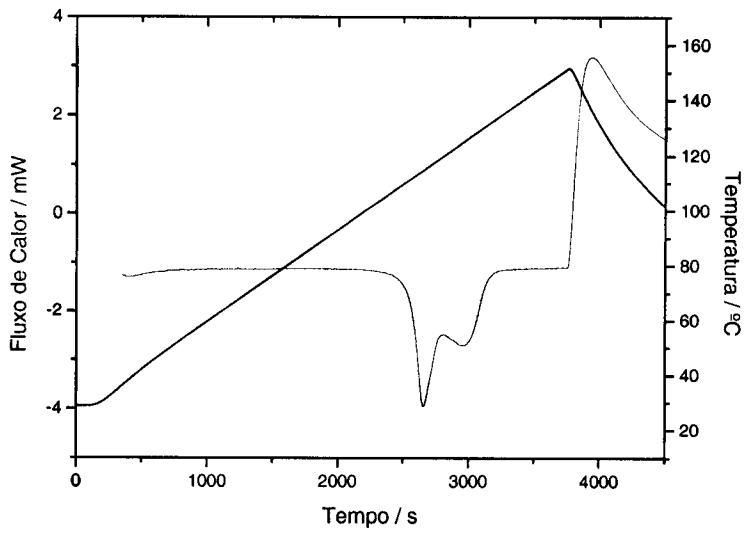


Figura 3.11- Termograma obtido para a N-clorometilftalimida.

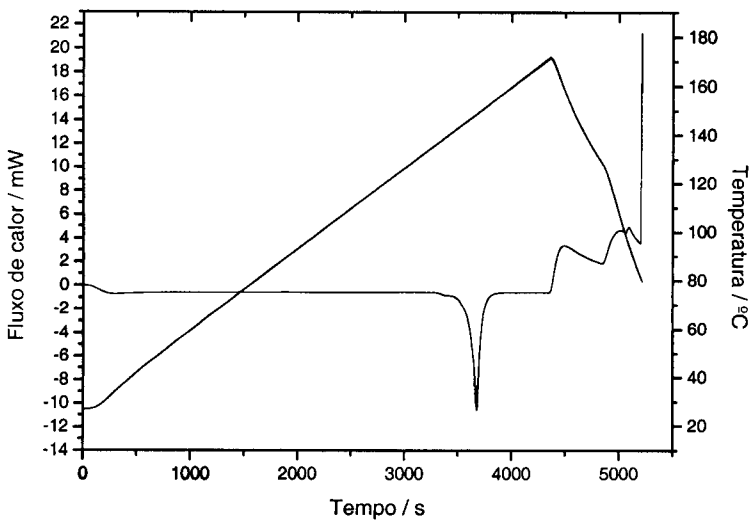


Figura 3.12- Termograma obtido para a N-hidroximetilftalimida.

3.6. Resultados experimentais

3.6.1. Introdução

Todos os compostos foram estudados numa gama de pressões compreendida entre 0.1 Pa e 1 Pa. Para todos os compostos foi efectuado um ensaio prévio, que não conduz geralmente a bons resultados, cujo objectivo é o de provocar a efusão de partículas alojadas nas paredes interiores da célula e compactar melhor as amostras, em consequência da desgasificação a que são sujeitas.

As pressões de vapor foram calculadas a partir da equação 3.4. As entalpias molares de sublimação foram obtidas com base em representações gráficas de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, ($p^0 = 1$ Pa) que segundo a equação de Clausius-Clapeyron (equação 2.11) originam rectas cujo declive é igual a $-(\Delta_{cr}^s H_m/R)$. O valor da entalpia molar de sublimação calculado refere-se à temperatura média, $\langle T \rangle$, do intervalo experimental de temperaturas.

Nos casos em que se verificou que a pressão de vapor medida à temperatura média diminuía sistematicamente com o aumento da área do orifício, foi calculada a pressão de equilíbrio, p_{eq} , para cada temperatura a partir da representação de $p = f(pA_0w_0)$, de acordo com a equação desenvolvida por Whitman⁽¹²⁾ e Motzfeldt⁽¹³⁾ (equação 3.14). Para anular a influência dos erros fortuitos no cálculo de p_{eq} , os valores de p utilizados naquela representação gráfica foram calculados, para cada temperatura experimental, a partir das equações de Clausius-Clapeyron definidas para os resultados relativos a cada uma das três séries de orifícios de efusão. Note-se que o declive da representação gráfica $\ln p_{eq} = f(1/T)$ conduz a um valor de entalpia de sublimação idêntico ao valor obtido extrapolando linearmente para área zero a variação da entalpia de sublimação com a área (A_0w_0) dos orifícios de efusão.

Nas tabelas 3.3 e 3.4 descrevem-se as características dos orifícios de efusão, em lâminas de platina com 0.0125 mm de espessura, usados na instalação I e II, respectivamente.

3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen

Tabela 3.3- Áreas e factores de Clausing dos orifícios de efusão utilizados na instalação I. As letras p, m, g simbolizam, respectivamente, os orifícios pequenos, médios e grandes.

Tamanho	nº Orifício	A_o / mm^2	w_o	$A_o w_o / \text{mm}^2$
p	1	0.5027	0.9884	0.4969
	2	0.6627	0.9899	0.6560
m	3	0.7854	0.9907	0.7781
	4	0.9958	0.9917	0.9876
g	5	1.131	0.9922	1.122

Tabela 3.4- Áreas e factores de Clausing dos orifícios de efusão utilizados na instalação II. As letras p, m, g simbolizam, respectivamente, os orifícios pequenos, médios e grandes.

Tamanho	nº Orifício	A_o / mm^2	w_o	$A_o w_o / \text{mm}^2$
p	1	0.5024	0.9884	0.4966
	2	0.4994	0.9884	0.4936
	3	0.4966	0.9883	0.4909
m	4	0.7735	0.9906	0.7663
	5	0.7832	0.9907	0.7759
	6	0.7729	0.9906	0.7656
g	7	1.116	0.9922	1.107
	8	1.125	0.9922	1.117
	9	1.150	0.9923	1.141

Os resultados experimentais obtidos no estudo de cada composto são apresentados de seguida, numa primeira tabela. Os índices associados às massas e pressões referem-se ao tamanho do orifício de efusão a que correspondem.

É também apresentada a representação gráfica de $\ln p/p^0 = f(1/T)$, bem como uma segunda tabela onde constam os parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$, os valores de $\langle T \rangle$, os valores de $\Delta_{cr}^g H_m^0(\langle T \rangle) = b \cdot R$ ($R = 8.314472 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) e os valores de $\Delta_{cr}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$ calculados através da equação 2.8.

3.6.2. Compostos hetero análogos ao 9,10-diidroantraceno

Fenoxatina

Tabela 3.5- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para a fenoxatina. Instalação I; orifícios 2, 3 e 4.

T / K	t / s	m / mg			p / Pa		
		m_p	m_m	m_g	p_p	p_m	p_g
308.14	20861	7.57	8.84	11.07	0.157	0.154	0.152
310.12	16345	7.42	8.55	10.86	0.197	0.191	0.191
312.15	16557	9.60	11.15	14.03	0.252	0.247	0.245
314.16	16551	11.87	13.86	17.47	0.313	0.308	0.306
316.14	12865	11.49	13.48	16.83	0.390	0.387	0.380
318.15	11632	13.09	15.46	19.45	0.494	0.492	0.488
320.17	8941	12.86	15.03	18.79	0.634	0.624	0.615
321.88	10149	17.42	20.36	25.57	0.758	0.743	0.739
324.14	9120	20.06	23.41	29.55	0.975	0.959	0.954

Fenoxatina

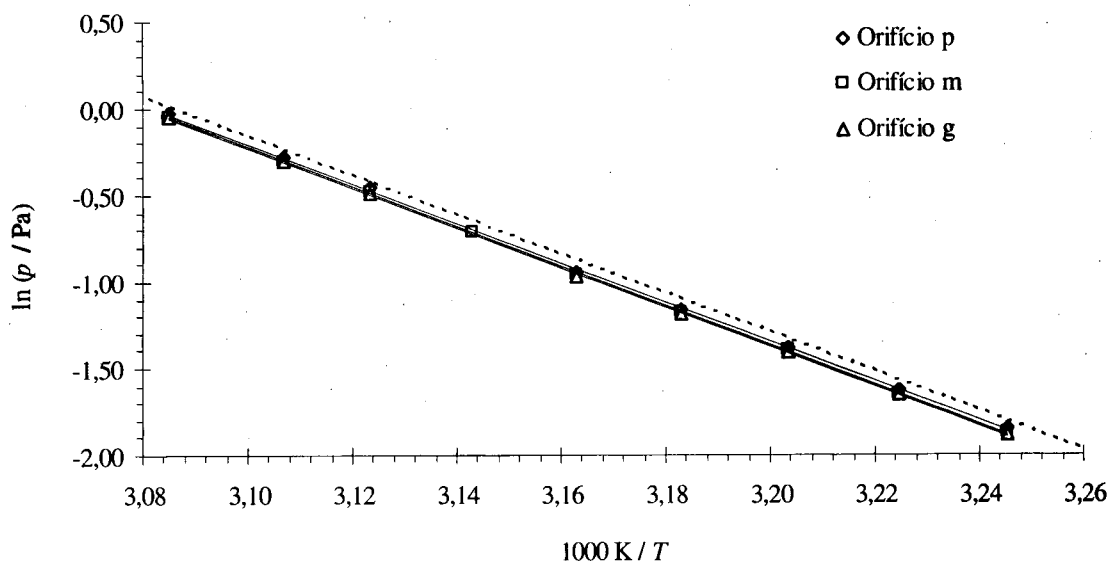


Figura 3.13- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1 Pa$, para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo da fenoxatina. A recta apresentada a tracejado diz respeito à pressão extrapolada para um orifício ideal, de área zero.

3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen

Tabela 3.6- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para a fenoxatina e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	$\langle T \rangle$	$p(\langle T \rangle)$	$\Delta_{cr}^g H_m^0(\langle T \rangle)$	$\Delta_{cr}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$
				K	Pa	kJ·mol ⁻¹	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
p	35.21 ± 0.23	11423 ± 73	-0.9999		0.397	95.0 ± 0.6	
m	35.37 ± 0.19	11479 ± 60	-0.9999		0.391	95.4 ± 0.5	
g	35.36 ± 0.18	11479 ± 58	-0.9999		0.387	95.4 ± 0.5	
média	35.31 ± 0.12	11460 ± 37	-0.9997	316.14	0.393	95.3 ± 0.3	301 ± 1
área zero	34.97 ± 0.12	11332 ± 37		316.14	0.417	94.2 ± 0.3	298 ± 1

Tioxantona

Tabela 3.7- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para a tioxantona. Instalação II.

<i>T</i> / K	<i>t</i> / s	Orifícios	<i>m</i> / mg			<i>p</i> / Pa		
			<i>m_p</i>	<i>m_m</i>	<i>m_g</i>	<i>p_p</i>	<i>p_m</i>	<i>p_g</i>
369.12	22503	1,4,7	6.94	10.64	14.68	0.187	0.186	0.178
371.20	22503	2,5,8	8.51	13.08	18.42	0.232	0.226	0.222
373.26	22503	3,6,9	10.36	15.56	22.85	0.284	0.274	0.270
375.12	16775	1,4,7	8.79	14.17	19.54	0.321	0.335	0.320
377.11	12384	1,4,7	8.33	12.60	17.23	0.413	0.405	0.383
379.20	12384	2,5,8	9.93	15.56	21.75	0.496	0.495	0.480
381.27	12384	3,6,9	12.13	18.34	26.69	0.611	0.592	0.579
383.12	9156	1,4,7	10.52	16.01	21.94	0.711	0.701	0.664
385.27	9156	3,6,9	12.59	18.67	27.47	0.863	0.820	0.810
387.20	9156	2,5,8	14.91	23.03	31.85	1.018	1.001	0.962

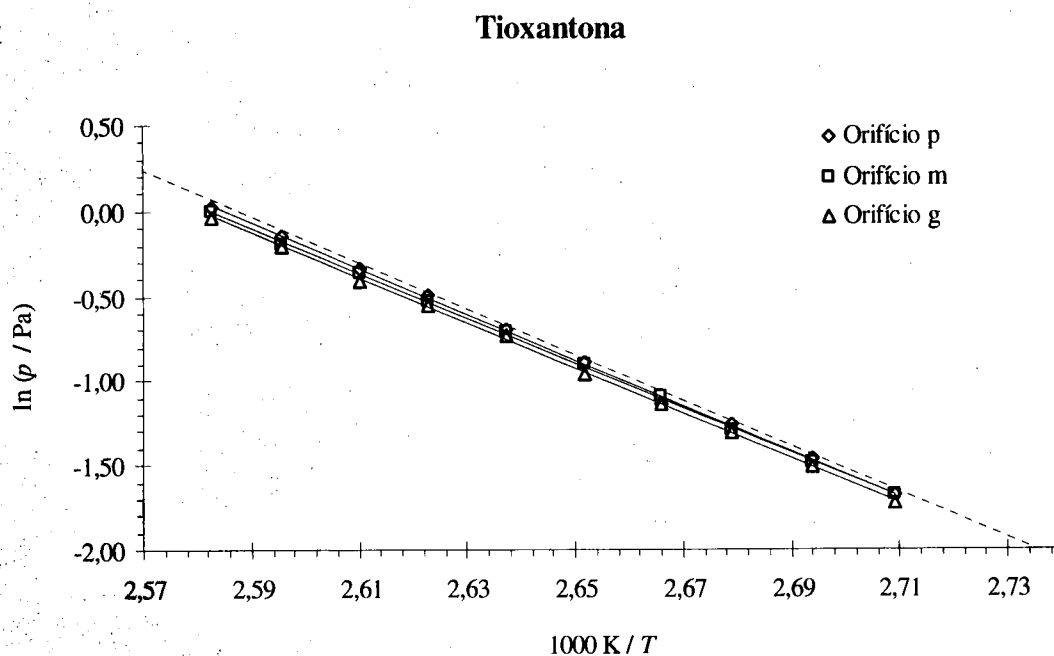


Figura 3.14- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão no estudo da tioxantona. A recta apresentada a tracejado diz respeito à pressão extrapolada para um orifício ideal, de área zero.

Tabela 3.8- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para a tioxantona e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	a	b	r	$\langle T \rangle$ K	$p(\langle T \rangle)$ Pa	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(\langle T \rangle)$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
p	34.78 ± 0.41	13457 ± 155	-0.9995		0.447	111.9 ± 1.3	
m	34.32 ± 0.31	13289 ± 118	-0.9997		0.440	110.5 ± 0.9	
g	34.33 ± 0.29	13303 ± 108	-0.9997		0.428	110.6 ± 0.9	
média	34.48 ± 0.20	13350 ± 74	-0.9989	378.16	0.438	111.0 ± 0.6	294 ± 2
área zero	35.06 ± 0.20	13549 ± 74		378.16	0.464	112.7 ± 0.6	298 ± 2

3.6.3. Derivados do ácido benzóico

Ácido 4-metoxycarbonilbenzóico

Tabela 3.9- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 4-metoxycarbonilbenzóico. Instalação I; orifícios 2, 3 e 4.

<i>T</i> / K	<i>t</i> / s	<i>m</i> / mg			<i>p</i> / Pa		
		<i>m_p</i>	<i>m_m</i>	<i>m_g</i>	<i>p_p</i>	<i>p_m</i>	<i>p_g</i>
363.16	24670		8.23	10.48		0.139	0.140
365.15	23659	8.05	9.67	11.99	0.169	0.171	0.167
367.19	22438	9.57	11.18	14.17	0.212	0.209	0.209
370.18	18318	10.80	12.44	15.88	0.294	0.286	0.289
372.17	16166	11.65	13.89	17.19	0.361	0.363	0.354
374.20	14681	13.21	15.41	19.31	0.452	0.449	0.439
377.37	11826	14.78	17.28	21.88	0.630	0.621	0.620
379.26	10158	15.43	17.72	22.36	0.768	0.743	0.739
381.51	10143	18.81	22.10	27.90	0.940	0.931	0.926

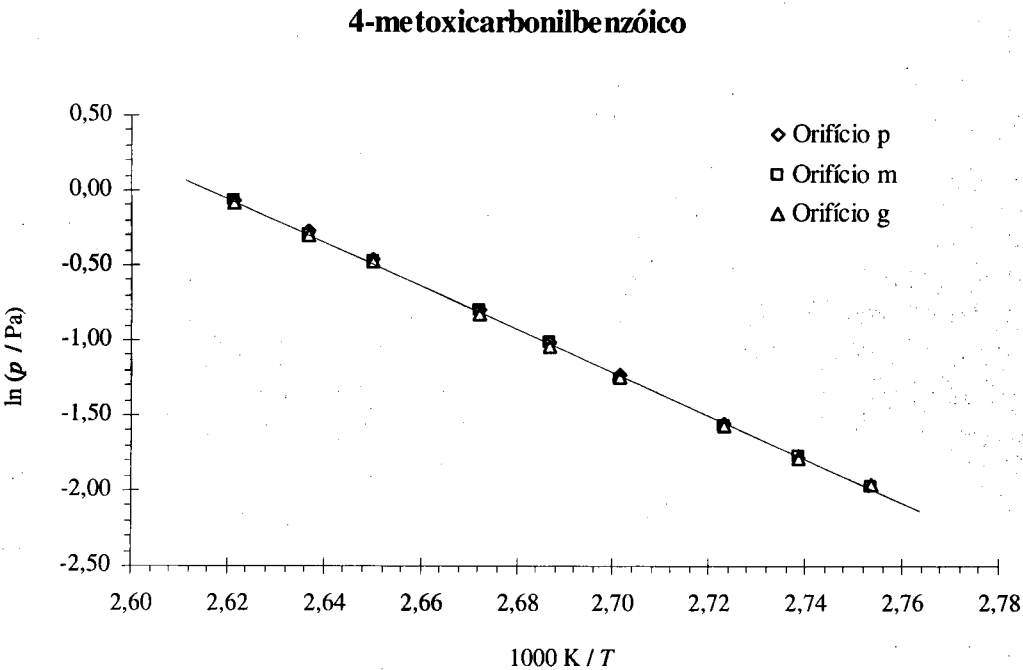


Figura 3.15- Representação gráfica de $\ln (p/p^0) = f (1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 4-metoxycarbonilbenzóico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen

Tabela 3.10- Parâmetros da equação $\ln (p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-metoxycarbonilbenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	$\langle T \rangle$	$p(\langle T \rangle)$	$\Delta_{cr}^g H_m^0(\langle T \rangle)$	$\Delta_{cr}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$
				K	Pa	kJ·mol ⁻¹	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
p	38.53 ± 0.22	14718 ± 82	-0.9999		0.368	122.4 ± 0.7	
m	37.88 ± 0.26	14479 ± 98	-0.9998		0.365	120.4 ± 0.8	
g	37.81 ± 0.29	14454 ± 107	-0.9998		0.364	120.2 ± 0.9	
global	38.07 ± 0.17	14550 ± 56	-0.9998	372.34	0.365	120.9 ± 0.5	325 ± 1

Ácido 3-metoxycarbonilbenzóico

Tabela 3.11- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 3-metoxycarbonilbenzóico. Instalação II.

<i>T</i> / K	<i>t</i> / s	Orifícios	<i>m</i> / mg			<i>p</i> / Pa		
			<i>m_p</i>	<i>m_m</i>	<i>m_g</i>	<i>p_p</i>	<i>p_m</i>	<i>p_g</i>
359.26	17457	3,6,9	3.56	5.61	8.29	0.134	0.136	0.134
361.24	17457	2,5,8	4.57	7.06	10.17	0.172	0.169	0.169
363.28	25802	3,6,9	8.22	12.75	18.27	0.211	0.210	0.202
365.26	25802	2,5,8	10.33	15.77	22.27	0.264	0.256	0.252
367.13	25802	1,4,7	12.29	18.84		0.313	0.311	
369.28	14549	3,6,9	8.66	13.57	19.39	0.397	0.399	0.382
371.24	14549	2,5,8	10.93	16.77	23.48	0.499	0.487	0.474
373.12	14549	1,4,7	12.91	19.87	27.87	0.588	0.586	0.569
375.27	11212	3,6,9	12.89	19.75	28.74	0.773	0.759	0.741
377.24	11212	2,5,8	15.94	24.41	34.71	0.953	0.928	0.917
379.12	11212	1,4,7	18.84	28.78		1.122	1.111	

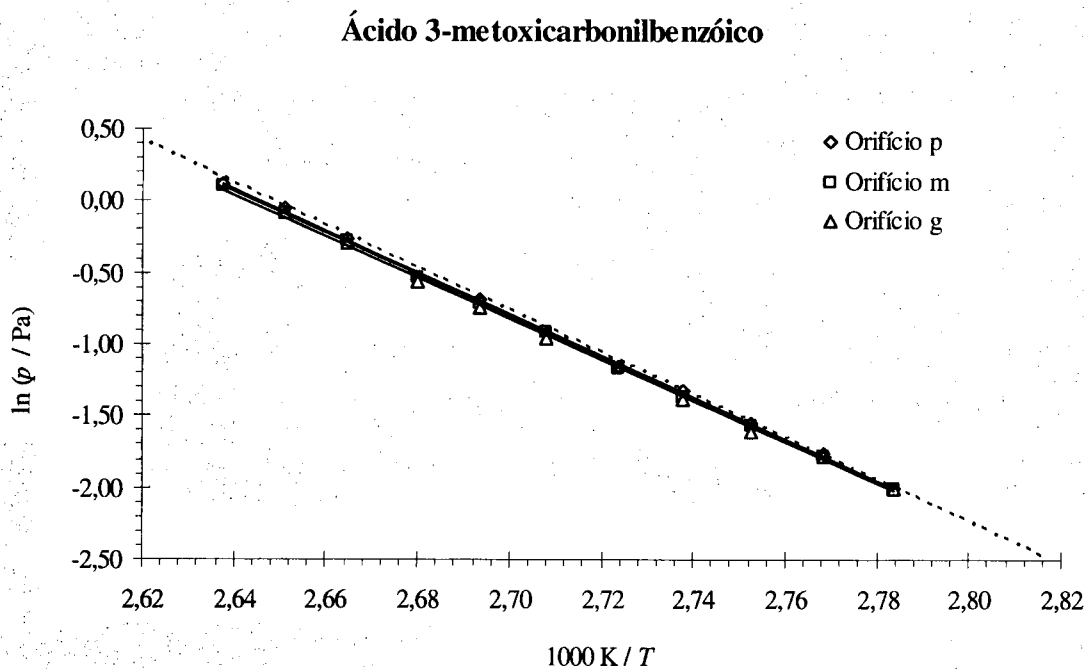


Figura 3.16- Representação gráfica de $\ln (p/p^0) = f (1/T)$, onde $p^0 = 1 \text{ Pa}$, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 3-metoxicarbonilbenzóico. A recta apresentada a tracejado diz respeito à pressão extrapolada para um orifício ideal, de área zero.

Tabela 3.12- Parâmetros da equação $\ln (p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 3-metoxicarbonilbenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i><T></i> K	<i>p(<T>)</i> Pa	$\Delta_{cr}^g H_m^0 (<T>)$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g S_m (<T>, p(<T>))$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
p	38.58 ± 0.35	14582 ± 127	-0.9997		0.400	121.2 ± 1.1	
m	38.33 ± 0.25	14495 ± 93	-0.9998		0.394	120.5 ± 0.8	
g	38.00 ± 0.50	14380 ± 183	-0.9994		0.387	119.6 ± 1.5	
média	38.30 ± 0.22	14486 ± 80	-0.9995	369.19	0.392	120.4 ± 0.7	324 ± 2
área zero	39.06 ± 0.22	14749 ± 80		369.19	0.411	122.6 ± 0.7	332 ± 2

Ácido 2-metoxycarbonilbenzóico**Tabela 3.13-** Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 2-metoxycarbonilbenzóico. Instalação II.

T / K	t / s	Orifícios	m / mg			p / Pa		
			m_p	m_m	m_g	p_p	p_m	p_g
335.28	20742	3,6,9	3.66	5.99	8.74	0.112	0.118	0.115
337.25	20742	2,5,8	5.03	7.62	11.05	0.154	0.148	0.149
339.20*	<i>a</i>	<i>b</i>	4.58	7.15	10.72	0.184	0.187	0.190
341.24	11115	2,5,8	4.24	6.55	9.60	0.243	0.239	0.243
343.11	11115	1,4,7	5.22	8.27	11.74	0.298	0.306	0.301
345.27	14300	3,6,9	8.61	13.36	20.00	0.388	0.386	0.388
347.24	14300	2,5,8	10.47	16.78	23.57	0.471	0.480	0.468
349.12	14300	1,4,7	12.93	19.80	29.52	0.579	0.575	0.593
351.06	9013	1,4,7	10.42	15.87	23.49	0.743	0.733	0.751
353.23	9013	2,5,8	13.64	21.06	29.81	0.981	0.964	0.948
355.28	9013	3,6,9	16.99	26.71	39.77	1.233	1.242	1.242

*- temperatura média de duas experiências; *a*- tempo: 20742 s e 11115 s; *b*- orifícios: 1,4,7 e 3,6,9

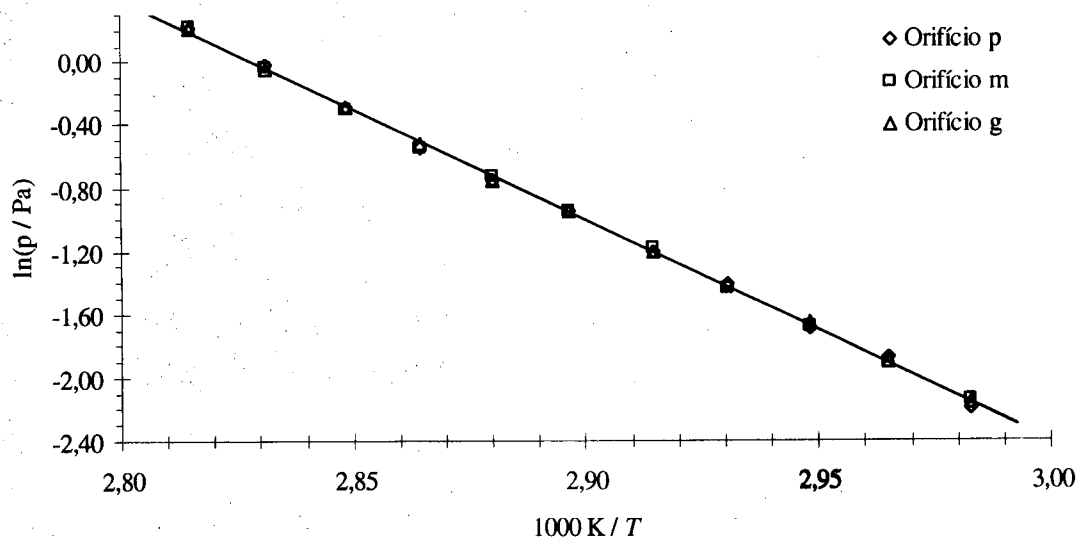
Ác. 2-metoxycarbonilbenzóico

Figura 3.17- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1 Pa$, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 2-metoxycarbonilbenzóico. A recta apresentada diz respeito ao tratamento global dos resultados.

3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen

Tabela 3.14- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 2-metoxycarbonilbenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	$\langle T \rangle$ K	$p(\langle T \rangle)$ Pa	$\Delta_{cr}^g H_m^0(\langle T \rangle)$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
p	39.65 ± 0.46	14018 ± 158	-0.9994		0.387	116.6 ± 1.3	
m	39.29 ± 0.37	13894 ± 128	-0.9996		0.387	115.5 ± 1.1	
g	39.36 ± 0.31	13918 ± 107	-0.9997		0.387	115.7 ± 0.9	
global	39.43 ± 0.21	13943 ± 72	-0.9996	345.28	0.387	115.9 ± 0.6	336 ± 2

Ácido 3-acetoxibenzóico

Tabela 3.15- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 3-acetoxibenzóico. Instalação I; orifícios 1, 3 e 5.

<i>T</i> / K	<i>t</i> / s	<i>m</i> / mg			<i>p</i> / Pa		
		<i>m_p</i>	<i>m_m</i>	<i>m_g</i>	<i>p_p</i>	<i>p_m</i>	<i>p_g</i>
344.16	22908	4.65	6.92	10.10	0.129	0.123	0.124
346.15	22924	5.84	8.86	12.82	0.162	0.157	0.158
348.20	21052	6.73	10.14	14.73	0.204	0.197	0.198
350.13	17793	7.11	10.88	15.60	0.256	0.250	0.249
353.17	14932	8.55	12.85	18.65	0.369	0.354	0.356
356.21	10801	8.48	12.94	18.78	0.508	0.495	0.498
358.16	10135	10.14	15.39	22.19	0.649	0.629	0.629
360.17	8990		17.53	25.22		0.810	0.808
362.16	7374	11.32	17.07	24.60	1.000	0.964	0.964

Ácido 3-acetoxibenzóico

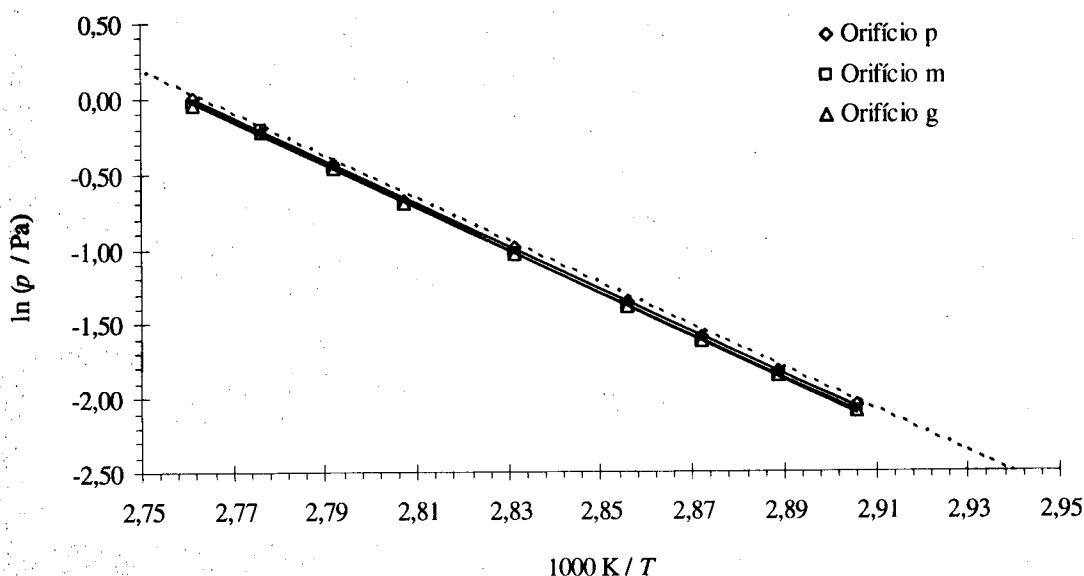


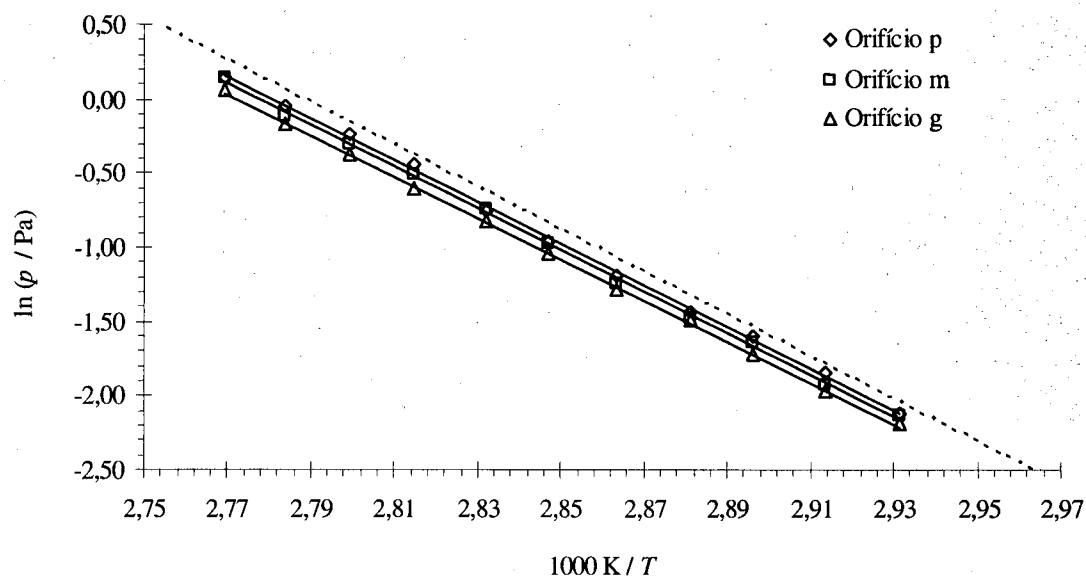
Figura 3.18- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 3-acetoxibenzóico. A recta apresentada a tracejado diz respeito à pressão extrapolada para um orifício ideal, de área zero.

Tabela 3.16- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 3-acetoxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	a	b	r	$\langle T \rangle$ K	$p(\langle T \rangle)$ Pa	$\Delta_{cr}^g H_m^0(\langle T \rangle)$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
p	39.29 ± 0.24	14231 ± 85	-0.9999		0.366	118.3 ± 0.7	
m	39.70 ± 0.30	14384 ± 107	-0.9998		0.357	119.6 ± 0.9	
g	39.56 ± 0.28	14335 ± 98	-0.9998		0.357	119.2 ± 0.8	
média	39.52 ± 0.16	14317 ± 56	-0.9997	353.16	0.361	118.9 ± 0.5	337 ± 2
área zero	39.28 ± 0.16	14215 ± 56		353.16	0.379	118.2 ± 0.5	335 ± 1

Ácido 2-acetoxibenzóico**Tabela 3.17-** Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 2-acetoxibenzóico. Instalação II.

T / K	t / s	Orifícios	m / mg			p / Pa		
			m_p	m_m	m_g	p_p	p_m	p_g
341.11	26070	1,4,7	4.92	7.53	10.28	0.120	0.119	0.112
343.24	26070	2,5,8	6.44	9.37	12.88	0.158	0.146	0.140
345.28	26070	3,6,9	8.19	12.20	16.71	0.202	0.193	0.178
347.10	17519	1,4,7	6.51	9.70	13.70	0.237	0.229	0.224
349.24	17519	2,5,8	8.26	12.34	17.07	0.304	0.289	0.278
351.27	17519	3,6,9	10.39	15.85	22.18	0.386	0.377	0.354
353.10	9571	1,4,7	6.97	10.91	14.53	0.469	0.476	0.439
355.28	9571	3,6,9	9.37	13.64	18.69	0.640	0.597	0.549
357.27	10597	3,6,9	12.81	18.70	25.91	0.793	0.742	0.690
359.22	10597	2,5,8	15.59	22.59	30.98	0.962	0.887	0.845
361.11	10597	1,4,7	18.87	29.14	38.67	1.160	1.161	1.067

Ácido 2-acetoxibenzóico**Figura 3.19-** Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1 Pa$, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 2-acetoxibenzóico. A recta apresentada a tracejado diz respeito à pressão extrapolada para um orifício ideal, de área zero.

3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen

Tabela 3.18- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 2-acetoxibenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	$\langle T \rangle$	$p(\langle T \rangle)$	$\Delta_{cr}^g H_m^0(\langle T \rangle)$	$\Delta_{cr}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$
				K	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
p	39.09 ± 0.44	14058 ± 154	-0.9995		0.387	116.9 ± 1.3	
m	38.98 ± 0.44	14033 ± 154	-0.9995		0.372	116.7 ± 1.3	
g	38.47 ± 0.24	13876 ± 84	-0.9998		0.350	115.4 ± 0.7	
média	38.85 ± 0.22	13989 ± 78	-0.9979	351.11	0.371	116.3 ± 0.6	331 ± 2
área zero	39.73 ± 0.22	14250 ± 78		351.11	0.425	118.5 ± 0.6	337 ± 2

Ácido 4-acetamidobenzóico

Tabela 3.19- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 4-acetamidobenzóico. Instalação II.

<i>T</i> / K	<i>t</i> / s	Orifícios	<i>m</i> / mg			<i>p</i> / Pa		
			<i>m_p</i>	<i>m_m</i>	<i>m_g</i>	<i>p_p</i>	<i>p_m</i>	<i>p_g</i>
423.10	24517	1,4,7	5.81	8.87	12.78	0.168	0.166	0.165
425.22	24517	2,5,8	7.35	11.11	15.20	0.214	0.206	0.196
427.27	24517	3,6,9	8.76	13.30	19.03	0.257	0.250	0.240
429.10	18078	1,4,7	7.68	11.30	16.30	0.303	0.289	0.288
431.22	18078	2,5,8	9.45	13.99	19.44	0.376	0.354	0.341
433.28	18078	3,6,9	11.07	16.96	24.06	0.443	0.436	0.415
435.28	11936	3,6,9	8.96	13.76	19.86	0.545	0.536	0.520
437.23	11936	2,5,8	10.93	16.46	23.07	0.662	0.635	0.618
439.17	11936	1,4,7	12.71	19.33	27.47	0.767	0.756	0.744
441.29	9169	3,6,9	11.45	17.37	24.21	0.913	0.888	0.830
443.12	9169	1,4,7	13.41	20.09	28.63	1.059	1.028	1.014

Ácido 4-acetamidobenzóico

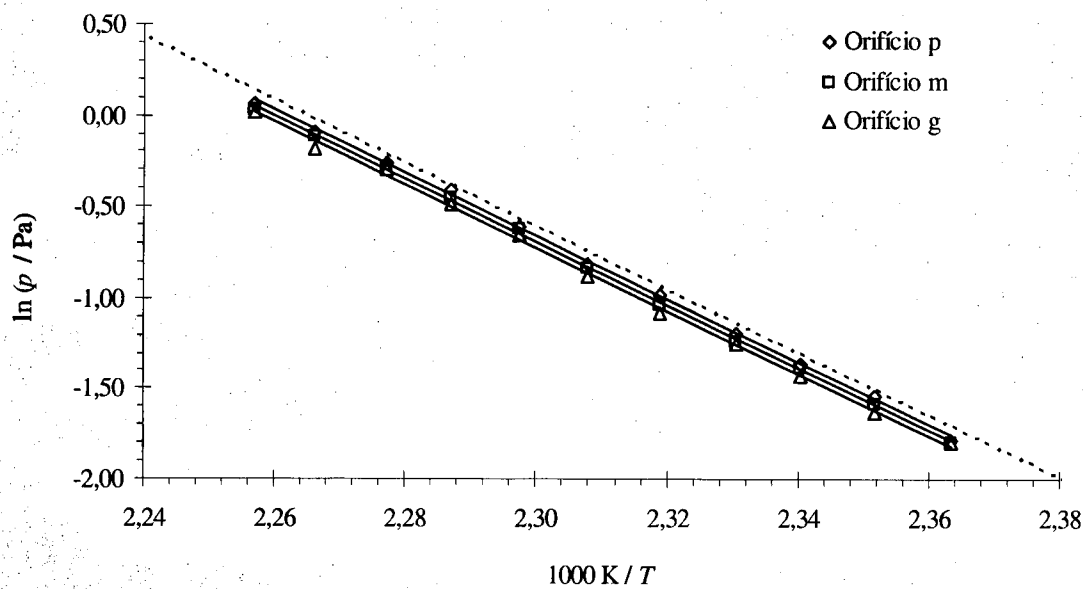


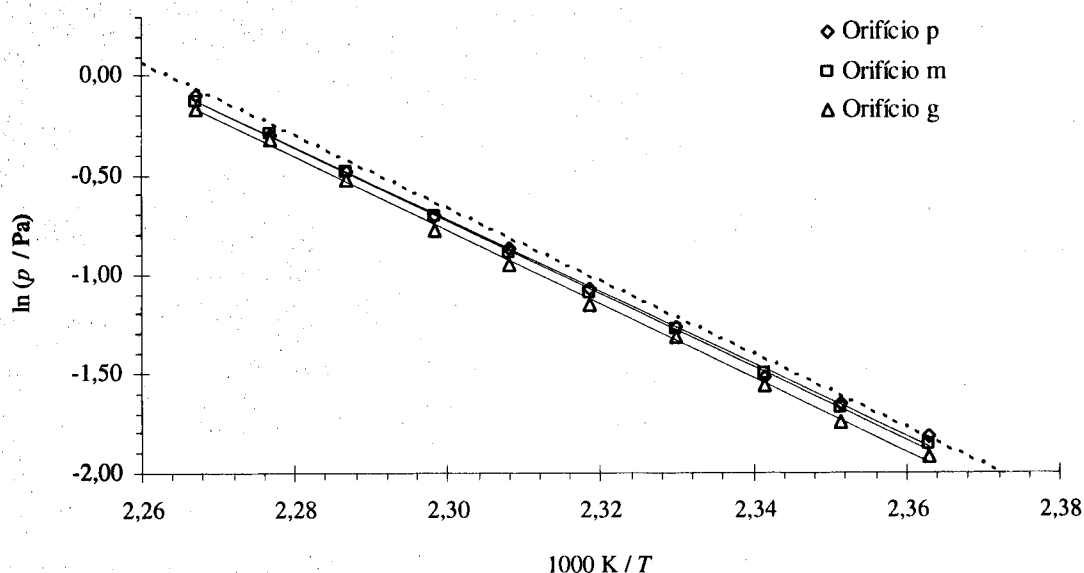
Figura 3.20- Representação gráfica de $\ln (p/p^0) = f (1/T)$, onde $p^0 = 1 \text{ Pa}$, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 4-acetamidobenzóico. A recta apresentada a tracejado diz respeito à pressão extrapolada para um orifício ideal, de área zero.

Tabela 3.20- Parâmetros da equação $\ln (p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-acetamidobenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i><T></i> K	<i>p(<T>)</i> Pa	$\Delta_{cr}^g H_m^0 (<T>)$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g S_m (<T>, p(<T>))$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
p	38.98 ± 0.38	17237 ± 164	-0.9996		0.441	143.3 ± 1.4	
m	39.03 ± 0.38	17271 ± 163	-0.9996		0.429	143.6 ± 1.4	
g	38.80 ± 0.52	17184 ± 225	-0.9992		0.417	142.9 ± 1.9	
média	38.94 ± 0.25	17231 ± 107	-0.9986	433.11	0.430	143.3 ± 0.9	331 ± 2
área zero	39.19 ± 0.25	17306 ± 107		433.11	0.464	143.9 ± 0.9	332 ± 2

Ácido 3-acetamidobenzóico**Tabela 3.21-** síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 3-acetamidobenzóico. Instalação II.

T / K	t / s	Orifícios	m / mg			p / Pa		
			m_p	m_m	m_g	p_p	p_m	p_g
423.22	20952	2,5,8		7.20	9.79		0.156	0.147
425.28	20952	3,6,9	5.61	8.56	11.88	0.192	0.188	0.175
427.09	12499	1,4,7	3.83	6.02	8.21	0.218	0.222	0.209
429.23	12499	2,5,8	4.92	7.62	10.52	0.282	0.278	0.267
431.28	12499	3,6,9	5.89	9.04	12.61	0.340	0.335	0.314
433.24	14336	2,5,8	8.31	12.80	17.42	0.417	0.409	0.387
435.10	14336	1,4,7	9.87	15.19	20.39	0.494	0.493	0.458
437.29	8271	3,6,9	7.04	10.95	15.61	0.619	0.617	0.591
439.23	8271	2,5,8	8.45	13.43	18.69	0.741	0.749	0.724
441.10	8271	1,4,7	10.35	15.60	21.61	0.904	0.883	0.846

Ácido 3-acetamidobenzóico**Figura 3.21-** Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1 \text{ Pa}$, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 3-acetamidobenzóico. A recta apresentada a tracejado diz respeito à pressão extrapolada para um orifício ideal, de área zero.

3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen

Tabela 3.22- Parâmetros da equação $\ln (p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 3-acetamidobenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	$\langle T \rangle$	$p(\langle T \rangle)$	$\Delta_{cr}^g H_m^0(\langle T \rangle)$	$\Delta_{cr}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$
				K	Pa	kJ·mol ⁻¹	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
p	41.89 ± 0.51	18528 ± 220	-0.9995		0.374	154.1 ± 1.8	
m	41.47 ± 0.35	18348 ± 149	-0.9997		0.373	152.6 ± 1.2	
g	41.91 ± 0.56	18560 ± 242	-0.9993		0.354	154.3 ± 2.0	
média	41.76 ± 0.28	18479 ± 120	-0.9983	432.16	0.368	153.6 ± 1.0	356 ± 2
área zero	41.73 ± 0.28	18436 ± 120		432.16	0.395	153.3 ± 1.0	355 ± 2

Ácido 4-acetilbenzóico

Tabela 3.23- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 4-acetilbenzóico. Instalação II.

<i>T</i> / K	<i>t</i> / s	Orifícios	<i>m</i> / mg			<i>p</i> / Pa		
			<i>m_p</i>	<i>m_m</i>	<i>m_g</i>	<i>p_p</i>	<i>p_m</i>	<i>p_g</i>
363.13	24417	1,4,7	4.54	6.79	9.29	0.127	0.123	0.117
365.23	24417	2,5,8	5.92	8.61	11.25	0.167	0.155	0.141
367.26	24417	3,6,9	7.08	10.93	14.80	0.202	0.200	0.182
369.13	15926	1,4,7	5.35	8.17	10.72	0.232	0.229	0.208
371.22	15926	2,5,8	7.13	10.04	13.61	0.312	0.279	0.263
373.26	15926	3,6,9	8.47	12.82	17.48	0.373	0.362	0.332
375.36	11473	3,6,9	7.55	11.32	15.66	0.463	0.445	0.414
377.26	10625	3,6,9	8.98	13.63	18.54	0.597	0.581	0.530
379.22	10625	2,5,8	11.16	16.45	22.06	0.739	0.693	0.646
381.21	11473	2,5,8	14.46	20.42	27.59	0.889	0.799	0.750
383.11	11473	1,4,7	16.42	25.11	34.49	1.006	0.997	0.948

Ácido 4-acetilbenzóico

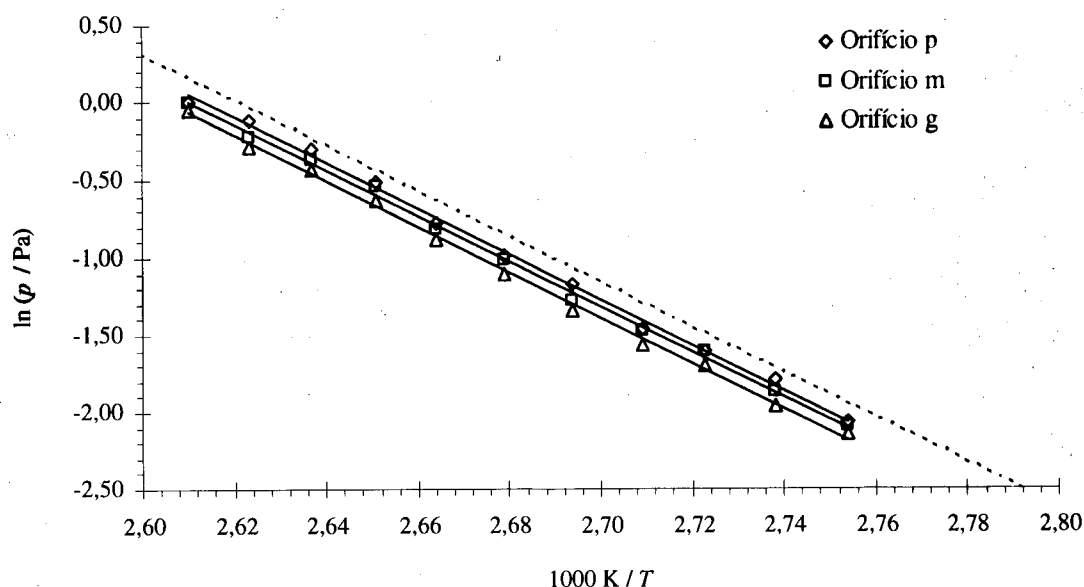


Figura 3.22- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1 \text{ Pa}$, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido 4-acetilbenzóico. A recta apresentada a tracejado diz respeito à pressão extrapolada para um orifício ideal, de área zero.

Tabela 3.24- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido 4-acetilbenzóico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	a	b	r	$\langle T \rangle$ K	$p(\langle T \rangle)$ Pa	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(\langle T \rangle)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
p	38.34 ± 0.64	14671 ± 240	-0.9988		0.375	122.0 ± 2.0	
m	38.07 ± 0.58	14585 ± 215	-0.9990		0.361	121.3 ± 1.8	
g	38.36 ± 0.54	14723 ± 203	-0.9991		0.333	122.4 ± 1.7	
média	38.26 ± 0.34	14660 ± 127	-0.9961	373.12	0.357	121.9 ± 1.1	327 ± 3
área zero	38.22 ± 0.34	14585 ± 127		373.12	0.419	121.3 ± 1.1	325 ± 3

Ácido 3-carboxibenzóico (ác. isoftálico)

Tabela 3.25- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido isoftálico. Instalação II.

T / K	t / s	Orifícios	m / mg			p / Pa		
			m _p	m _m	m _g	p _p	p _m	p _g
419.10	23756	1,4,7		7.66	10.75		0.153	0.148
421.25	23756	2,5,8	6.39	9.51	13.35	0.198	0.188	0.183
423.27	23756	3,6,9	7.60	11.63	15.81	0.238	0.233	0.213
425.27	18360	3,6,9	7.01	10.74	14.68	0.285	0.279	0.256
427.22	18360	2,5,8	8.58	12.72	17.27	0.347	0.327	0.309
429.09	18360	1,4,7	9.73	14.61	20.74	0.392	0.382	0.375
431.18	13376	3,6,9	8.56	13.01	17.91	0.480	0.468	0.432
433.26	13376	2,5,8	10.56	15.73	21.33	0.590	0.559	0.527
435.16	13376	1,4,7	12.03	18.31	25.57	0.670	0.661	0.639
437.24	8819	2,5,8	10.05	14.94	20.41	0.856	0.810	0.769
439.10	8819	1,4,7		17.20	23.69		0.946	0.902

Ácido isoftálico

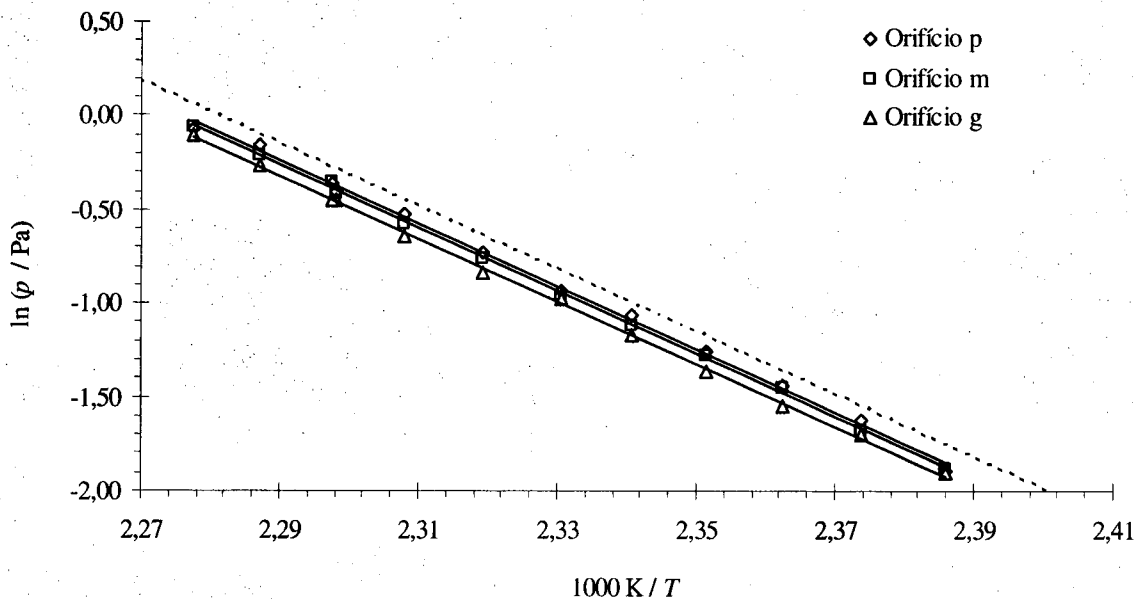


Figura 3.23- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido isoftálico. A recta apresentada a tracejado diz respeito à pressão extrapolada para um orifício ideal, de área zero.

3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen

Tabela 3.26- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido isoftálico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i><T></i>	<i>p(<T>)</i>	$\Delta_{cr}^g H_m^0(<T>)$	$\Delta_{cr}^g S_m(<T>, p(<T>))$
				K	Pa	kJ·mol ⁻¹	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
p	37.68 ± 0.63	16558 ± 268	-0.9994		0.403	137.7 ± 2.2	
m	37.82 ± 0.27	16632 ± 114	-0.9998		0.391	138.3 ± 1.0	
g	37.80 ± 0.27	16647 ± 158	-0.9996		0.370	138.3 ± 1.3	
média	37.77 ± 0.25	16612 ± 110	-0.9972	429.10	0.388	138.1 ± 0.9	32 ± 2
área zero	37.59 ± 0.25	16488 ± 110		429.10	0.434	137.1 ± 0.9	320 ± 2

Ácido 2-carboxibenzóico (ác. ftálico)

Tabela 3.27- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido ftálico. Instalação II.

<i>T</i> / K	<i>t</i> / s	Orifícios	<i>m</i> / mg			<i>p</i> / Pa		
			<i>m_p</i>	<i>m_m</i>	<i>m_g</i>	<i>p_p</i>	<i>p_m</i>	<i>p_g</i>
400.11	21761	1,4,7		6.34	9.06		0.135	0.133
402.26	21761	2,5,8	5.42	8.32	11.15	0.179	0.175	0.163
404.27	21761	3,6,9		9.84	13.89		0.211	0.200
406.27	15736	3,6,9	5.64	8.63	12.00	0.261	0.256	0.239
408.26	15736	2,5,8	6.80	10.59	14.49	0.314	0.311	0.296
410.11	15736	1,4,7	8.08	12.00	17.48	0.371	0.357	0.360
412.28	9538	3,6,9	6.38	9.67	13.40	0.491	0.479	0.443
414.24	9538	2,5,8	7.56	11.72	15.88	0.580	0.572	0.538
416.10	9538	1,4,7	9.04	13.4	18.94	0.690	0.663	0.649
418.25	8547	2,5,8	9.77	15.41	20.70	0.840	0.843	0.787
420.10	8547	1,4,7	11.98	17.67	25.14	1.026	0.981	0.966

Ácido ftálico

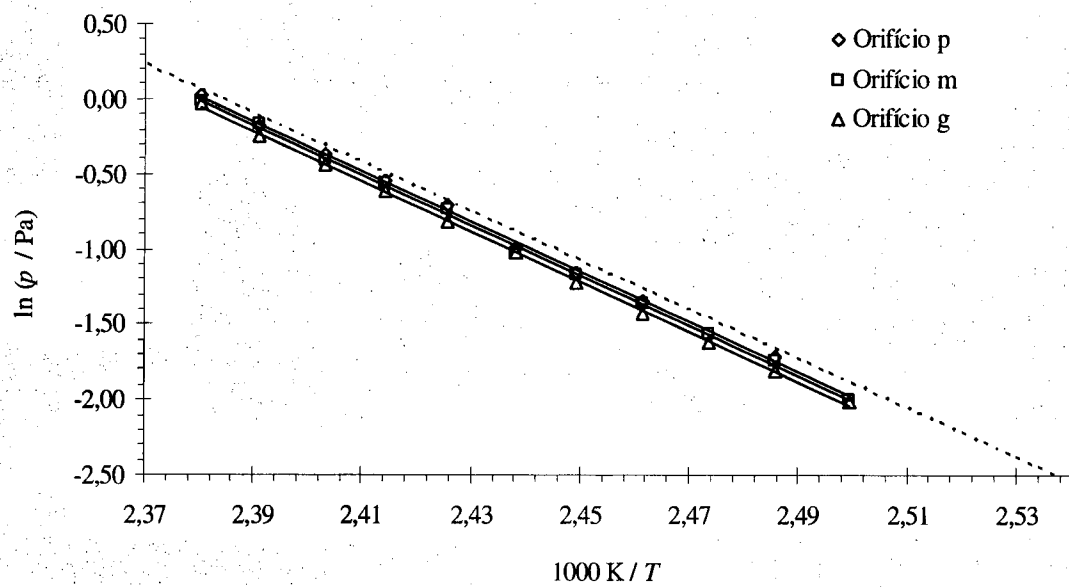


Figura 3.24- Representação gráfica de $\ln (p/p^0) = f (1/T)$, onde $p^0 = 1 \text{ Pa}$, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para o ácido ftálico. A recta apresentada a tracejado diz respeito à pressão extrapolada para um orifício ideal, de área zero.

Tabela 3.28- Parâmetros da equação $\ln (p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para o ácido ftálico e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i><T></i> K	<i>p(<T>)</i> Pa	$\Delta_{cr}^g H_m^0 (<T>)$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g S_m (<T>, p(<T>))$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
p	39.63 ± 0.58	16644 ± 237	-0.9994		0.385	138.4 ± 2.0	
m	39.56 ± 0.47	16626 ± 192	-0.9997		0.375	138.2 ± 1.6	
g	39.70 ± 0.27	16699 ± 120	-0.9998		0.361	138.8 ± 1.0	
média	39.63 ± 0.26	16656 ± 109	-0.9984	410.11		138.5 ± 0.9	338 ± 2
área zero	39.53 ± 0.26	16581 ± 109		410.11	0.406	137.8 ± 0.9	336 ± 2

3.6.4. Ftalimida e derivados da ftalimida

Ftalimida

Tabela 3.29- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para a ftalimida. Instalação II.

T / K	t / s	Orifícios	m / mg			p / Pa		
			m_p	m_m	m_g	p_p	p_m	p_g
347.12	18383	1,4,7	4.35	6.52	9.51	0.167	0.162	0.164
349.24	18383	2,5,8	5.45	8.44	11.74	0.212	0.208	0.201
351.28	18383	3,6,9	6.54	10.15	14.60	0.256	0.255	0.246
353.28	11706	3,6,9	5.17	7.99	11.45	0.319	0.316	0.304
355.25	11706	2,5,8	6.27	9.59	13.61	0.385	0.375	0.370
357.13	11706	1,4,7	7.40	11.43	16.17	0.453	0.454	0.444
359.10	10294	1,4,7	7.91	12.08	17.31	0.553	0.547	0.542
361.22	10294	2,5,8	9.87	15.11	20.95	0.696	0.677	0.653
363.27	10294	3,6,9	11.72	18.19	25.89	0.833	0.829	0.792
365.10	8768	1,4,7	11.81	18.13	25.56	0.977	0.972	0.948

Ftalimida

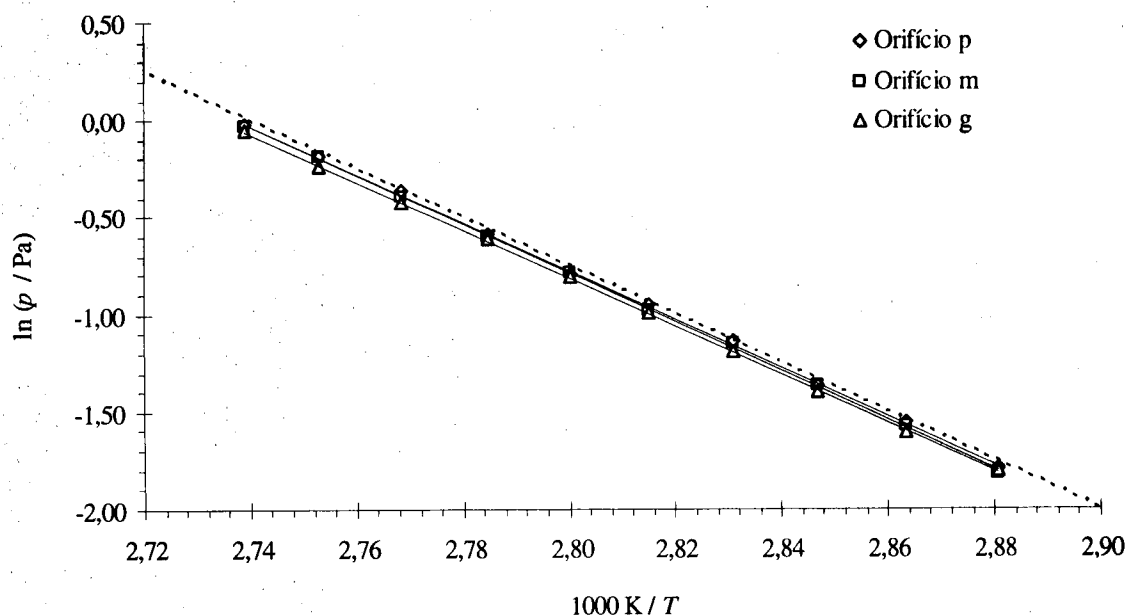


Figura 3.25- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1 Pa$, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para a ftalimida. A recta apresentada a tracejado diz respeito à pressão extrapolada para um orifício ideal, de área zero.

3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen

Tabela 3.30- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para a ftalimida e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i><T></i> K	<i>p(<T>)</i> Pa	$\Delta_{cr}^g H_m^0(<T>)$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g S_m(<T>, p(<T>))$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
p	34.07 ± 0.24	12446 ± 84	-0.9998		0.415	103.5 ± 0.7	
m	34.35 ± 0.19	12548 ± 69	-0.9999		0.412	104.3 ± 0.6	
g	34.01 ± 0.44	12437 ± 57	-0.9999		0.401	103.4 ± 0.5	
média	34.14 ± 0.19	12477 ± 41	-0.9995	356.11	0.410	103.6 ± 0.3	291 ± 1
área zero	34.23 ± 0.19	12493 ± 41		356.11	0.427	103.9 ± 0.3	292 ± 1

N-hidroxiftalimida

Tabela 3.31- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para a N-hidroxiftalimida. Instalação II.

<i>T / K</i>	<i>t / s</i>	Orifícios	<i>m / mg</i>			<i>p / Pa</i>		
			<i>m_p</i>	<i>m_m</i>	<i>m_g</i>	<i>p_p</i>	<i>p_m</i>	<i>p_g</i>
379.11	15911	1,4,7	2.55	3.71	5.54	0.112	0.106	0.110
381.12	18061	1,4,7	3.36	5.19	7.37	0.131	0.131	0.129
383.27	15911	3,6,9	3.79	5.83	8.53	0.170	0.168	0.165
385.21	18061	2,5,8	5.10		10.95	0.201		0.191
387.26	18061	3,6,9	6.12	9.54	13.58	0.243	0.243	0.232
389.11	11155	1,4,7	4.49	6.94	9.86	0.286	0.287	0.282
391.21	11155	2,5,8	5.66		12.13	0.364		0.345
393.27	11155	3,6,9	6.61	10.36	14.81	0.428	0.430	0.413
395.27	10846	3,6,9	7.68	11.95	17.24	0.513	0.512	0.496
397.11	9118	1,4,7	7.63	11.97	16.93	0.601	0.611	0.598
399.10	10846	1,4,7	10.98	16.82	24.35	0.729	0.724	0.725
401.22	9118	2,5,8	11.36		24.57	0.905		0.865
403.27	9118	3,6,9	13.47	20.96	30.01	1.082	1.079	1.037

N-hidroxiftalimida

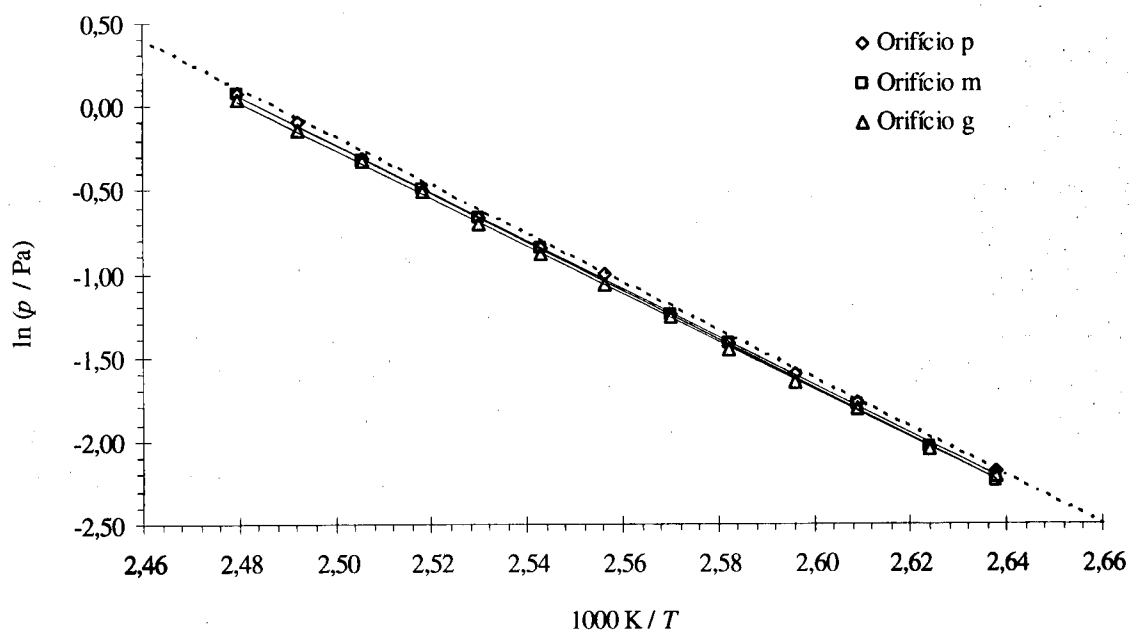


Figura 3.26- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para a N-hidroxiftalimida. A recta apresentada a tracejado diz respeito à pressão extrapolada para um orifício ideal, de área zero.

Tabela 3.32- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para a N-hidroxiftalimida e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	a	b	r	$\langle T \rangle$ K	$p(\langle T \rangle)$ Pa	$\Delta_{cr}^e H_m^0(\langle T \rangle)$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^e S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
p	35.68 ± 0.27	14363 ± 105	-0.9997		0.355	119.4 ± 0.9	
m	36.08 ± 0.22	14522 ± 85	-0.9999		0.353	120.7 ± 0.7	
g	35.65 ± 0.23	14364 ± 91	-0.9998		0.343	119.4 ± 0.8	
média	35.80 ± 0.14	14416 ± 54	-0.9996	391.19	0.350	119.8 ± 0.4	306 ± 1
área zero	35.87 ± 0.14	14424 ± 54		391.19	0.367	119.9 ± 0.4	307 ± 1

N-hidroximetilftalimida

Tabela 3.33- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para a N-hidroximetilftalimida. Instalação II.

T / K	t / s	Orifícios	m / mg			p / Pa		
			m _p	m _m	m _g	p _p	p _m	p _g
350.10	19808	1,4,7	4.95	7.61	10.68	0.162	0.161	0.156
352.21	19808	2,5,8	6.14	9.76	13.35	0.202	0.205	0.195
354.28	19808	3,6,9	7.82	12.12	17.12	0.260	0.258	0.245
356.09	13522	1,4,7	6.51	9.82	13.80	0.314	0.307	0.299
358.11	9515	1,4,7	5.57	8.55	12.16	0.383	0.381	0.375
360.27	13522	3,6,9	10.16	15.50	22.12	0.499	0.488	0.467
362.23	9515	2,5,8	8.69	13.67	18.50	0.605	0.605	0.569
364.27	9515	3,6,9	10.79	16.61	23.49	0.757	0.747	0.709
366.09	10136	1,4,7	14.00	21.06	29.67	0.914	0.891	0.869
368.19	10136	2,5,8	17.71	27.47	37.00	1.166	1.151	1.077
370.28	10136	3,6,9	21.57	33.09	46.93	1.433	1.409	1.341

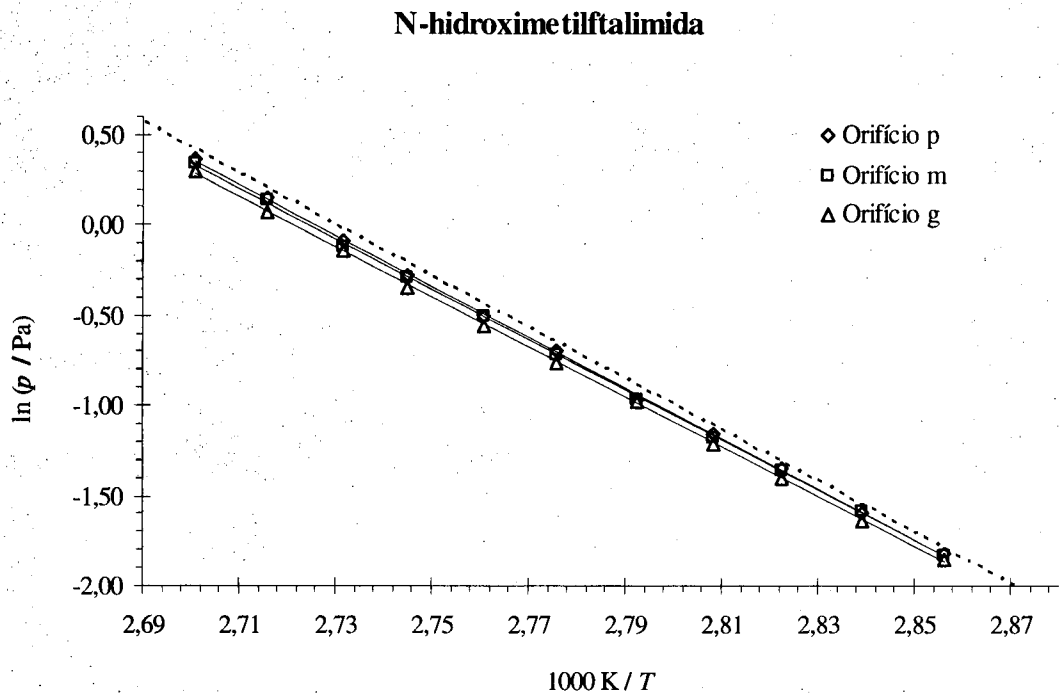


Figura 3.27- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1\text{ Pa}$, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para a N-hidroximetilftalimida. A recta apresentada a tracejado diz respeito à pressão extrapolada para um orifício ideal, de área zero.

3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen

Tabela 3.34- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para a N-hidroximetilftalimida e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	$\langle T \rangle$ K	$p(\langle T \rangle)$ Pa	$\Delta_{cr}^g H_m^0(\langle T \rangle)$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
p	38.27 ± 0.22	14039 ± 80	-0.9999		0.493	116.7 ± 0.7	
m	37.94 ± 0.25	13925 ± 89	-0.9998		0.487	115.8 ± 0.7	
g	37.61 ± 0.16	13822 ± 59	-0.9999		0.468	114.9 ± 0.5	
média	37.94 ± 0.12	13929 ± 44	-0.9993	360.19	0.481	115.8 ± 0.4	322 ± 1
área zero	38.82 ± 0.12	14220 ± 44		360.19	0.517	118.2 ± 0.4	328 ± 1

N-clorometilftalimida

Tabela 3.35- Síntese dos resultados obtidos nas experiências de efusão para a N-clorometilftalimida. Instalação II.

<i>T</i> / K	<i>t</i> / s	Orifícios	<i>m</i> / mg			<i>p</i> / Pa		
			<i>m_p</i>	<i>m_m</i>	<i>m_g</i>	<i>p_p</i>	<i>p_m</i>	<i>p_g</i>
323.27	19577	3,6,9	3.60	5.59	8.01	0.111	0.111	0.106
325.24	19577	2,5,8	4.49	7.01	9.68	0.138	0.137	0.132
327.12	19577	1,4,7	5.59	8.46	12.26	0.171	0.168	0.169
329.26	19203	3,6,9	6.94	10.71	15.17	0.220	0.218	0.207
331.23	19203	2,5,8	8.90	13.41	18.71	0.282	0.270	0.262
333.11	10691	1,4,7	5.83	8.93	12.94	0.330	0.328	0.329
335.12	19203	1,4,7	13.26	20.16	28.32	0.420	0.413	0.402
337.26	10691	3,6,9	9.26	14.03	20.42	0.534	0.519	0.507
339.12	9339	1,4,7	9.90	15.17	21.04	0.648	0.644	0.618
341.22	9339	2,5,8	12.64	19.05	26.35	0.835	0.801	0.770
343.25	9339	3,6,9	15.11	23.15	32.98	1.007	0.989	0.946

N-clorometilftalimida

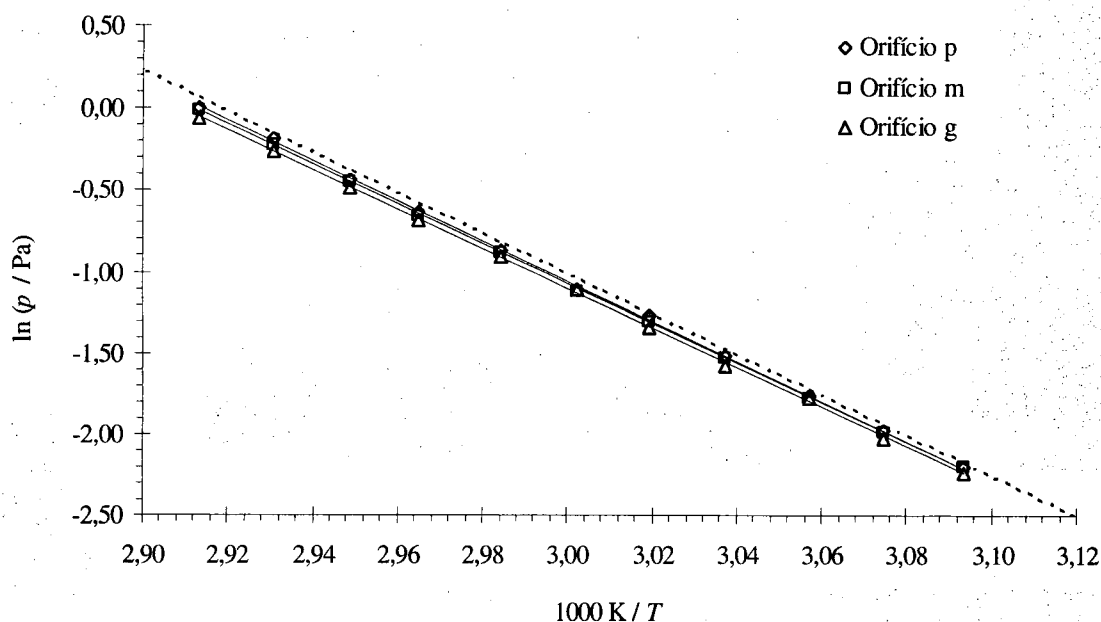


Figura 3.28- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para os resultados obtidos nas experiências de efusão para a N-clorometilftalimida. A recta apresentada a tracejado diz respeito à pressão extrapolada para um orifício ideal, de área zero.

Tabela 3.36- Parâmetros da equação $\ln(p/p^0) = a - b/T$ obtidos a partir de regressões lineares efectuadas para os resultados obtidos para a N-clorometilftalimida e valores de parâmetros termodinâmicos referentes à média do intervalo experimental de temperaturas.

Orifício	a	b	r	$\langle T \rangle$ K	$p(\langle T \rangle)$ Pa	$\Delta_{cr}^g H_m^0(\langle T \rangle)$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
p	35.88 ± 0.24	12313 ± 80	-0.9998		0.344	102.4 ± 0.7	
m	35.59 ± 0.15	12221 ± 50	-0.9999		0.339	101.6 ± 0.4	
g	35.41 ± 0.18	12172 ± 61	-0.9999		0.328	101.2 ± 0.5	
média	35.63 ± 0.11	12235 ± 37	-0.9994	333.26	0.339	101.7 ± 0.3	305 ± 1
área zero	36.24 ± 0.11	12419 ± 37		333.26	0.359	103.2 ± 0.3	310 ± 1

3.6.5. Síntese dos resultados obtidos

Na tabela 3.37, apresenta-se uma síntese dos resultados obtidos à temperatura média $\langle T \rangle$.

Tabela 3.37 – Síntese dos resultados relativos à temperatura média $\langle T \rangle$.

Composto	$\langle T \rangle$	$p(\langle T \rangle)$	$\Delta_{cr}^g H_m^0(\langle T \rangle)$	$\Delta_{cr}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$
	K	Pa	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Fenoxatina	316.14	0.417	94.2 ± 0.3	298 ± 1
Tioxantona	378.16	0.464	112.7 ± 0.6	298 ± 2
Ác. 4-metoxycarbonilbenzóico	372.34	0.365	120.9 ± 0.5	325 ± 1
Ác. 3-metoxycarbonilbenzóico	369.19	0.411	122.6 ± 0.7	332 ± 2
Ác. 2-metoxycarbonilbenzóico	345.28	0.386	115.9 ± 0.6	336 ± 2
Ác. 3-acetoxibenzóico	353.16	0.379	118.2 ± 0.5	335 ± 1
Ác. 2-acetoxibenzóico	351.11	0.425	118.5 ± 0.6	337 ± 2
Ác. 4-acetamidobenzóico	433.11	0.464	143.9 ± 0.9	332 ± 2
Ác. 3-acetamidobenzóico	432.16	0.395	153.3 ± 1.0	355 ± 2
Ác. 4-acetilbenzóico	373.12	0.419	121.3 ± 1.1	325 ± 3
Ác. 3-carboxibenzóico (isofáltico)	429.10	0.434	137.1 ± 0.9	320 ± 2
Ác. 2-carboxibenzóico (ftálico)	410.11	0.406	137.8 ± 0.9	336 ± 2
Ftalimida	356.11	0.427	103.9 ± 0.3	292 ± 1
N-hidroxiftalimida	391.19	0.367	119.9 ± 0.4	307 ± 1
N-hidroximetilftalimida	360.19	0.517	118.2 ± 0.4	328 ± 1
N-clorometilxiftalimida	333.26	0.359	103.2 ± 0.3	310 ± 1

3.7. Entalpia, entropia e energia de Gibbs molar de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K

Em termoquímica, é usual apresentarem-se os valores dos parâmetros termodinâmicos à temperatura de referência de 298.15 K. A conversão de $\Delta_{cr}^g H_m^0(\langle T \rangle)$ em $\Delta_{cr}^g H_m^0(298.15 \text{ K})$ pode ser feita com base na equação 2.24, enquanto que $\Delta_{cr}^g S_m^0(298.15 \text{ K})$ pode ser calculado a partir da equação 2.27, onde $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$, quando forem conhecidos os valores de $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$ para os compostos em questão.

Os valores de $\Delta_{cr}^g G_m^0(298.15 \text{ K})$ podem ser calculados através da equação 2.29 ou 2.30, conforme seja conhecido, ou não, o valor de $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$, respectivamente.

Uma vez que $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$ é muitas vezes desconhecido, vários investigadores apresentaram métodos para a sua estimativa. Alguns métodos de adição de grupos foram desenvolvidos para estimar a capacidade calorífica molar a pressão constante para gases, entre os quais se destaca o método de Benson.⁽²⁹⁾

Em contraste com os gases, os métodos disponíveis para estimar capacidades caloríficas em fase condensada são mais limitados. Chickos⁽³⁰⁾ desenvolveu um método de adição de grupos, análogo ao de Benson, para estimar este parâmetro para sólidos orgânicos. No entanto, uma larga incerteza é associada a esta estimativa, ainda que, no caso de compostos análogos ao 9,10-diidroantraceno, esta ronde os $6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.^(24,31)

Domalski e Hearing⁽³²⁾ actualizaram o método de grupos de Benson e estenderam-no a líquidos e cristais, aos quais associaram uma incerteza de cerca de $8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Porém, este método parece não ser aplicável a compostos análogos ao 9,10-diidroantraceno, levando sistematicamente a resultados descabidos.

Assim, na falta de valores experimentais, optou-se por se combinar os métodos de Benson e de Chickos para o cálculo de $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$ (298.15 K) da fenoxatina e da tioxantona; quando possível, foi utilizado o método de Domalski e Hearing para o cálculo de $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$ (298.15 K) dos derivados do ácido benzóico. Para os restantes compostos, estimou-se que $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$ (298.15 K) = $-50 \pm 20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Os métodos de cálculo deste parâmetro são ilustrados na secção 3.7.1.

3.7.1. Cálculo da diferença entre a capacidade calorífica das fases gasosa e cristalina

Fenoxatina e Tioxantona

As capacidades caloríficas molares a 298.15 K das fases gasosa (método de Benson) e cristalina (método de Chickos) foram estimadas a partir das contribuições de grupos de acordo com o seguinte esquema, para a fenoxatina e tioxantona, respectivamente:

$$C_{p,m}^o(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SO}) = 8 [C_{p,m}^o \text{C}_B(\text{H})] + 4 [C_{p,m}^o \text{C}_B(\text{C})] + C_{p,m}^o [\text{S}-(\text{C}_c)_2] + \\ + C_{p,m}^o [\text{O}-(\text{C}_c)_2]$$

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{SO}) = 8 [C_{p,m}^{\circ} \text{C}_B(\text{H})] + 4 [C_{p,m}^{\circ} \text{C}_B(\text{C})] + C_{p,m}^{\circ} [\text{S}-(\text{C}_c)_2] + \\ + C_{p,m}^{\circ} [\text{CO}-(\text{C}_c)_2]$$

Os valores das contribuições de grupos necessários para esta estimativa são apresentados na tabela 3.38.

Tabela 3.38- Lista de grupos e das suas contribuições, para as fases gasosa e cristalina

Grupo	$C_{p,m}^{\circ}(\text{gás}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ }^{(29)}$	$C_{p,m}^{\circ}(\text{cristal}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ }^{(30)}$
$\text{C}_B(\text{H})$	13.6	17.5
$\text{C}_B(\text{C})$	11.2	8.49
$\text{S}-(\text{C}_c)_2$	20.0	20.3
$\text{O}-(\text{C}_c)_2$	14.2	9.71
$\text{CO}-(\text{C}_c)_2$	23.4	34.3

Para a fenoxatina, existe um valor de $C_{p,m}^{\circ}(\text{cr})$ na literatura,⁽³³⁾ $C_{p,m}^{\circ} = 213 \pm 0.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Assim, calculou-se o valor $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -(26 \pm 4) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ para a diferença de capacidades caloríficas das fases gasosa e cristalina da fenoxatina, e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -(32 \pm 8) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ para a tioxantona.

Ácidos metoxycarbonilbenzóicos

As capacidades caloríficas molares a 298.15 K das fases gasosa e cristalina foram estimadas a partir das contribuições de grupos de acordo com o seguinte esquema:

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{COOCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}) = 4 [C_{p,m}^{\circ} \{ \text{C}_B(\text{H})(\text{C}_B)_2 \}] + 2 [C_{p,m}^{\circ} \{ \text{C}_B(\text{CO})(\text{C}_B)_2 \}] + 2 \\ [C_{p,m}^{\circ} \{ (\text{CO})(\text{C}_B)\text{-O} \}] + C_{p,m}^{\circ} \{ \text{O}(\text{H})(\text{CO}) \} + C_{p,m}^{\circ} \{ \text{O}(\text{C})(\text{CO}) \} + C_{p,m}^{\circ} \{ \text{C}(\text{H}_3)(\text{C}) \}$$

Os valores das contribuições de grupos necessários para esta estimativa são apresentados na tabela 3.39. Como os valores de $C_{p,m}^{\circ} \{ \text{C}_B(\text{CO})(\text{C}_B)_2 \}$ e de $C_{p,m}^{\circ} \{ (\text{CO})(\text{C}_B)\text{-O} \}$ não são conhecidos para a fase gasosa, a soma destas duas contribuições foi estimada a partir do valor experimental para o ácido benzóico, $C_{p,m}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH, g}) = 103.47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,⁽³⁴⁾ de acordo com o seguinte esquema:

3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH,exp}) = 5[C_{p,m}^{\circ}\{\text{C}_\text{B}\text{-(H)(C}_\text{B}\text{)}_2\}] + C_{p,m}^{\circ}\{\text{C}_\text{B}\text{-(CO)(C}_\text{B}\text{)}_2\} + \\ + C_{p,m}^{\circ}\{(\text{CO})(\text{C}_\text{B}\text{)-O}\} + C_{p,m}^{\circ}\{\text{O-(H)(CO)}\}$$

A partir das estimativas efectuadas calculou-se o valor $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^0$ (298.15 K) = -(42 $\pm$ 11) J·K⁻¹·mol⁻¹ para a diferença de capacidades caloríficas das fases gasosa e cristalina dos ácidos metoxycarbonilbenzóicos.

Tabela 3.39- Lista de grupos e das suas contribuições, de acordo com Domalski⁽³²⁾

Grupo	$C_{p,m}^{\circ}$ (gás) / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$C_{p,m}^{\circ}$ (cristal) / J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
C _B -(H)(C _B) ₂	13.61	20.13
C _B -(CO)(C _B) ₂	-	-42.89
(CO)(C _B)-O	-	43.75
O-(H)(CO)	16.23	44.60
O-(C)(CO)	11.80	-6.00
C-(H ₃)(C)	25.73	67.45

Ácidos carboxibenzóicos

As capacidades caloríficas molares a 298.15 K das fases gasosa e cristalina foram estimadas de acordo com o seguinte esquema:

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{COOH-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}) = 4[C_{p,m}^{\circ}\{\text{C}_\text{B}\text{-(H)(C}_\text{B}\text{)}_2\}] + 2[C_{p,m}^{\circ}\{\text{C}_\text{B}\text{-(CO)(C}_\text{B}\text{)}_2\}] + 2 \\ [C_{p,m}^{\circ}\{(\text{CO})(\text{C}_\text{B}\text{)-O}\}] + 2[C_{p,m}^{\circ}\{\text{O-(H)(CO)}\}]$$

Da mesma forma, a soma das contribuições $C_{p,m}^{\circ}\{\text{C}_\text{B}\text{-(CO)(C}_\text{B}\text{)}_2\}$ e de $C_{p,m}^{\circ}\{(\text{CO})(\text{C}_\text{B}\text{)-O}\}$ para a fase gasosa foi estimada a partir do valor experimental para o ácido benzóico.

A partir das estimativas efectuadas calculou-se o valor $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^0$ (298.15 K) = -(46 $\pm$ 11) J·K⁻¹·mol⁻¹ para a diferença de capacidades caloríficas das fases gasosa e cristalina dos ácidos carboxibenzóicos.

3.8. Discussão dos resultados

Os valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0$ (298.15 K), $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^0$ (298.15 K) e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0$ (298.15 K) para os compostos em estudo neste trabalho (referidos na secção 3.4), são apresentados na tabela 3.40, 3.41 e 3.42, juntamente com outros valores encontrados na literatura. São apresentados ainda os valores de pressão de vapor a 298.15 K, calculados pela equação 3.20, onde $p^0 = 10^5$ Pa:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0 = -298.15 \cdot R \cdot \ln \left(\frac{p(T = 298.15 \text{ K})}{p^0} \right) \quad (3.20)$$

Tabela 3.40- Valores de entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão e de pressões de vapor, à temperatura de 298.15 K, para o 9,10-diidroantraceno e compostos hetero análogos.

Composto	Ref ^a / método	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^0$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0$	p
		kJ·mol ⁻¹	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	kJ·mol ⁻¹	Pa
Fenoxatina	P	94.7 ± 0.3	197 ± 1	36.1 ± 0.4	4.8×10 ⁻²
Tioxantona	27 / C	114.8 ± 0.4			
	P	115.2 ± 0.8	203 ± 2	54.6 ± 1.1	2.8×10 ⁻⁵
9,10-diidroantraceno	35 / EK	95.4 ± 0.3	195 ± 1	37.3 ± 0.4	2.9×10 ⁻²
Xanteno	24 / EK	92.7 ± 0.9	189 ± 3	36.4 ± 1.7	4.2×10 ⁻²
Oxantreno	36 / SG	92.7	191	35.8	5.5×10 ⁻²
Xantona	24 / EK	107.1 ± 0.5	201 ± 1	47.3 ± 0.6	5.3×10 ⁻⁴
Antrona	24 / EK	108.2 ± 0.8	200 ± 2	48.5 ± 1.0	3.2×10 ⁻⁴
Antraquinona	24 / EK	115.2 ± 1.2	196 ± 3	56.6 ± 1.5	1.2×10 ⁻⁵
Tiantreno	31 / EK	106.7 ± 0.5	199 ± 1	47.3 ± 0.6	5.2×10 ⁻⁴

P- presente trabalho; C- calorimétrico; EK- efusão de Knudsen; SG- saturação de gás.

3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen

Tabela 3.41- Valores de entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão e de pressões de vapor, à temperatura de 298.15 K, para alguns compostos derivados do ácido benzóico.

Composto	Ref ^a / método	$\Delta_{cr}^g H_m^0$	$\Delta_{cr}^g S_m^0$	$\Delta_{cr}^g G_m^0$	p
		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa
Ác. 4-metoxycarbonilbenzóico	37 / SG	78.4			
	38 / SG	90.2			
	39 / C	130.41 ± 0.50			
	P / EK	124.1 ± 0.9	230 ± 3	55.5 ± 1.2	1.9 × 10 ⁻⁵
Ác. 3-metoxycarbonilbenzóico	P / EK	125.6 ± 1.0	238 ± 3	54.6 ± 1.4	2.7 × 10 ⁻⁵
Ác. 2-metoxycarbonilbenzóico	P / EK	117.9 ± 0.8	238 ± 2	46.9 ± 1.1	6.2 × 10 ⁻⁴
Ác. 4-acetoxibenzóico	40 / EK	120.5 ± 0.8	227 ± 2	52.7 ± 1.1	5.9 × 10 ⁻⁵
Ác. 3-acetoxibenzóico	P / EK	120.9 ± 1.2	239 ± 4	49.3 ± 0.6	2.1 × 10 ⁻⁴
Ác. 2-acetoxibenzóico	P / EK	121.1 ± 1.2	243 ± 4	48.7 ± 0.9	2.9 × 10 ⁻⁴
Ác. 4-acetamidobenzóico	P / EK	150.6 ± 2.8	249 ± 8	75.3 ± 1.1	4.0 × 10 ⁻⁹
Ác. 3-acetamidobenzóico	P / EK	160.0 ± 2.9	270 ± 8	78.3 ± 1.2	1.2 × 10 ⁻⁹
Ác. 4-acetilbenzóico	P / EK	125.0 ± 1.8	233 ± 5	55.1 ± 1.4	1.9 × 10 ⁻⁵
Ác. 4-carboxibenzóico (Ác. tereftálico)	40 / EK	152.3 ± 1.7	237 ± 5	81.6 ± 2.2	5.1 × 10 ⁻¹⁰
Ác. 3-carboxibenzóico (Ác. isoftálico)	41 / C	142.0 ± 0.7			
	37 / SG	117.3 ± 3.3			
	42 / C	139.1 ± 1.7			
	P / EK	143.4 ± 1.7	234 ± 4	73.5 ± 2.2	1.3 × 10 ⁻⁸
Ác. 2-carboxibenzóico (Ác. ftálico)	41 / C	129.8 ± 0.7			
	42 / C	147.3 ± 2.4			
	P / EK	143.3 ± 1.5	248 ± 4	69.2 ± 1.9	7.5 × 10 ⁻⁸
Ác. 4-metilaminobenzóico	40 / EK	125.4 ± 0.9	234 ± 3	55.5 ± 1.2	1.9 × 10 ⁻⁵
Ác. 4-etilbenzóico	43 / EK	98.6 ± 0.6	199 ± 3	39.3 ± 0.8	1.3 × 10 ⁻²
Ác. 3-etilbenzóico	43 / EK	99.7 ± 0.4	212 ± 1	36.4 ± 0.6	4.1 × 10 ⁻²
Ác. 2-etilbenzóico	43 / EK	101.1 ± 0.4	221 ± 1	35.3 ± 0.6	6.5 × 10 ⁻²
Ác. 4-metoxibenzóico	40 / EK	113.2 ± 1.1	218 ± 3	48.2 ± 1.5	3.6 × 10 ⁻⁴
Ác. 3-metoxibenzóico	44 / EK	108.9 ± 0.7	223 ± 2	42.3 ± 1.0	3.9 × 10 ⁻³
Ác. 2-metoxibenzóico	44 / EK	106.1 ± 0.7	214 ± 2	42.2 ± 0.9	4.0 × 10 ⁻³

SG- saturação de gás; C- calorimétrico; P- presente trabalho; EK- efusão de Knudsen.

Tabela 3.42- Valores de entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão e de pressões de vapor, à temperatura de 298.15 K, para a ftalimida e alguns dos seus derivados.

Composto	Ref ^a / método	$\Delta_{cr}^g H_m^0$	$\Delta_{cr}^g S_m^0$	$\Delta_{cr}^g G_m^0$	p
		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa
Ftalimida	37 / RG	87.8			
	45 / C	106.33 ± 1.33			
	P / EK	106.8 ± 1.2	198 ± 4	47.5 ± 0.4	4.2×10^{-4}
N-hidroxiftalimida	P / EK	124.4 ± 1.9	215 ± 6	60.2 ± 0.5	2.9×10^{-6}
N-hidroximetilftalimida	45 / C	169.92 ± 2.89			
	P / EK	121.3 ± 1.3	236 ± 4	50.6 ± 0.5	1.3×10^{-4}
N-metilftalimida	46 / EK	91.4 ± 0.5	185 ± 2	36.1 ± 0.7	4.7×10^{-2}
N-clorometilftalimida	45 / C	103.52 ± 1.08			
	P / EK	105.0 ± 0.8	211 ± 2	41.9 ± 0.4	4.3×10^{-3}

RG- manómetro de Rodebush; C –calorimétrico; P- presente trabalho; EK- efusão de Knudsen.

A volatilidade de um cristal a uma determinada temperatura é uma propriedade indicativa da estabilidade termodinâmica desse cristal em relação à sua fase gasosa. A pressão de vapor do cristal a uma determinada temperatura, que está relacionada com a energia de Gibbs molar de sublimação padrão através da expressão 3.20, será assim uma medida da sua volatilidade e depende, portanto, quer de factores entálpicos relacionados com as forças intermoleculares que se estabelecem no cristal, quer de factores entrópicos associados ao aumento de desordem molecular que acompanha o processo de sublimação.

3.8.1. 9,10-diidroantraceno e compostos hetero análogos

Os compostos representados esquematicamente na figura 3.29 e adiante abreviadamente designados por RX_1X_2 apresentam estruturas moleculares semelhantes com movimentos moleculares do tipo “batida de borboleta”.⁽⁴⁷⁾

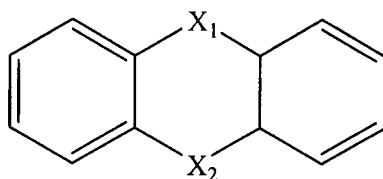


Figura 3.29 – Fórmula estrutural dos compostos RX_1X_2 .

Através dos resultados obtidos durante as experiências de sublimação verificou-se que a energia de Gibbs de sublimação padrão à temperatura de 298.15 K de um composto de forma genérica RX_1X_2 pode ser calculada através da expressão 3.21 quando os grupos X_1 e X_2 são diferentes ou através da expressão 3.22 quando aqueles grupos são iguais.

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 37.3 + A_1 + A_2 \quad (3.21)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 37.3 + A_1 + 0.75 \cdot A_2 \quad (3.22)$$

onde A_i ($i = 1, 2$) representa o incremento no valor da energia de Gibbs de sublimação padrão do 9,10-diidroantraceno quando os grupos CH_2 , deste composto, são substituídos pelos grupos X_i apresentados na tabela 3.43.

Tabela 3.43- Grupos e respectivos incrementos na energia de Gibbs.

X_i	$A_i / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
CH_2	0
O	-1.0
S	5.8
C=O	11.2

Na tabela 3.44 encontram-se os valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0$ dos compostos do tipo RX_1X_2 calculados pela equação 2.29 assim como os valores estimados a partir das equações 3.21 ou 3.22.

Tabela 3.44- Valores de $\Delta_{cr}^g G_m^0$ calculados pela equação 2.29 e pelas equações 3.21 ou 3.22, e resíduos dos valores calculados em relação aos valores experimentais.

Composto	$X_1; X_2$	$\Delta_{cr}^g G_m^0 \text{ exp}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{cr}^g G_m^0 \text{ est}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{cr}^g G_m^0 \text{ est} - \Delta_{cr}^g G_m^0 \text{ exp}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
9,10-diidroantraceno	$\text{CH}_2; \text{CH}_2$	37.3 ± 0.4	37.3	0.0
Oxantreno	O; O	35.8	35.6	-0.2
Xanteno	$\text{CH}_2; \text{O}$	36.4 ± 1.7	36.3	-0.1
Xantona	O; C=O	47.3 ± 0.6	47.5	0.2
Antrona	$\text{CH}_2; \text{C=O}$	48.5 ± 1.0	48.5	0.0
Antraquinona	C=O; C=O	56.6 ± 1.5	56.9	0.3
Tiantreno	S; S	47.3 ± 0.6	47.5	0.2
Fenoxatina	S; O	36.1 ± 0.4	42.1	6.0
Tioxantona	S; C=O	54.6 ± 1.1	54.3	-0.3
Tioxanteno	S; CH_2	35.2^a	43.1	7.9

a - valor estimado.⁽⁴⁸⁾

Para a fenoxatina, verifica-se que o valor de $\Delta_{cr}^g G_m^0$ estimado através da equação 3.21 é consideravelmente superior ao determinado experimentalmente, facto que pode ficar a dever-se à grande diferença de tamanhos entre os átomos de enxofre e de oxigénio, o que implicará a formação de dois ângulos diedros com valores bastante diferentes⁽⁴⁷⁾ e, consequentemente, impedirá que o movimento molecular das suas moléculas seja do tipo “batida de borboleta”. Para o tioxanteno ($X_1 = \text{CH}_2$ e $X_2 = \text{S}$) prevê-se um efeito semelhante. Embora não existam valores experimentais publicados na literatura, foi encontrado o valor estimado $\Delta_{cr}^g G_m^0 = 35.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,⁽⁴⁸⁾ que parece confirmar a não aplicabilidade da equação 3.21 para este composto.

3.8.2. Compostos derivados do ácido benzóico

A estabilidade termodinâmica do ácido benzóico e dos seus derivados na fase cristalina, está fortemente relacionada com as ligações de hidrogénio existentes no cristal, que originam a formação de dímeros. Um grupo substituinte ligado ao ácido benzóico pode influenciar o ambiente intermolecular à volta dos grupos carboxílicos, afectando a estabilidade termodinâmica do respectivo cristal.

Leiserowitz⁽⁴⁹⁾ apresentou em 1975 um trabalho bastante detalhado sobre modos de empacotamento molecular de ácidos carboxílicos, onde refere que os ácidos benzóicos *p*-substituídos adoptam quase invariavelmente um empacotamento onde os dímeros carboxílicos permanecem lado a lado com um grupo fenilo vizinho, no mesmo plano, possibilitando ligações de hidrogénio entre duas camadas, tal como esquematizado na figura 3.30.

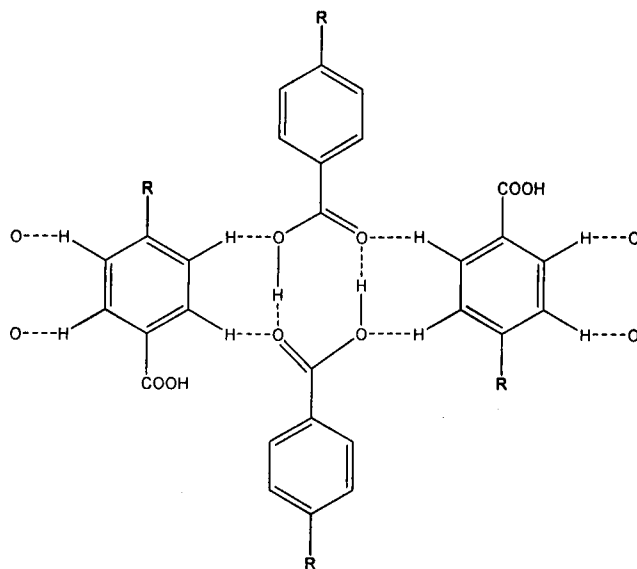


Figura 3.30 - Esquema das pontes de hidrogénio existentes em ácidos benzóicos *p*-substituídos.

Este tipo de malha cristalina não é possível ocorrer quando os substituintes se encontram nas posições *orto* ou *meta* em relação ao grupo carboxílico, verificando-se que os valores de $\Delta_{cr}^{\circ} G_m^0$ para os cristais formados por estes isómeros são inferiores aos verificados para os isómeros *para*.

Leiserowitz⁽⁴⁹⁾ refere também que os ácidos carboxibenzóicos (diácidos) originam estruturas cristalinas distintas dos restantes ácidos benzóicos substituídos, uma vez que formam polímeros, embora com um tipo de malha cristalina diferente para cada isómero, sendo que a estabilidade do cristal relativamente à fase gasosa aumenta no sentido *orto* < *meta* < *para*.

No gráfico da figura 3.31 é apresentada uma correlação entre valores, à temperatura de 298.15 K, das energias de Gibbs molares de sublimação padrão e das entalpias molares de sublimação padrão para o ácido benzóico e alguns dos seus derivados *para*-substituídos.

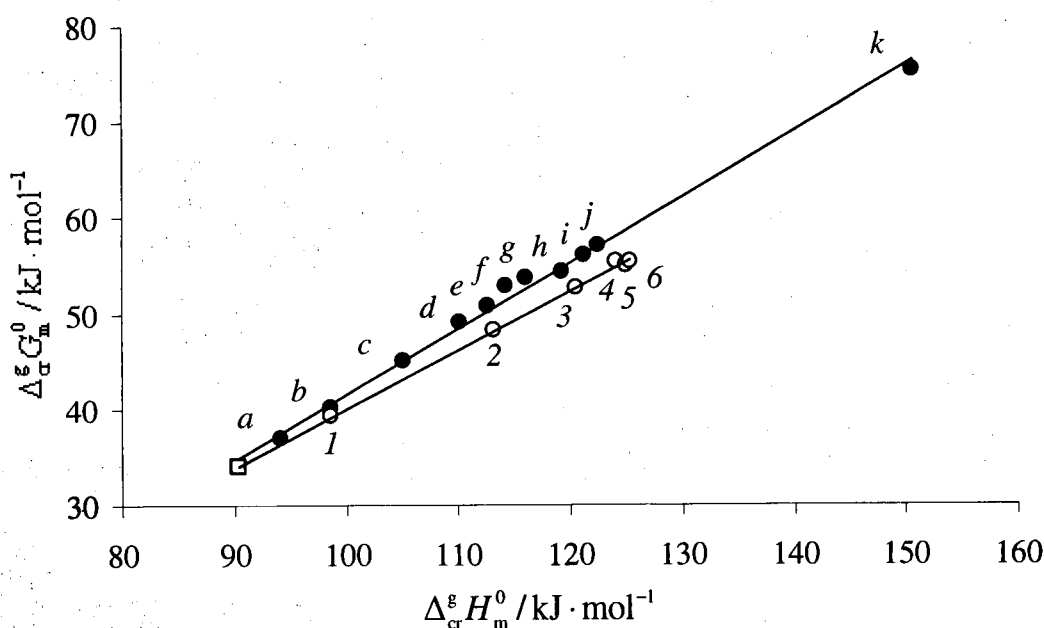


Figura 3.31- Representação gráfica das energias de Gibbs molares de sublimação padrão em função das entalpias molares de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$.

□- ácido benzóico; ⁽²³⁾

●: a, ácido *p*-fluorbenzóico; ⁽⁵¹⁾ b, ácido *p*-metilbenzóico; ⁽⁵²⁾ c, ácido *p*-clorobenzóico; ⁽⁵¹⁾ d, ácido *p*-bromobenzóico; ⁽⁵¹⁾ e, ácido *p*-cianobenzóico; ⁽⁴⁰⁾ f, ácido *p*-iodobenzóico; ⁽⁵¹⁾ g, ácido *p*-aminobenzóico; ⁽⁵³⁾ h, ácido *p*-nitrobenzóico; ⁽⁵⁴⁾ i, ácido *p*-hidroxibenzóico; ⁽⁴⁰⁾ j, ácido *p*-dimetilaminobenzóico; ⁽⁴⁰⁾ k, ácido *p*-acetamidobenzóico;

○: 1, ácido *p*-etilbenzóico; 2, ácido *p*-metoxibenzóico; 3, ácido *p*-acetoxibenzóico; 4, ácido *p*-metoxycarbonilbenzóico; 5, ácido *p*-acetilbenzóico; 6, ácido *p*-metilaminobenzóico.

Verifica-se a existência de duas tendências de dependências lineares distintas, conforme os grupos substituintes apresentem um plano de simetria perpendicular ao plano do ácido benzóico (recta de maior declive) ou não (recta de menor declive), traduzidas pelas equações 3.23 e 3.24:

$$\bullet - \frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = -(27.2 \pm 1.8) + (0.687 \pm 0.015) \cdot \frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad (3.23)$$

$$R^2 = 0.995$$

$$\circ - \frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = -(21.7 \pm 1.1) + (0.617 \pm 0.010) \cdot \frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad (3.24)$$

$$R^2 = 0.999$$

Essa diferença de comportamento poderá resultar do facto de grupos substituintes sem um plano de simetria perpendicular ao plano do ácido benzóico apresentarem duas orientações possíveis em relação ao grupo carboxílico, fazendo assim aumentar a entropia do cristal. Note-se que, embora o grupo substituinte acetamida não apresente um plano de simetria perpendicular ao plano do ácido benzóico, apresenta apenas uma orientação possível, tal como os substituintes “simétricos”, que não inibe a formação de ligações de hidrogénio entre os grupos acetamida e carboxílico.^(49,50)

Uma análise semelhante pode ser feita para os derivados *meta*-substituídos do ácido benzóico. Como referido antes, a volatilidade destes compostos é inferior à dos respectivos isómeros *para*-substituídos. No gráfico da figura 3.32 é apresentada uma correlação entre valores das energias de Gibbs molares de sublimação padrão e valores de entalpias molares de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, para vários derivados *meta*-substituídos do ácido benzóico.

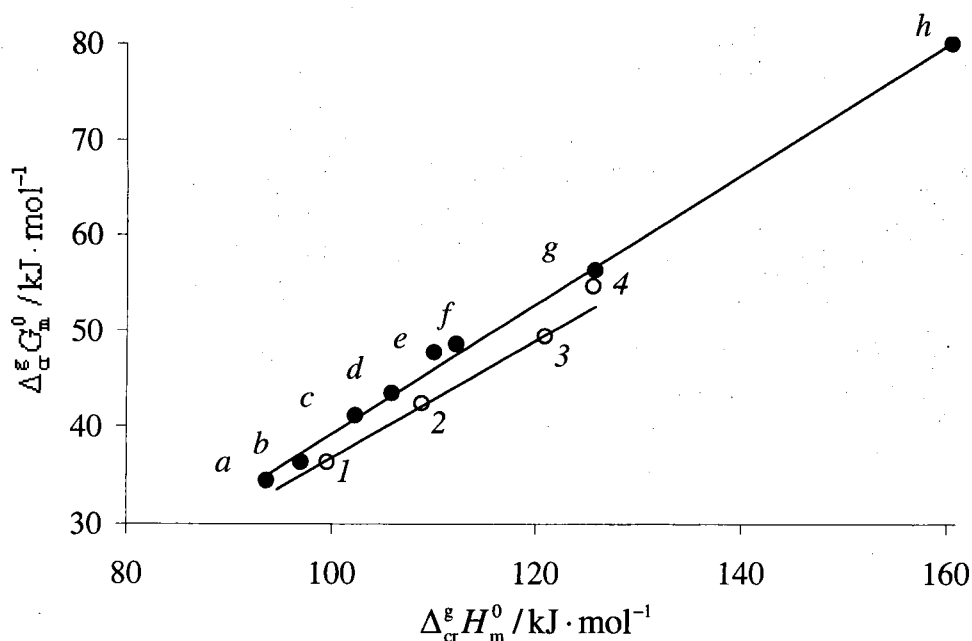


Figura 3.32- Representação gráfica das energias de Gibbs molares de sublimação padrão em função das entalpias molares de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K.

●: a, ácido *m*-fluorobenzóico;⁽⁵¹⁾ b, ácido *m*-metilbenzóico;⁽⁵²⁾ c, ácido *m*-clorobenzóico;⁽⁵¹⁾ d, ácido *m*-bromobenzóico;⁽⁵¹⁾ e, ácido *m*-nitrobenzóico;⁽⁵⁴⁾ f, ácido *m*-iodobenzóico;⁽⁵¹⁾ g, ácido *m*-aminobenzóico;⁽⁵³⁾ h, ácido *m*-acetamidobenzóico;
○: 1, ácido *m*-etilbenzóico; 2, ácido *m*-metoxibenzóico; 3, ácido *m*-acetoxibenzóico; 4, ácido *m*-metoxicarbonilbenzóico.

Com a exceção do ácido *m*-metoxycarbonilbenzóico, verifica-se a existência de correlações análogas às anteriores.

$$\bullet - \frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = -(28.2 \pm 2.0) + (0.675 \pm 0.017) \cdot \frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad (3.25)$$

$$R^2 = 0.996$$

$$\circ - \frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = -(24.0 \pm 1.8) + (0.607 \pm 0.016) \cdot \frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad (3.26)$$

$$R^2 = 0.999$$

No caso dos ácidos benzóicos *orto*-substituídos, os resultados representados na figura 3.33 parecem reflectir o efeito esteroquímico da proximidade entre o grupo carboxílico e o *o*-substituinte, que impossibilita o estabelecimento de correlações análogas às anteriores.

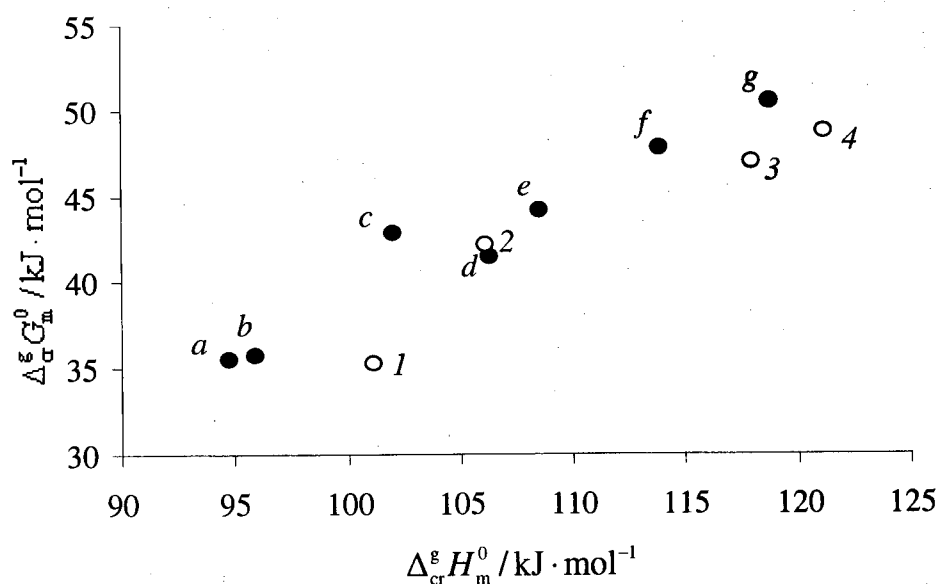


Figura 3.33- Representação gráfica das energias de Gibbs molares de sublimação padrão em função das entalpias molares de sublimação padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$.

●: a, ácido *o*-fluorobenzóico;⁽⁵¹⁾ b, ácido *o*-metilbenzóico;⁽⁵²⁾ c, ácido *o*-aminobenzóico;⁽⁵³⁾ d, ácido *o*-clorobenzóico;⁽⁵¹⁾ e, ácido *o*-bromobenzóico;⁽⁵¹⁾ f, ácido *o*-iodobenzóico;⁽⁵¹⁾ g, ácido *o*-nitrobenzóico;⁽⁵⁴⁾
 ○: 1, ácido *o*-etilbenzóico; 2, ácido *o*-metoxibenzóico; 3, ácido *o*-metoxycarbonilbenzóico; 4, ácido *o*-acetoxibenzóico.

Considerando as equações 2.28 e 2.30, é possível derivar a equação 3.27:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0(T_2) = T_2 \cdot \left[\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})}{298.15} - \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K}) \cdot \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (3.27)$$

Combinando esta equação com uma das equações de 3.23 a 3.26, e atendendo à equação 3.20, é possível estimar a pressão de vapor de um ácido benzóico *meta* ou *para*-substituído a partir do valor de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0(298.15 \text{ K})$ para uma temperatura T_2 , não muito afastada de $T = 298.15 \text{ K}$.

3.8.3. Ftalimida e derivados da ftalimida

Durante um trabalho de investigação anterior, foram medidas as entalpias molares de sublimação, por microcalorimetria Calvet, da ftalimida e de vários derivados da ftalimida.⁽⁴⁵⁾ Dada a impossibilidade de medir a entalpia de sublimação, através daquele método, da N-hidroxiftalimida, que apresentou decomposição térmica (figura 3.11), e uma vez que alguns dos valores obtidos levantaram algumas dúvidas, foram determinadas a entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão para alguns daqueles compostos no presente trabalho, através do método de efusão de Knudsen. Os valores são confrontados na tabela 3.42.

Analisando os valores da energia de Gibbs molar de sublimação padrão, à temperatura de 298.15 K, da ftalimida e seus derivados, verifica-se que a introdução de um grupo metileno entre o átomo de azoto e um grupo R (R = H, OH) provoca um decréscimo médio de cerca de $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ naquele parâmetro. Admitindo que se mantém este comportamento se R = Cl, pode esperar-se um valor próximo dos $52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para a energia de Gibbs molar de sublimação padrão da N-cloroftalimida, composto para o qual não existem resultados publicados na literatura. Na figura 3.34 pretende-se ilustrar esta previsão.

3. Determinação experimental de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen

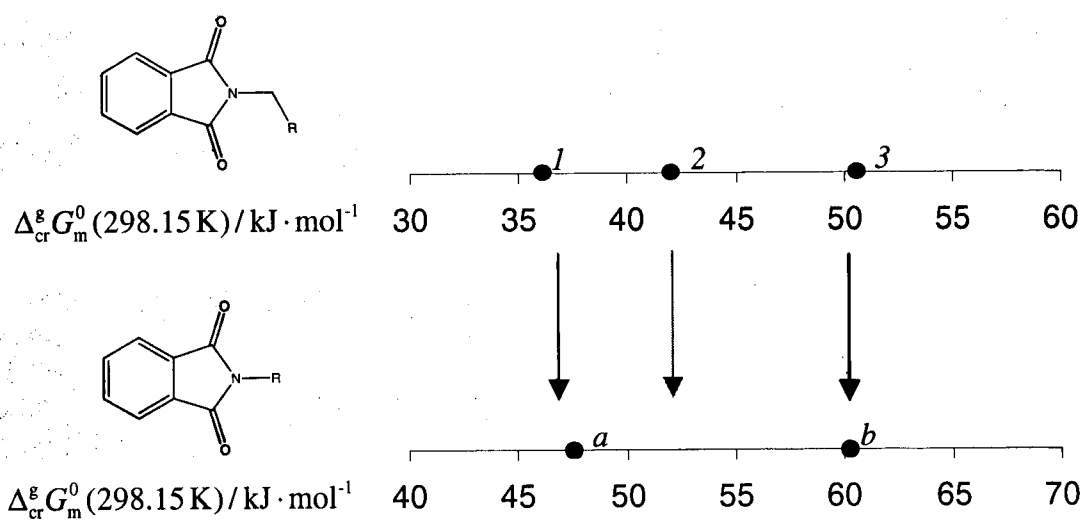


Figura 3.34- Representação dos valores de energias de Gibbs molares de sublimação padrão para: 1- N-metilftalimida; 2- N-clorometilftalimida; 3- N-hidroxiometilftalimida; a- ftalimida; b- N-hidroxi-ftalimida.

REFERÊNCIAS

- 1- M. Knudsen, "*The Kinetic Theory of Gases: Some Modern Aspects*", 3rd ed., Mathew & Co Ltd: London **1950** (citado na referência 14).
- 2- a) M. Knudsen, *Ann. Physik.*, **28**, 75 (1909); b) M. Knudsen, *Ann. Physik.*, **28**, 999 (1909).
- 3- M. Knudsen, *Ann. Physik.*, **29**, 179 (1909).
- 4- A. C. Egerton, *Phil. Mag.* **33**, 33 (1917) (citado na referência 14).
- 5- A. C. Egerton, *Proc. Roy. Soc.*, **A103**, 469 (1923).
- 6- S. Dushman, "*Scientific Foundations of Vacuum Technique*", John Wiley & Sons Inc.: New York, 2nd ed. 1962.
- 7- P. Clausing, *Ann. Physik.*, **12**, 961 (1932).
- 8- W. C. DeMarcus, E. H. Hopper, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1344 (1955).
- 9- a) W. L. Winterbottom, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3546 (1967); b) W. L. Winterbottom, J. P. Hirth, *J. Chem. Phys.*, **37**, 784 (1962).
- 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**, 542 (1952).
- 12- C. I. Whitman, *J. Chem. Phys.*, **20**, 161 (1952).
- 13- K. Motzfeldt, *J. Chem. Phys.* **59**, 139 (1955).

- 14- 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, 1990.
- 15- a) I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **8**, 149 (1916) ; b) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2250 (1916).
- 16- M. Volmer, I. Estermann, *Z. Physik*, **7**, 13 (1921).
- 17- A. Einstein, *Ann. Physik*, **17**, 549 (1905).
- 18- G. W. Sears, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1252 (1954).
- 19- T. E. Dunham, J. P. Hirth, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4650 (1968).
- 20- 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**, 1083 (1978).
- 21- C. G. de Kruif, H. A. J. Oonk, *J. Chem. Thermodyn.*, **11**, 287 (1979).
- 22- M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, *Thermochimica Acta*, **171**, 169 (1990).
- 23- M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, Luís M. N. B. F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.*, em impressão (web release: 11/20/2005).
- 24- C. A. D. Sousa, “*Estudo Termodinâmico da Sublimação de Alguns Compostos Orgânicos Cristalinos*” – *Seminário científico*, Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2003.
- 25- C. Plato, A. R. Glasgow Jr, *Anal. Chem.*, **41**, 330 (1969).
- 26- W. V. Steele, R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, *J. Chem. Thermodyn.*, **25**, 965 (1993).

- 27- R. Sabbah, L. El Watik, *Can. J. Chem.*, **70**, 24 (1992).
- 28- Catálogo Sigma-Aldrich.
- 29- a) S. W. Benson, J. H. Buss, *J. Chem. Phys.*, **29**, 546 (1958); b) S. W. Benson, D. M. Cruickshank, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, A. Shaw, R. Walsh, *R. Chem. Rev.*, **69**, 279 (1969).
- 30- J. S. Chickos, D. G. Hesse, J. F. Liebman, *Struct. Chem.*, **4**, 261 (1993).
- 31- C. A. D. Sousa, "Estudo Termodinâmico da Sublimação da Tioxantona e Fenoxatina" – Seminário I de Mestrado em Química, Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2004.
- 32- E. S. Domalski, E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **22**, nº4, 806 (1993).
- 33- Steele, W.V.; Chirico, R.D.; Knipmeyer, S.E.; Nguyen, A., *J. Chem. Thermodyn.*, **25**, 965 (1993).
- 34- D. R. Stull Jr., *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, (1969).
- 35- L. M. S. S. Lima, comunicação pessoal.
- 36- a) B. F. Rordorf, *Chemosphere*, **15**, 1325 (1986); b) B. F. Rordorf, *Chemosphere*, **18**, 783 (1989).
- 37- R. S. Stephenson and S. Malanowski, *Handbook of the Thermodynamic of Organic Compounds*, Elsevier, New York (1987); citado em J. S. Chickos, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 2, 537 (2002).
- 38- M. Kraus, L. Beranek, K. Kochloeff, V. BazantJ, *Chem. Prumsyl*, **12**, 649 (1962); citado em J. S. Chickos, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 2, 537 (2002).
- 39- Y. V. Maksimuk, G. J. Kabo, V. V. Simirsky, A. A. Kozyro, V. M. Sevruk, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **43**, nº3, 293 (1998).

- 40- J. M. S. Fonseca, “*Medição de Pressões de Vapor e Estudo Termodinâmico de Transições de Fase de Ácidos Benzoicos Substituídos. Construção e Teste de Um Novo Aparelho Para Medição de Pressões de Vapor.*” – Dissertação de Mestrado em Química. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2004.
- 41- R. Sabbah, L. Perez, *Can. J. Chem.* **77**, 1508 (1999); citado em J. S. Chickos, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **31**, 2, 537 (2002).
- 42- M. Miranda, comunicação pessoal.
- 43- M. Colomina, P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.* **16**, 379 (1984).
- 44- M. Colomina, P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrion, *J. Chem. Thermodyn.* **10**, 661 (1978).
- 45- C. P. F. Santos, “*Contribuição para o estudo termoquímico de derivados da ftalimida e do benzofurano*” – Dissertação de doutoramento em Química. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2004.
- 46- M. V. Roux, P. Jimenez, M. A. Martin-Luengo, J.Z. Davalos, Z. Sun, R. S. Hosmane, J. F. Liebman, *J. Org. Chem.* **62**, 2732 (1997).
- 47- a) Vladimir S. Mastryukov, Kuo-Hsiang Chen, S. H. Simonsen, Norman L. Allinger, James E. Boggs, *Journal of Molecular Structure*, **413**, 1 (1997); b) Sunghwan Kim, Younghi Kwon, Jong-Phil Lee, Seung-Youl Choi, Jaebum Choo, *Journal of Molecular Structure*, **655**, 451 (2003).
- 48- Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software Solaris V4.67 (Ó 1994-2005 ACD/Labs).
- 49- Leiserowitz, *Acta Cryst.*, **B 32**, 775 (1976).
- 50- A. T. Hagler, E. Huler, S. Lifson, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5319 (1974).
- 51- M. A. V. Ribeiro da Silva, José M. S. Fonseca, Rui P. B. M. Carvalho, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodyn.*, **37**, 275 (2005).

- 52- M. Colomina, P. Jimenez, M. V. Roux, C. Turrion, *An. Quim.* **82**, 126 (1986).
- 53- C. G. de Kruif, J. Voogd, J. C. A. Offringa, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 651 (1979).
- 54- M. A. V. Ribeiro da Silva, M. Agostinha R. Matos, M. J. S. Monte, Dorothea M. Hillesheim, Miguel C. P. O. Marques, Nuno F. T. G. Vieira, *J. Chem. Thermodyn.*, **31**, 1429 (1999).

4

TESTES A UM NOVO APARELHO PARA MEDIÇÃO DE PRESSÕES DE VAPOR

4.1. Introdução

Foi recentemente descrita a construção de um novo aparelho de medição de pressões de vapor por um método estático, que permite a medição de pressões de vapor até 133 Pa no intervalo de temperaturas entre 243 K e 413 K.⁽¹⁾

No presente trabalho procedeu-se à realização de testes ao funcionamento do novo aparelho, nomeadamente à medição de pressões de vapor de substâncias líquidas.

4.2. O método estático

4.2.1. Manómetro de capacitância

Nos métodos estáticos, as medições das pressões de vapor são efectuadas em condições de equilíbrio entre a fase sólida e a fase de vapor. Um dos aspectos mais importantes destes métodos é a sua grande sensibilidade a impurezas voláteis ou a gases adsorvidos na amostra que podem introduzir erros significativos, por excesso, na pressão medida. Este facto obriga a que o sistema seja sujeito a prolongada degasificação, a pressão reduzida, antes de cada determinação. Têm sido utilizadas diversas variantes do método estático, sendo que modernamente se utilizam principalmente variantes manométricas, com destaque para os manómetros de diafragma.

Num manómetro de diafragma, a diferença de pressão entre a câmara em que se encontra o vapor da amostra e a que funciona como referência é sentida por um diafragma metálico. A deflexão linear do diafragma pode ser transmitida, por exemplo, a um ponteiro de deflexão angular. As versões mais sensíveis destes manómetros são os manómetros de capacitância em que a deflexão do diafragma metálico, por acção da pressão, é medida através da variação da capacitância do condensador formado entre este e um eléctrodo fixo. Actualmente, este é o tipo de manómetro de diafragma mais utilizado.

O manómetro de capacitância representado na figura 4.1 é do tipo diferencial, mas pode ser usado em medições absolutas se o lado de referência for evacuado até uma pressão desprezável relativamente à pressão a medir. Um dos eléctrodos, circular, encontra-se alinhado com o centro do diafragma e o outro, com forma de anel, é

colocado à volta do primeiro. Por acção da pressão da amostra, a deflexão do diafragma provoca uma variação da capacitância do condensador.

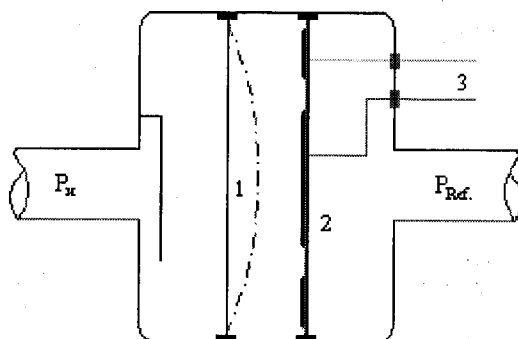


Figura 4.1- Representação esquemática de um manómetro de capacitância. P_x - pressão da amostra; P_{Ref} - pressão de referência; 1- diafragma; 2- eléctrodos fixos; 3- ligações à parte electrónica.

Nos casos de manómetros do tipo absoluto, a câmara de referência é evacuada até ultra alto vácuo e depois selada. Ao longo do tempo de vida do manómetro, a qualidade do vácuo é modernamente assegurada pela activação, no interior da câmara de referência, de um “getter” (substância cuja função é remover da câmara qualquer resíduo de gás, por absorção ou adsorção, conforme o manómetro deva ser utilizado a altas ou baixas temperaturas, respectivamente).

Os manómetros de capacitância modernos integram avançados sistemas electrónicos, que permitem a redução de ruído electrónico, que é um factor de grande importância para uma boa resolução e uma elevada sensibilidade.

A estabilidade mecânica e térmica do sensor é outro factor fundamental para a exactidão e estabilidade das medições. A deflexão do diafragma por acção da pressão de vapor da amostra pode ser da ordem dos nanómetros, pelo que qualquer vibração transmitida ao manómetro pode influenciar a medição. Este problema pode ser minimizado utilizando tubagens flexíveis na ligação entre o sensor e os componentes do sistema que possam transmitir vibração.

A expansão térmica de qualquer dos componentes do sensor pode provocar alterações no zero e na calibração do sensor, o que poderá originar erros consideráveis. Esta questão pode ser resolvida com a conservação do sensor a uma temperatura constante, ou recorrendo a sistemas electrónicos de compensação de calor. Além disso, a temperatura do sensor deverá ser sempre superior à temperatura da amostra para evitar

fenómenos de condensação. Existem no mercado sensores que funcionam a temperaturas auto-controladas. Esta solução permite que se ajuste a temperatura do sensor de acordo com a gama de temperaturas a que as medições de pressão de vapor irão ser feitas. Estes manómetros têm as desvantagens de reduzir a estabilidade do zero do sensor e de obrigar a uma constante evacuação da câmara de referência. Assim, é mais comum o emprego de sensores programados para controlar uma temperatura fixa, que será necessariamente elevada de modo a abranger uma ampla gama de temperaturas experimentais, embora o uso de manómetros a temperaturas elevadas aumente a possibilidade de decomposição de alguns compostos, bem como de desvios na pressão medida para pressões baixas devido à ocorrência de fenómenos de transpiração térmica.

4.2.2. Transpiração térmica

Um dos maiores problemas na utilização deste tipo de métodos, para a medição de pressões baixas, é a possibilidade de ocorrência de fenómenos de transpiração térmica.

Considerem-se dois recipientes ligados por um tubo de diâmetro d e mantido às temperaturas T_1 e T_2 , tal como esquematizado na figura 4.2.

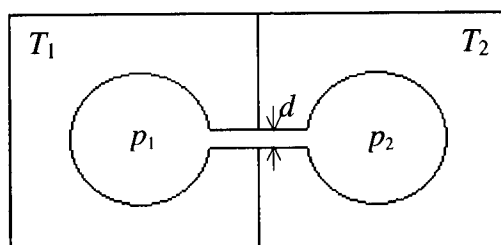


Figura 4.2- Esquema mostrando o fenómeno da transpiração térmica.

A teoria cinética dos gases prevê que se o livre percurso médio das moléculas gasosas, λ , for muito menor que o diâmetro molecular do tubo ($d \gg \lambda$), ou seja, quando o número de Knudsen $Kn = \lambda/d \ll 1$, então $p_2/p_1 = 1$ e o regime diz-se viscoso. Todavia, se o livre percurso médio for muito maior que o diâmetro do tubo ($d \ll \lambda$), ou seja, quando $Kn \gg 1$, então trata-se de um regime molecular. Neste caso obtém-se a seguinte relação para a razão p_2/p_1 :

$$\frac{p_2}{p_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \quad (4.1)$$

Esta desigualdade entre as pressões p_1 e p_2 é causada pelo fenómeno chamado “transpiração térmica”. Entre os casos extremos mencionados, existe o chamado regime de transição e a razão p_2/p_1 encontrar-se-á entre a unidade e o valor dado pela equação 4.1:

$$1 < \frac{p_2}{p_1} < \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \quad (4.2)$$

Assim, no regime de transição, a razão p_2/p_1 depende de λ , que tem um determinado valor para cada gás, a uma determinada temperatura, ou seja, a pressão medida passa a ser dependente da natureza do gás.

O limite $\sqrt{T_2/T_1}$ apenas é válido para orifícios e não para tubos, para os quais resultados experimentais demonstram que esse limite será aproximadamente igual a $(T_2/T_1)^{0.4}$. No entanto, Siu⁽²⁾ demonstrou que a equação 4.1 pode ser válida para tubos se a reflexão das moléculas gasosas na superfície sólida for completamente difusa (lei do coseno).

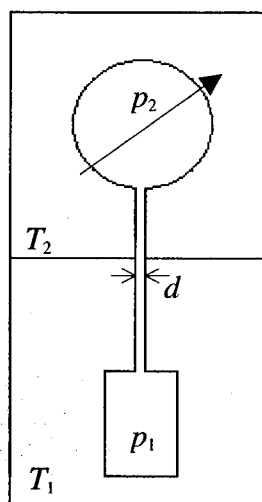


Figura 4.3- Transpiração térmica no caso de medições de pressão de vapor por um método estático, sendo $T_2 > T_1$.

A transpiração térmica pode ocorrer em aparelhos destinados à medição de pressões de vapor quando o manómetro é mantido a temperaturas superiores à da

amostra (figura 4.3), que é o caso mais comum,^(1,3,4) pelas razões já mencionadas. Assim, devido a este fenómeno, a pressão p_2 lida pelo manómetro à temperatura T_2 pode ser superior à pressão p_1 perto da amostra, mantida à temperatura T_1 (inferior a T_2). A pressão p_1 será a pressão de vapor da amostra, p_v .

Têm sido apresentados vários métodos destinados a determinar factores correctivos aos valores de pressão medidos tendo em conta os efeitos de transpiração térmica. Estes métodos podem ser divididos em métodos teóricos, semi-empíricos e empíricos. Num trabalho recente, Fulem *et al*⁽⁵⁾ descrevem o problema da transpiração térmica e as várias equações que tentam quantificar os seus efeitos, de modo sucinto mas rigoroso, onde salientam o facto de não haver uma equação que descreva consistentemente este fenómeno, ou seja, a equação que melhor descreve a transpiração térmica varia muitas vezes de acordo com o composto em estudo. Tentando contornar este problema, e fruto do desenvolvimento de várias equações, Šetina⁽⁶⁾ apresentou em 1999 uma equação formalmente universal,

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{A_n \Psi^2 + B_n \Psi + C_n \Psi^{1/2} + (T_2/T_1)^{1/2}}{A_n \Psi^2 + B_n \Psi + C_n \Psi^{1/2} + 1} \quad (4.3)$$

onde A_n , B_n e C_n são coeficientes normalizados, cujos valores dependem do gás. $\Psi = \frac{p_2}{\eta \langle c \rangle / d}$, sendo η a viscosidade do gás e c a velocidade das moléculas gasosas.

Há que ter em conta, no entanto, que a equação 4.3, bem como todas as equações desenvolvidas por outros investigadores, se baseiam apenas em medições experimentais de pressões de vapor de gases de moléculas bastante pequenas, como H_2 , He, N_2 , ou Ar. Note-se também que o fenómeno da transpiração térmica pode ser desprezável para pressões altas, onde λ será muito pequeno, e para tubos de grande diâmetro ($d \gg \lambda$), uma vez que nestas condições $Kn \ll 1$ e $p_2 = p_1$.

4.3. Descrição da instalação

Como referido anteriormente, o processo de construção da nova instalação foi detalhadamente descrito por J. Fonseca,⁽¹⁾ pelo que neste capítulo será feita uma descrição mais sucinta da instalação utilizada, bem como de alterações introduzidas no presente trabalho.

A figura 4.4 apresenta uma imagem geral da instalação, que é também apresentada de forma esquemática na figura 4.5.

A instalação pode ser dividida em 5 partes, que serão descritas de seguida.

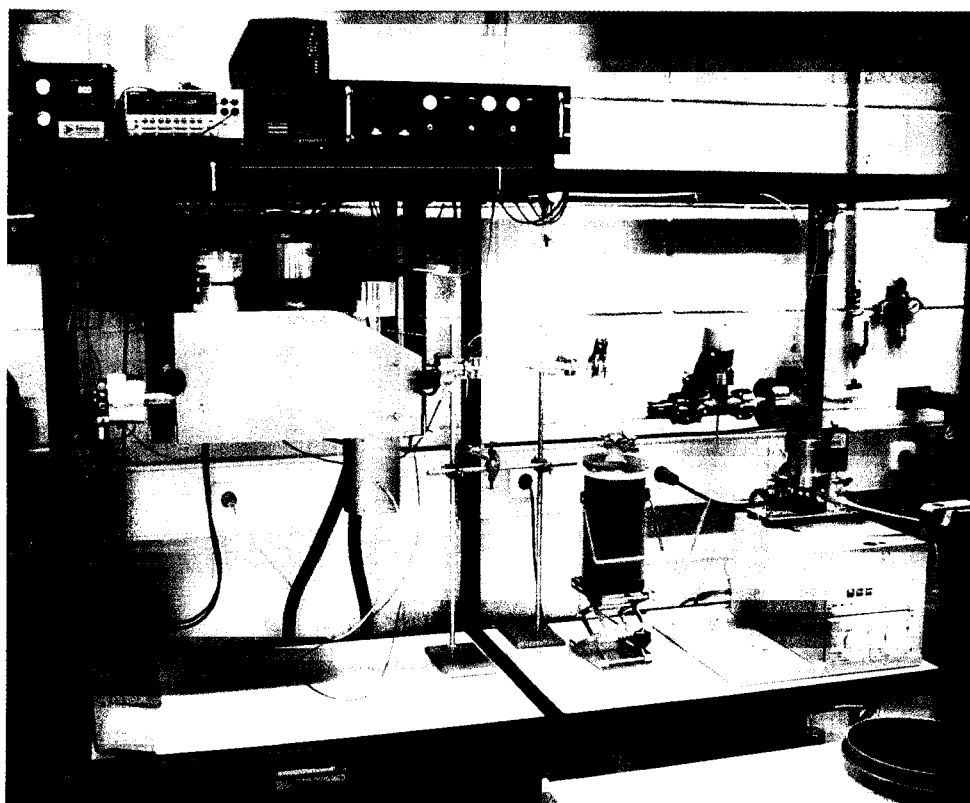


Figura 4.4- Imagem geral da instalação.

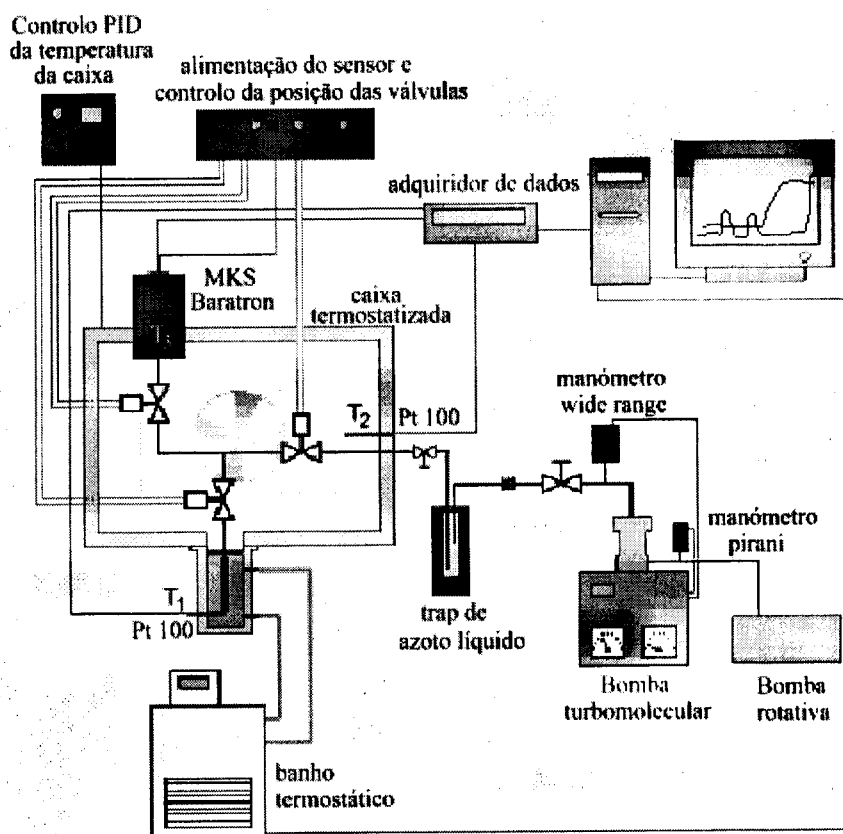


Figura 4.5- Esquema geral da instalação. Imagem adaptada da referência 1.

4.3.1. O manómetro

A nova instalação inclui, como aparelho de medida de pressões, um manómetro de capacitância, *MKS Baratron 631A01TBEH*, aplicável a medições de pressões de vapor inferiores a 133 Pa, que se encontra esquematizado na figura 4.6. Este é composto por dois compartimentos.

O compartimento inferior contém o diafragma metálico, sob tensão, e o sistema de eléctrodos fixos, operando a uma temperatura auto-controlada a 150°C. Todos os componentes em contacto com o gás, cuja pressão se quer medir, são em aço inoxidável 316 ou em Inconel (uma liga de ferro, cromo e níquel). A câmara de referência está evacuada a uma pressão inferior a 1×10^{-5} Pa, mantida por um “getter” de absorção.

A parte superior do manómetro contém os componentes electrónicos necessários para o seu funcionamento, encontrando-se a uma temperatura de 65°C.

4. Testes a um novo aparelho para medições de pressões de vapor

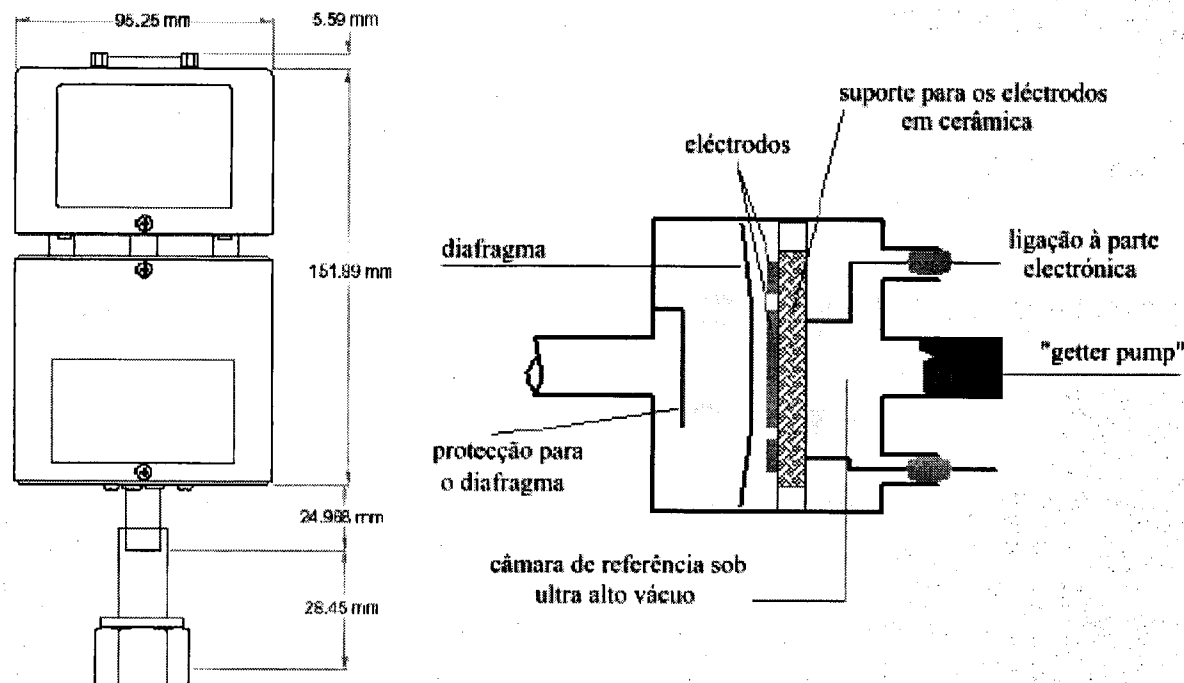


Figura 4.6- Manómetro de capacitância MKS Baratron 631A01TBEH. À esquerda: representação do manómetro com as respectivas medidas; à direita: esquema do interior da parte inferior do manómetro de capacitância.

Segundo a MKS, estes manómetros devem ser sempre instalados na vertical. Só assim é garantida uma exactidão superior a 99.75 % nas medições efectuadas.

Na tabela 4.1 encontram-se os resultados fornecidos pela MKS relativos à calibração do manómetro adquirido.

Tabela 4.1- Resultados fornecidos pela MKS para a calibração do manómetro adquirido.

Pressão aplicada	d.d.p. esperada	d.d.p obtida	Erro	Erro
/ Torr ^a	/ V	/ V	/ mV	%
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

A partir dos valores fornecidos, foi traçada a recta de calibração (equação 4.4), representada na figura 4.7.

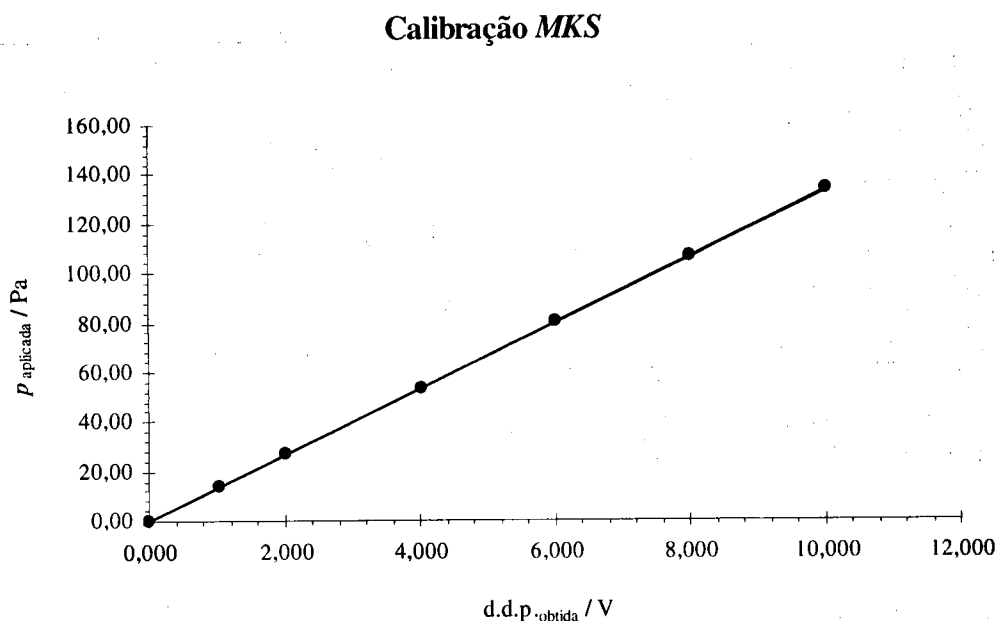


Figura 4.7- Recta de calibração do sensor.

Atendendo a que $1 \text{ Torr} = 133.322312 \text{ Pa}$, obteve-se a seguinte função de calibração:

$$p_{\text{aplicada}} = (13.3361 \pm 0.0093) \times \text{d.d.p.}_{\text{obtida}} - (0.04661 \pm 0.05234) \quad (4.4)$$

4.3.2. A linha de pressão

A linha de pressão é construída por segmentos de tubo standard em aço inoxidável 304, com um diâmetro interno de 17 mm, unidos por ligações *ConFlat DN 16 CF* (aplicáveis entre -200°C e 400°C e a pressões tão baixas como $1 \times 10^{-11} \text{ Pa}$).

Foram também utilizadas três válvulas *VAT série 57 "all-metal angle valve"*, próprias para utilização em ultra alto vácuo e capazes de suportar temperaturas de 350°C . As válvulas são controladas pneumaticamente, sendo alimentadas por ar comprimido.

Na figura 4.8 é representada a linha de pressão, onde se pode ver o manómetro de capacitância, o sistema de tubagem, as válvulas pneumáticas e a célula para a amostra, que será descrita na secção seguinte.

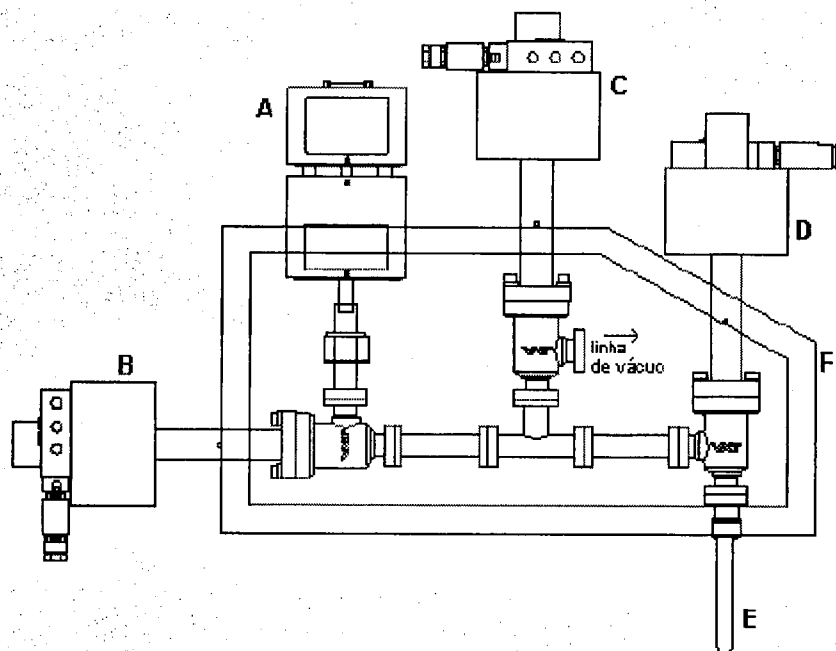


Figura 4.8- Representação esquemática da linha de pressão, inserida numa estufa para controlo da temperatura. A- manómetro de capacitância; B- válvula de isolamento do sensor; C- válvula de ligação à linha de vácuo; D- válvula de encerramento da amostra; E- célula para a amostra; F- estufa.

O manómetro encontra-se ligado à linha de pressão por meio de um adaptador 8 VCR – DN 16 CF. A linha encontra-se dentro de uma caixa termostatzada (estufa) a uma temperatura controlada, para operar a uma temperatura superior à temperatura da amostra e inferior à temperatura do sensor. Tanto a parte superior do manómetro como os controladores das válvulas encontram-se fora da estufa, dado que aquela parte do manómetro opera a uma temperatura controlada a 65 °C e os controladores das válvulas não suportam temperaturas superiores a 80 °C.

A estufa, que pode atingir temperaturas de cerca de 200 °C, é construída por duas paredes de aço inoxidável de 2 mm, separadas por 2 cm de material isolante térmico. O controlo da temperatura é efectuado por um controlador PID *Eurotherm 2116* e a sua homogeneização é garantida por convexão forçada, através de uma ventoinha existente na parte posterior da estufa, junto à qual se encontram a resistência de aquecimento e um termómetro de resistência de platina Pt100 ligado ao controlador. Ainda no interior da caixa, existe um outro termómetro de resistência de platina Pt100,

ligado ao sistema de aquisição de dados, que permite a monitorização da temperatura da linha. Toda a parte frontal da estufa é amovível, de modo a facilitar o acesso ao seu interior.

4.3.3. A célula para a amostra

Inicialmente, a célula para a amostra era constituída por um tubo de vidro de 12 mm de diâmetro externo, 9 mm de diâmetro interno e 11 cm de altura. A ligação da célula à linha de pressão era do tipo *Quick-Disconnects*, da *MDC/Carburn*, ligada à tubagem por uma ligação *DN 16 CF* (representada na figura 4.9). O modo de funcionamento deste tipo de ligações baseia-se essencialmente no esmagamento de um anel (o-ring) que, ao ser comprimido, se expande perpendicularmente à força de compressão, aderindo ao tubo de vidro.

Segundo a empresa *MDC*, este tipo de ligações permite hermeticidade para pressões até 1×10^{-6} Pa e para temperaturas até 150 °C. No entanto, verificou-se que este tipo de ligação não é suficientemente eficaz na preservação da hermeticidade, permitindo entrada de ar na linha, em especial para temperaturas superiores a cerca de 80 °C, conforme testes efectuados utilizando um anel de viton fornecido pela *MDC* (gráfico da figura 4.10), sendo que a situação é ainda pior para anéis de teflon.⁽¹⁾

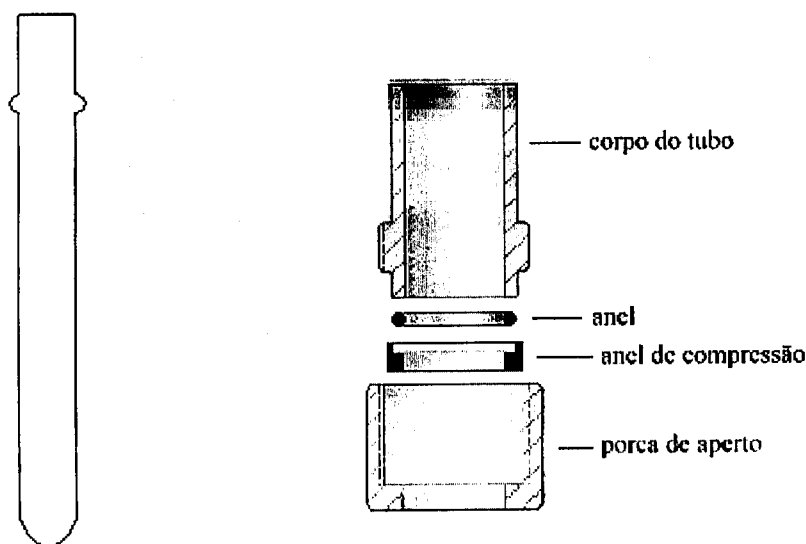


Figura 4.9- Célula de vidro para a amostra e respectiva ligação à linha de pressão. À esquerda: célula de vidro; à direita: esquema de uma ligação do tipo *Quick-Disconnects* da *MDC/Carburn*.

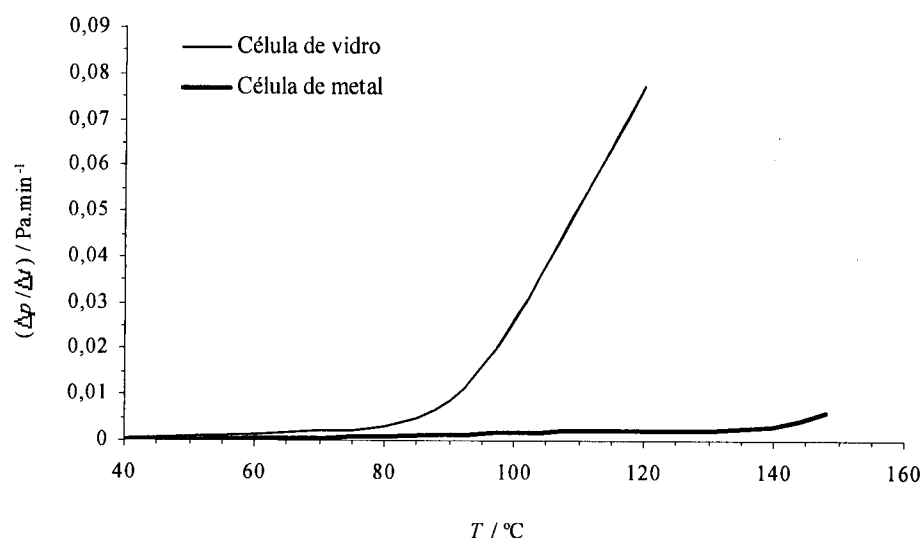


Figura 4.10- Representação gráfica dos resultados dos testes de hermeticidade efectuados com vista a comparar a eficiência das ligações *Quick-Disconnects* da *MDC/Carburn* (célula de vidro) e *VCR* (célula de metal).

Assim, apesar das vantagens de facilidade e rapidez que este tipo de ligação oferece, foi inevitável a mudança para outro tipo de ligação, uma ligação *VCR*, que é uma ligação metal-metal onde um empanque de cobre ou níquel recoberto a prata é esmagado entre a célula e o tubo da linha de pressão, tal como esquematizado na figura 4.11.

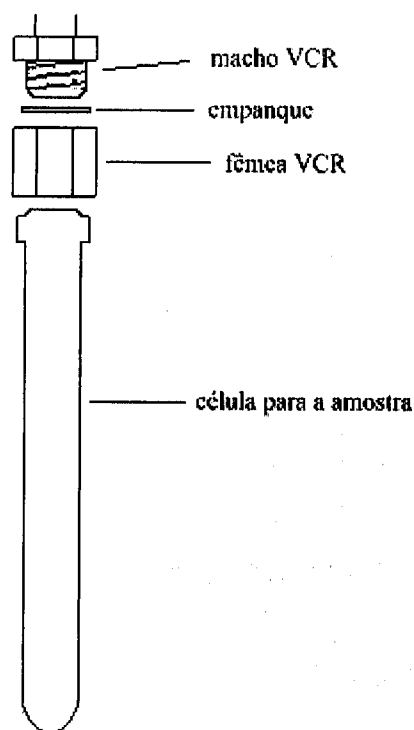


Figura 4.11- Esquema da célula de metal.

A nova célula para a amostra é construída em aço inoxidável e tem as mesmas medidas da célula anterior. Foram realizados testes à sua hermeticidade, tal como anteriormente, cujos resultados são representados igualmente no gráfico da figura 4.10.

Concluiu-se que este tipo de ligação é verdadeiramente eficaz para qualquer gama de temperaturas, abaixo da temperatura de operação do manómetro.

A termostatização da célula com a amostra é efectuada recorrendo a um vaso de paredes duplas, com um volume interno de cerca de 400 cm³, esquematizado na figura 4.12. Este vaso contém uma cavidade onde é inserida a célula com a amostra, sendo o bom contacto térmico entre a célula e as paredes do vaso promovido por uma massa de alta conductividade térmica feita à base de prata. Existe ainda outra cavidade onde é introduzido um termómetro de resistência de platina Pt100, classe 1/10, calibrado por comparação com uma SPRT 25 (*Tinsley, 5187 A*) ligada a uma ponte de resistências automática *ASL F26*. As referidas cavidades terminam num pequeno bloco de latão, que tem como função garantir um bom contacto térmico entre a célula da amostra e o referido termómetro, também ele revestido por uma pequena quantidade da massa referida.

A temperatura do fluido térmico que circula no vaso de paredes duplas é regulada por um banho termostático *Julabo F33-MW*, equipado com um sistema de refrigeração. O banho tem uma capacidade para cerca de 12 dm³ e permite o controlo de temperaturas entre -30 °C e 200 °C, dependendo do fluido térmico. A operação e monitorização é feita a partir do computador, via RS232, usando o programa *EasyTemp*, fornecido pela empresa *Julabo Lobortechnik GmbH*.

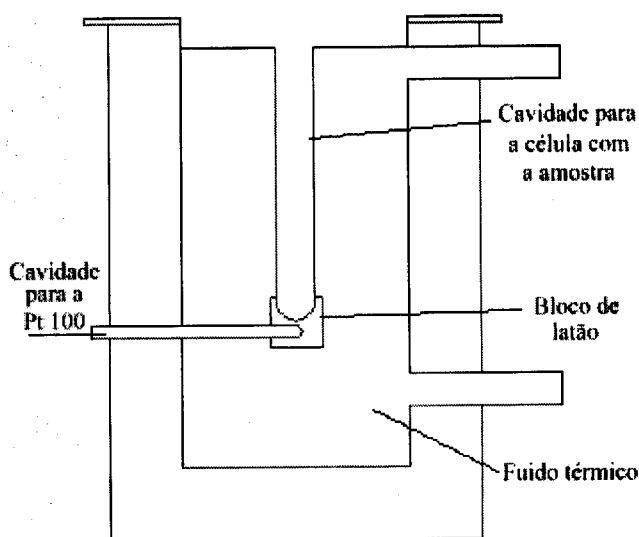


Figura 4.12- Representação esquemática do vaso de paredes duplas.

4.3.4. O sistema de vácuo

Neste tipo de aparelhos, o sistema de vácuo é de primordial importância, quer para facilitar a rápida obtenção de um zero estável, quer para manter limpo todo o sistema.

O sistema de bombagem é um conjunto *EXP Combined Outfit*, da *BOC Edwards*, constituído por uma bomba turbomolecular *Edwards EXT70* e por uma bomba rotativa *Edwards RV3*.

A bomba turbomolecular, capaz de atingir cerca de 10^{-5} Pa, comunica com uma linha de vácuo (representada na figura 4.13) por uma ligação do tipo *DN 63 CF*. Esta bomba encontra-se instalada sobre uma base *Edwards EXPB 1.5*, onde se encontram também o controlador *Edwards EXC120* e dois indicadores de pressão *Edwards AGD*. O sistema de vácuo conta ainda com um manómetro *Edwards APG-M* do tipo Pirani e com uma “trap” anti retorno de óleo *Edwards FL20K*.

À saída da bomba turbomolecular, encontra-se um manómetro *Edwards WRG-S* e uma válvula *VAT série 010 mini UHV gate valve* com a função de possibilitar o isolamento rápido do sistema de bombagem.

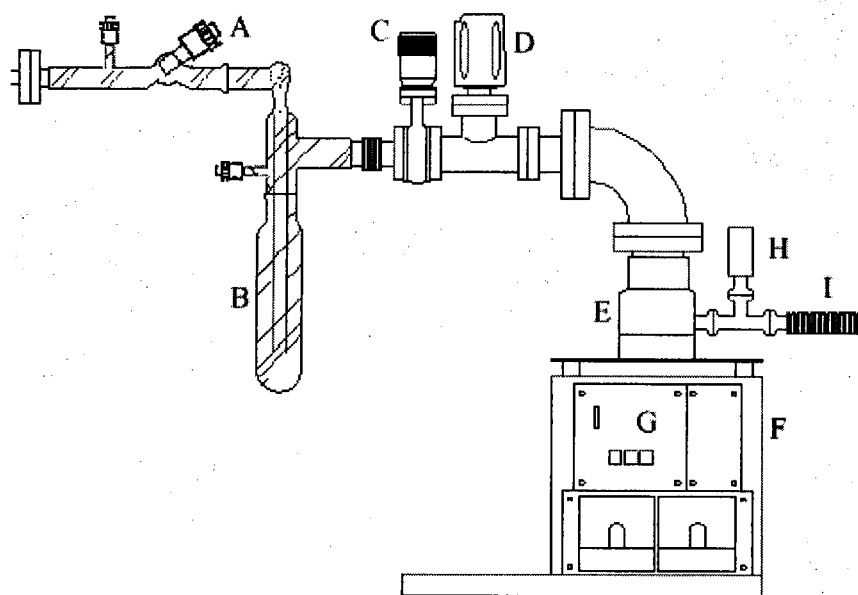


Figura 4.13- Representação esquemática do sistema de vácuo. A- válvula de isolamento; B- “trap”; C- válvula VAT; D- manómetro wide range; E- bomba turbomolecular; F- base; G- controlador; H- manómetro tipo pirani; I- tubo flexível para ligação à bomba rotativa.

A linha de vácuo, construída em vidro, está ligada à linha de pressão e ao sistema de bombagem por ligações metal-vidro e conta com uma “trap” para azoto líquido. A linha de vácuo está ainda equipada com duas válvulas de admissão de ar *J. Young ASL1* e com uma válvula de isolamento *J. Young “in line tap SPOR25”*, todas em teflon.

4.3.5. O sistema de aquisição de dados

Os dados experimentais de pressão e de temperatura são recolhidos por um sistema de aquisição de dados *Keithley 2700*, programado para efectuar leituras da pressão de vapor, da temperatura da amostra e da temperatura da linha de pressão. A monitorização dos dados é feita a partir de um programa *HP-VEE*, configurado para este fim, cuja imagem é apresentada na figura 4.14.

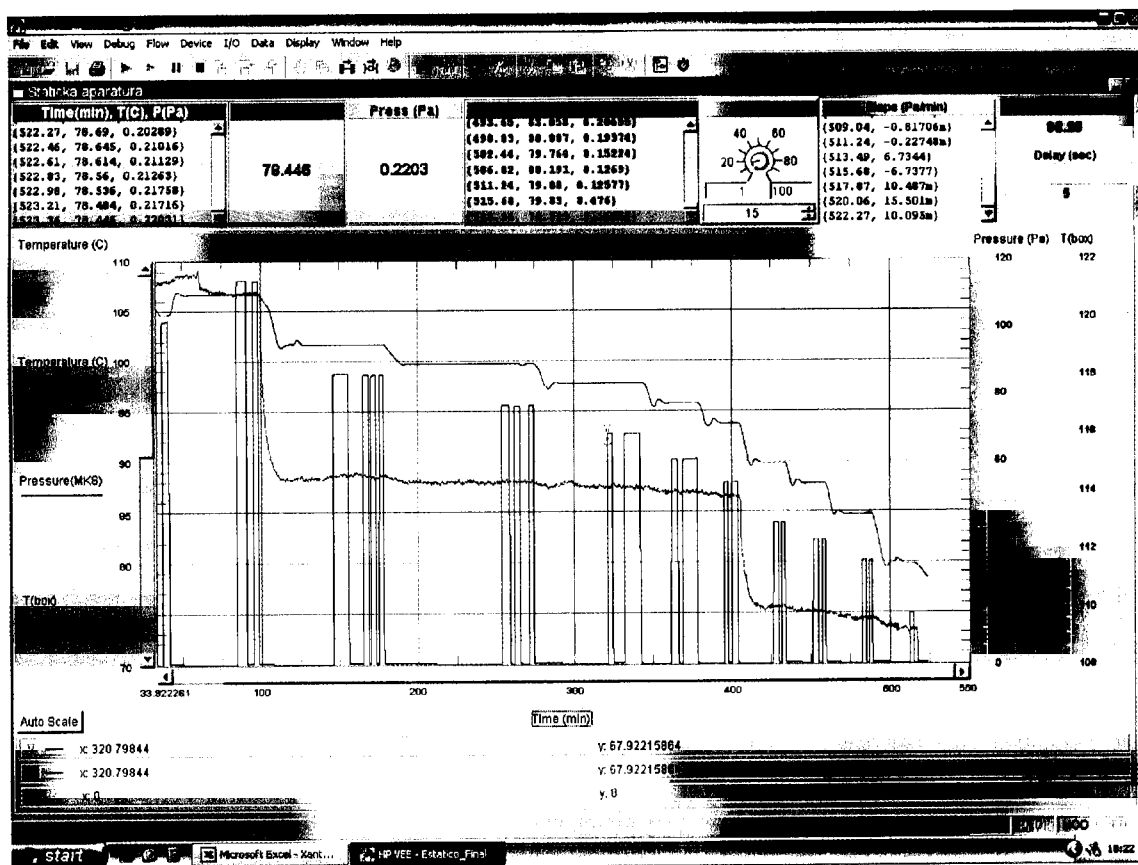


Figura 4.14- Imagem da monitorização dos dados, gerada a partir do programa *HP-VEE*.

4.4. Modo de funcionamento

De modo a facilitar a compreensão do procedimento experimental, apresenta-se na figura 4.15 um esquema simplificado da linha de pressão.

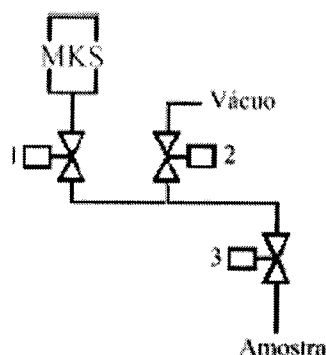


Figura 4.15- Representação simplificada da linha de pressão.

O primeiro passo no estudo de qualquer composto consiste na sua degasificação. Verificou-se experimentalmente que este processo é mais rápido se a amostra sólida for previamente fundida, pelo que se começa por colocar amostra na célula e aquecê-la até fundir, deixando-a solidificar de novo. Outra vantagem em pré fundir a amostra prende-se com o facto de, após solidificação, esta aderir melhor às paredes do tubo, aumentando o contacto térmico. No entanto, há que ter em atenção que os compostos que sofram decomposição térmica não podem ser sujeitos a este processo.

Em seguida, liga-se a célula à linha de pressão e deixa-se a amostra a degaseificar, com todas as válvulas abertas e a uma temperatura a que corresponda uma baixa pressão de vapor, de forma a evitar perdas significativas de composto.

Concluído o processo de degasificação da amostra, o banho e a estufa são programados para as temperaturas desejadas, devendo a temperatura da estufa ser sempre superior à temperatura do banho (e inferior a 150 °C, temperatura do manómetro). Após estabilização de ambas as temperaturas, é fechada a válvula 3 e só alguns minutos depois a válvula 2, de modo a dar tempo a que a linha de pressão seja totalmente evacuada, ficando esta a uma pressão estável perto do zero, que será a linha de base. Definida a linha de base, é aberta a válvula 3, sendo possível verificar um imediato e brusco aumento na pressão lida pelo sensor. Após estabilização do valor de pressão, é medida a sua diferença para a linha de base, que corresponderá à pressão de vapor da amostra àquela temperatura. A válvula 3 é encerrada e a 2 aberta, de modo a

evacuar a tubagem e se atingir de novo a linha de base. É então repetido o processo de medição até se obter valores de pressão de vapor concordantes. Por vezes, torna-se necessário abrir todas as válvulas durante um curto período de tempo para garantir a total desgasificação da amostra.

Na figura 4.14 encontram-se registadas as medições de pressão de vapor para dez temperaturas, sendo a linha vermelha correspondente à temperatura da amostra e a verde à temperatura da caixa termostatzada.

4.5. Resultados obtidos

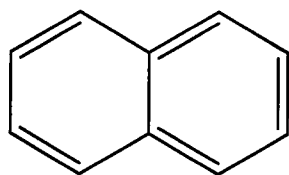
Como já anteriormente referido, o maior problema na medição de pressões de vapor com a nova instalação, prendia-se com o facto de a célula inicialmente utilizada, uma célula de vidro com uma ligação do tipo *Quick-Disconnects*, não ser suficientemente eficaz, permitindo a entrada de ar na linha de pressão. Assim, a medição de um valor de pressão de vapor era acompanhada de uma constante subida de pressão na linha, obrigando a uma extrapolação para o instante zero (instante em que se abre a válvula 3 na figura 4.15) a que corresponderia a pressão medida. Este método, embora pudesse ser utilizado, conduzia a uma grande imprecisão nos resultados, principalmente para temperaturas superiores a 80 °C, como se verifica no gráfico da figura 4.10. No entanto, verificou-se que, mesmo para baixas temperaturas, era impossível efectuar medições de pressão de vapor de substâncias líquidas, uma vez que o ar que entra na linha, mesmo em pequena quantidade, era suficiente para impedir o processo de desgasificação da amostra.

Estes problemas foram cabalmente resolvidos com a substituição da célula de vidro (e a respectiva ligação) por uma célula metálica ligada à linha de pressão por uma ligação 8 VCR. No entanto verificou-se que esta solução pode acarretar outro problema, que se prende com o facto de o metal ser um excelente condutor térmico, o que pode levar à existência de um gradiente de temperatura entre a estufa e a amostra. A solução encontrada para evitar este problema passa por manter uma diferença de temperaturas entre a estufa e a célula com a amostra não muito elevada (cerca de 15 °C) e aproximadamente constante, de modo a que a temperatura lida pela Pt 100 no fundo da célula corresponda o mais exactamente possível à temperatura da amostra. No caso de

medições de pressões de vapor a temperaturas abaixo da temperatura ambiente, é suficiente desligar a estufa.

Foram medidas as pressões de vapor de vários compostos, sólidos e líquidos, primeiramente com o objectivo de testar o aparelho e, posteriormente, com o intuito de comparar os resultados obtidos por este método com resultados obtidos pelo método de efusão de Knudsen anteriormente descrito (capítulo 3).

4.5.1. Naftaleno



Fórmula molecular: $C_{10}H_8$

Massa molar: $128.17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 91-20-3

O naftaleno é recomendado, pela IUPAC, como composto de referência para a medição de pressões de vapor inferiores a 1 kPa e, pela ICTAC (Confederação Internacional para a Análise Térmica e Calorimétrica), como composto padrão para a determinação de entalpias de sublimação, através de medições de pressões de vapor entre 0.1 Pa e 10^3 Pa.⁽⁷⁾

Foram determinadas as pressões de vapor do naftaleno entre 0.4 Pa e 124 Pa. O composto, adquirido à Aldrich Chemical Co., foi purificado por fusão por zonas, que lhe conferiu uma pureza superior a 99.99 %, conforme determinado por cromatografia gasosa.⁽¹⁾

A quantidade de amostra utilizada foi a necessária para que a altura desta no tubo não ultrapassasse 1 cm. As medições de pressão de vapor deste composto começaram por ser realizadas utilizando-se a célula de vidro. A determinada altura deste trabalho, tal como já referido, foi inevitável a sua substituição por uma célula metálica, com a respectiva ligação. Assim, foram medidas as pressões de vapor deste composto utilizando também a célula metálica, de forma a confrontar os resultados com os anteriores.

Os resultados obtidos, utilizando-se a célula de vidro, são exibidos na tabela 4.2. No gráfico da figura 4.16 é representado $\ln(p/p^0) = f(1/T)$ ($p^0 = 1$ Pa), onde não é facilmente perceptível, devido à baixa resolução gráfica, a existência da curvatura

correspondente a $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$. Do mesmo modo, os resultados obtidos utilizando-se a célula metálica são apresentados na tabela 4.3 e no gráfico da figura 4.17.

Foi ajustada a equação de Clarke-Glew com três parâmetros (equação 2.16) aos resultados obtidos com ambas as células, sendo os parâmetros termodinâmicos apresentados na tabela 4.4. O desvio padrão deste ajuste representa a diferença relativa entre a pressão de vapor calculada e experimental. Todos os parâmetros dizem respeito à temperatura de referência de 298.15 K e à pressão padrão, $p^0 = 10^5$ Pa.

Nos gráficos das figuras 4.18 e 4.19 é representada a aplicação do método do arco, descrito no capítulo 2, para os resultados obtidos com a célula de vidro e de metal, respectivamente. Como se pode verificar, para baixas temperaturas a precisão dos resultados é semelhante para ambas as células; no entanto, para temperaturas mais elevadas, a precisão das medições é superior quando se utiliza a célula metálica.

Tabela 4.2- Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do naftaleno com a célula de vidro.

<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa	<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa	<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa	<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa
267.16	0.359	275.19	0.942	283.17	2.316	298.20	11.02
267.16	0.355	275.19	0.946	283.18	2.325	298.25	11.15
268.15	0.407	276.14	1.061	283.18	2.367	303.15	17.94
268.17	0.407	276.15	1.059	283.19	2.342	303.15	17.97
269.18	0.464	277.17	1.191	283.19	2.318	303.16	17.98
269.18	0.462	277.19	1.200	283.19	2.360	303.18	17.97
270.16	0.517	278.14	1.331	283.20	2.323	308.14	28.68
270.16	0.519	278.15	1.338	288.14	3.968	308.15	28.64
270.17	0.525	278.17	1.334	288.15	3.972	308.27	28.90
271.20	0.591	278.19	1.331	288.15	4.010	313.15	45.03
271.20	0.592	279.19	1.490	288.17	3.980	313.15	45.08
272.17	0.663	279.19	1.490	288.19	3.992	313.18	45.01
272.20	0.667	280.19	1.671	293.18	6.699	318.21	69.70
273.17	0.751	280.19	1.668	293.20	6.768	318.22	69.62
273.17	0.748	281.19	1.860	293.20	6.757	318.25	69.75
273.17	0.746	281.20	1.862	298.18	11.10	323.19	105.8
274.18	0.843	281.21	1.860	298.19	11.16	323.24	105.9
274.19	0.842	282.17	2.078	298.19	11.09		
275.19	0.958	282.19	2.083	298.20	11.20		

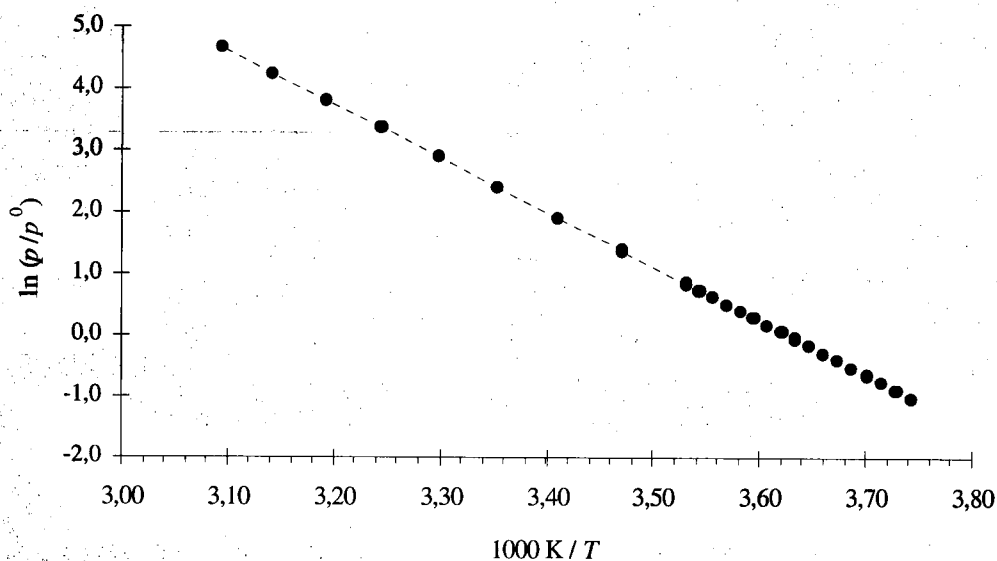


Figura 4.16- Representação gráfica de $\ln (p/p^0) = f \ 1/T$, onde $p^0 = 1 \text{ Pa}$, para o naftaleno utilizando a célula de vidro.

Tabela 4.3- Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do naftaleno com a célula de metal.

<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa	<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa	<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa	<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa
270.23	0.528	283.23	2.384	298.06	11.03	313.08	44.70
270.39	0.537	283.25	2.394	298.07	11.06	313.19	45.20
273.36	0.769	283.25	2.388	298.08	11.03	313.20	45.13
273.36	0.776	288.13	4.073	298.60	11.60	313.21	45.15
273.39	0.776	288.14	4.010	298.75	11.77	313.21	45.37
273.41	0.793	288.15	4.010	298.77	11.81	313.21	45.20
273.41	0.795	288.15	4.042	303.96	19.47	313.21	45.16
273.41	0.784	288.15	4.020	303.99	19.59	313.21	45.17
273.42	0.784	288.16	4.021	304.07	19.68	313.21	45.16
278.18	1.349	288.17	4.017	304.08	19.74	313.22	45.28
278.20	1.352	288.17	4.022	304.08	19.71	313.23	45.17
278.25	1.375	288.17	4.080	304.08	19.69	320.21	82.56
278.26	1.374	288.17	4.040	304.08	19.70	320.21	82.50
278.26	1.360	288.17	4.018	304.09	19.70	320.23	82.75
278.27	1.381	288.18	4.030	313.07	44.70	325.23	124.8
283.22	2.386	293.10	6.717	313.07	44.70	325.23	124.8
283.22	2.390	293.10	6.711	313.07	44.67		

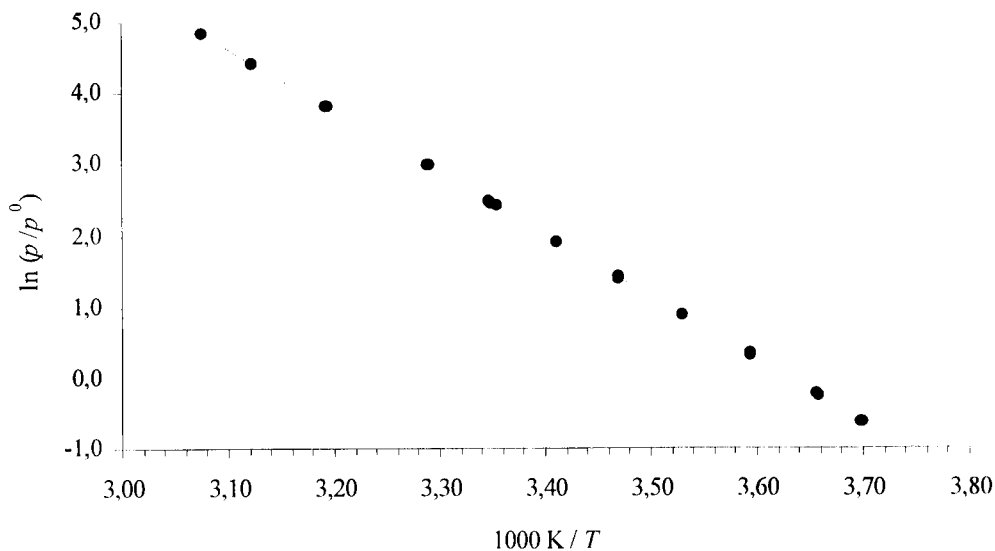


Figura 4.17- Representação gráfica de $\ln (p/p^0) = f\ 1/T$, onde $p^0 = 1\text{ Pa}$, para o naftaleno utilizando a célula de metal.

Tabela 4.4- Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do ajuste da equação Clarke-Glew aos resultados experimentais obtidos com a célula de vidro e com a célula de metal e respectivo desvio padrão, s.

Célula	θ	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^0$	s
	K	J·mol ⁻¹	J·mol ⁻¹	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	
vidro	298.15	22583 ± 2	72698 ± 38	-30.7 ± 3.8	0.0005
metal	298.15	22563 ± 2	72410 ± 33	-33.5 ± 4.4	0.0005

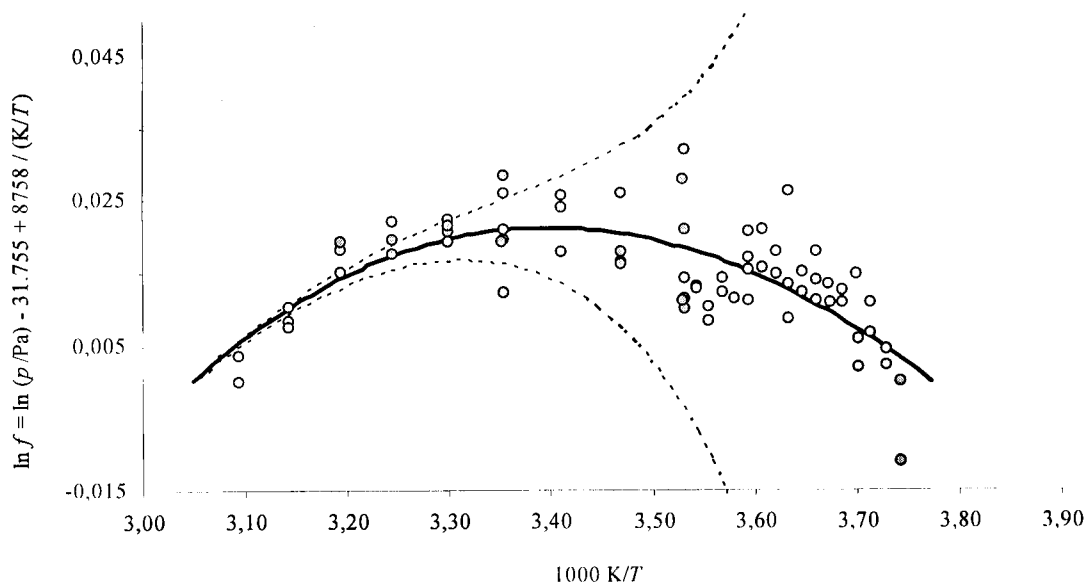


Figura 4.18- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados do naftaleno utilizando a célula de vidro. ---- - Banda de confiança para um erro de 0.05 Pa na pressão medida.

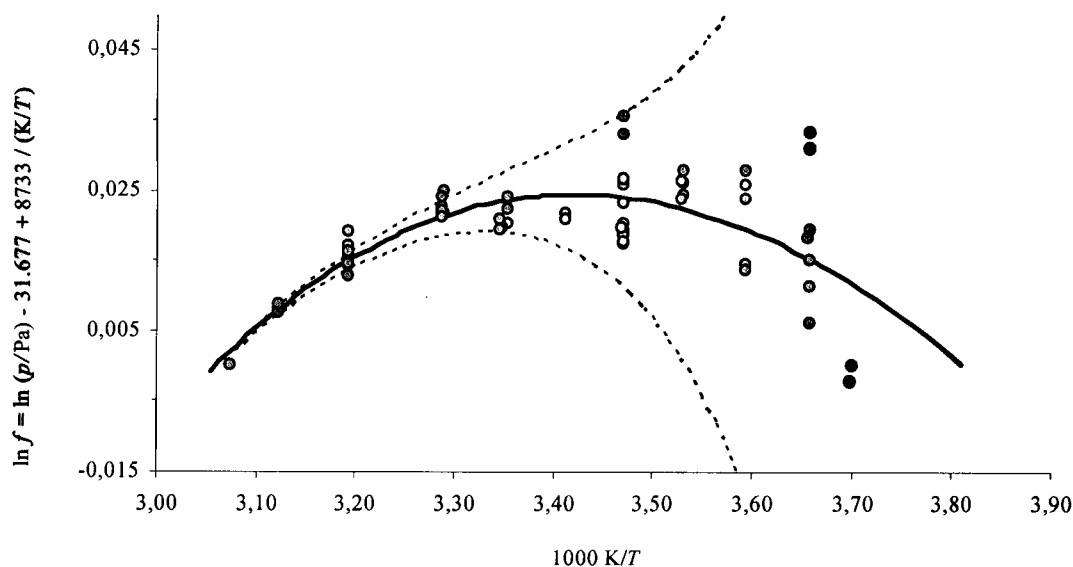


Figura 4.19- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados do naftaleno utilizando a célula de metal. --- Banda de confiança para um erro de 0.05 Pa na pressão medida.

Por outro lado, analisando os parâmetros termodinâmicos obtidos pela equação de Clarke-Glew da tabela 4.4, verifica-se não haver diferença significativa quando se utilizam as células de vidro ou metal, para esta gama de temperaturas.

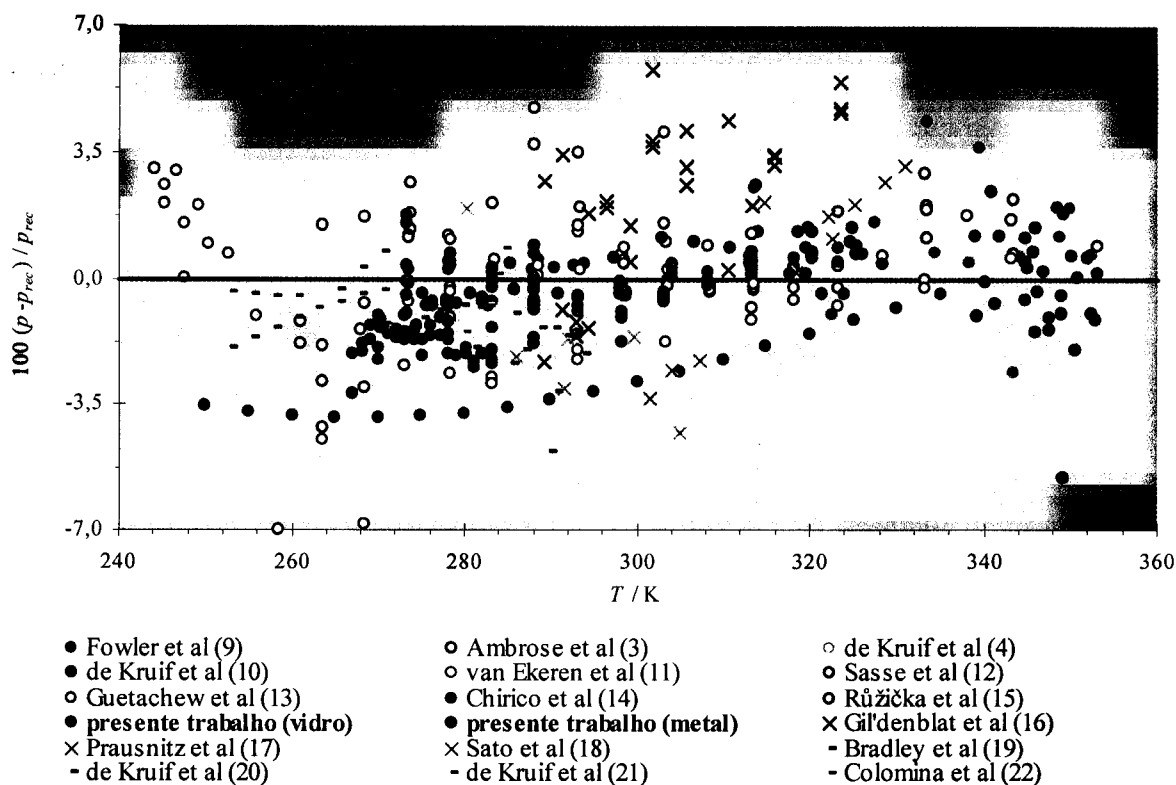


Figura 4.20- Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos neste trabalho e das séries de resultados encontrados na literatura, relativamente às pressões de vapor recomendadas por van der Linde *et al.*⁽⁸⁾ o – métodos estáticos; x – métodos de saturação de gás; - - métodos de efusão.

No gráfico da figura 4.20 são apresentados os desvios relativos das duas séries de resultados aqui determinados, em relação aos valores de pressão de vapor recomendados por van der Linde *et al.*,⁽⁸⁾ assim como dos resultados obtidos por outros investigadores.

É de salientar a excelente concordância verificada entre os valores de pressões de vapor medidos neste trabalho com a célula metálica e os valores recomendados. Para as temperaturas mais baixas, verifica-se que os valores medidos utilizando a célula de vidro são apenas muito ligeiramente inferiores. É ainda de realçar o facto de, para além da boa exactidão, as medições efectuadas neste trabalho apresentam boa precisão, quando comparadas com os valores da literatura.

A tabela 4.5 apresenta uma comparação entre os valores obtidos no presente trabalho, no cálculo de parâmetros termodinâmicos à temperatura de 298.15 K e à pressão padrão ($p^0 = 10^5$ Pa), e os valores encontrados na literatura.

Os valores encontrados neste trabalho, utilizando ambas as células, estão em perfeita concordância com os valores recomendados, quer por van der Linde *et al.*,⁽⁸⁾ quer pela Confederação Internacional para a Análise Térmica e Calorimétrica.⁽⁷⁾ No que respeita aos valores de $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$, verifica-se que existe alguma dispersão nos valores da literatura, sendo que os valores mais baixos se encontram de acordo com os valores medidos neste trabalho. Chirico *et al.*⁽²⁹⁾ determinaram calorimetricamente o valor de $165.63 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a capacidade calorífica do cristal, $C_{p,m}^0(\text{cr})$; conjugando este valor com o valor referido pela Thermodynamics Research Centre,⁽³⁰⁾ para a capacidade calorífica do gás, $C_{p,m}^0(\text{g})$, de $133.02 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, obtém-se $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0 = -32.61 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, um valor em excelente concordância com os valores aqui determinados.

Tendo em conta todos os aspectos analisados para os resultados obtidos para o naftaleno, verifica-se uma excelente qualidade nos resultados obtidos, principalmente quando utilizada a célula metálica com a respectiva ligação VCR.

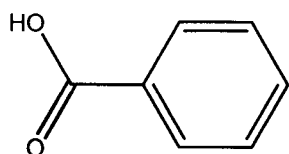
4. Testes a um novo aparelho para medições de pressões de vapor

Tabela 4.5- Comparação entre os valores obtidos no presente trabalho, no cálculo de parâmetros termodinâmicos à temperatura de 298.15 K e à pressão padrão ($p^0=10^5$ Pa), e alguns valores encontrados na literatura, para o naftaleno.

Autor	Ref ^a / método	$\Delta_{cr}^g G_m^0$	$\Delta_{cr}^g H_m^0$	$\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$	p Pa
		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
de Kruif <i>et al.</i>	10 / MC	22.55	72.51 ± 0.07	-57.5 ± 4	11.20
Ambrose <i>et al.</i>	3/ MC	22.55	72.50 ± 0.25		11.22
van der Linde <i>et al.</i>	8 / R ₁	22.56	72.26	-46	11.16
Chirico <i>et al.</i>	14 / PI+E	22.64	72.64	-37	10.83
Růžicka <i>et al.</i>	15 / MC	22.61	72.44	-32.81	10.92
Sinke	23 / SG	22.61		-32.3	10.93
Colomina <i>et al.</i>	22 / EK		72.8 ± 0.3		
van Ekeren <i>et al.</i>	11 / SR	22.63	72.92 ± 0.37		
de Kruif	23 / TE		72.6 ± 0.5		
Torres-Gomez <i>et al.</i>	24/d.s.c.		72.32 ± 0.40		
Miller	25 / EK		72.7 ± 0.3	-59	
Morawetz	26 / C		72.05 ± 0.3		
Irving	27 / C		73.0 ± 0.3		
Speirs <i>et al.</i>	28 / C		73.2 ± 1		
Guetchew <i>et al.</i> ^a	13 / MC	22.60	72.75 ± 0.11	-50 ± 8	10.98
Fowler <i>et al.</i> ^a	9 / MC	22.51	72.04 ± 2.9	-45.8	11.40
Sato <i>et al.</i> ^a	18 / SG	22.72	77.24		10.45
Sasse <i>et al.</i> ^a	12 / MC	22.51	72.52 ± 0.10	-67.8	11.37
Sabbah <i>et al.</i>	7 / R ₂		72.60 ± 0.6		
P. trabalho (cél. vidro)	MC	22.58	72.70 ± 0.04	-30.7 ± 3.8	11.06
P. trabalho (cél. metal)	MC	22.56	72.41 ± 0.03	-33.5 ± 4.4	11.15

MC- manómetro de capacitância; R₁- valores recomendados; PI+E- pistão inclinado + ebuliometria; SG- saturação de gás; EK- efusão de Knudsen; SR- “spinning rotor”; TE- torção-efusão; d.s.c.- calorimetria de varrimento diferencial; C- calorimétrico; R₂- recomendado pela ICTAC. *a*- valores calculados neste trabalho a partir dos resultados apresentados na respectiva referência.

4.5.2. Ácido Benzóico



Fórmula molecular: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

Massa molar: $122.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 65-85-0

Foi utilizada uma amostra de ácido benzóico padrão NIST 39i na medição de pressões de vapor entre 0.4 e 69 Pa.

Embora o ácido benzóico não seja considerado um composto padrão para a determinação de valores de pressão de vapor, é considerado um padrão, tanto pela IUPAC como pela ICTAC, para a determinação de entalpias de sublimação de compostos com uma pressão de vapor de cerca de 0.1 Pa a 298 K.^(31,7)

O procedimento utilizado foi semelhante ao anteriormente descrito, sendo que neste caso tinha sido ainda utilizada ainda a célula de vidro.

Os resultados obtidos são exibidos na tabela 4.6, enquanto que o gráfico da figura 4.21 representa $\ln(p/p^0) = f(1/T)$ ($p^0 = 1$ Pa).

Ajustada a equação de Clarke-Glew com três parâmetros (equação 2.16) aos resultados obtidos, obtiveram-se os parâmetros termodinâmicos apresentados na tabela 4.7. Todos os parâmetros dizem respeito à temperatura de referência de $T = 298.15$ K e à pressão padrão, $p^0 = 10^5$ Pa. No gráfico da figura 4.22 representa-se a aplicação do método do arco aos resultados obtidos.

Tabela 4.6- Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do ácido benzóico com a célula de vidro.

T / K	p / Pa	T / K	p / Pa	T / K	p / Pa	T / K	p / Pa
310.19	0.449	320.13	1.368	328.08	3.115	348.06	20.57
310.20	0.448	321.59	1.618	328.08	3.145	348.06	20.66
311.65	0.550	321.62	1.612	328.10	3.159	348.07	20.62
311.66	0.535	323.12	1.911	330.13	3.801	348.08	20.92
311.67	0.541	323.13	1.861	330.13	3.807	353.04	32.08
313.10	0.621	323.14	1.856	333.06	5.193	353.05	32.14
313.12	0.650	323.15	1.855	333.07	5.088	353.06	32.06
313.13	0.650	323.16	1.865	333.07	5.110	358.04	48.94
315.60	0.852	325.12	2.333	333.13	5.159	358.07	49.03
315.62	0.852	325.13	2.286	338.09	8.217	362.03	68.14
318.10	1.123	325.15	2.295	338.10	8.222	362.03	68.11
318.11	1.120	326.59	2.706	343.07	13.08		
318.12	1.102	326.60	2.681	343.09	13.01		
320.10	1.363	326.63	2.726	343.11	13.19		

4. Testes a um novo aparelho para medições de pressões de vapor

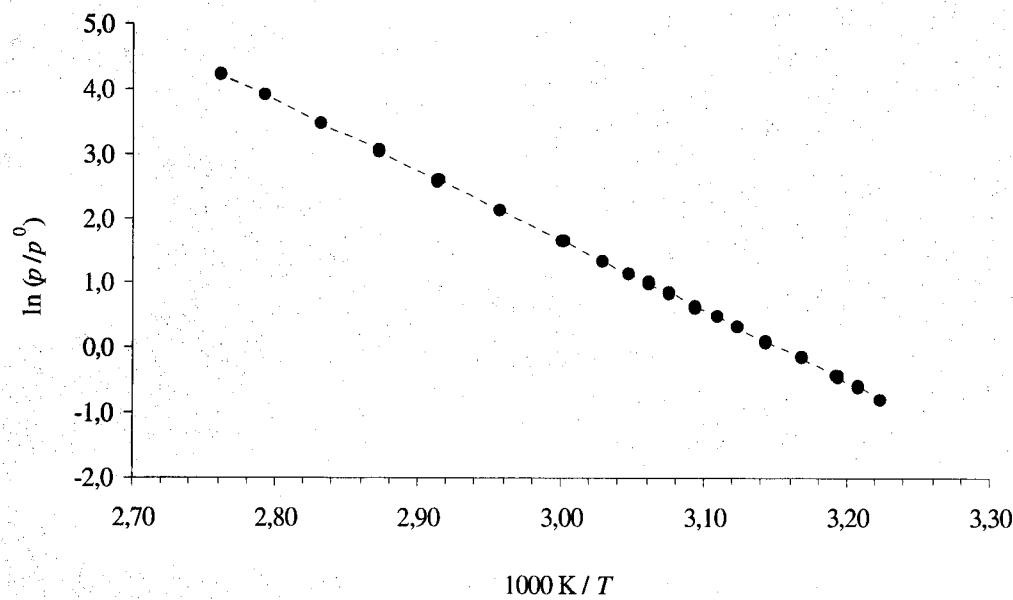


Figura 4.21- Representação gráfica de $\ln (p/p^0) = f 1/T$, onde $p^0 = 1$ Pa, para o ácido benzóico utilizando a célula de vidro.

Tabela 4.7- Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do ajuste da equação Clarke-Glew aos resultados experimentais obtidos com a célula de vidro para o ácido benzóico, e respectivo desvio padrão, s.

Célula	θ	$\Delta_{cr}^g G_m^0$	$\Delta_{cr}^g H_m^0$	$\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$	s
	K	J·mol ⁻¹	J·mol ⁻¹	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	
vidro	298.15	34009 ± 25	91363 ± 488	-36.5 ± 13.3	0.0114

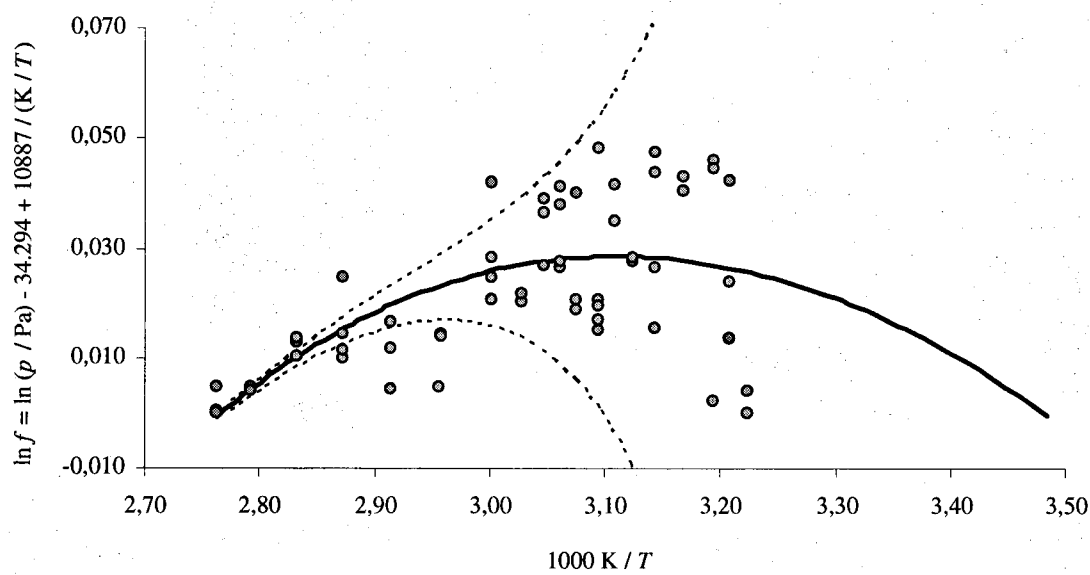


Figura 4.22- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados do ácido benzóico utilizando a célula de vidro. ---- - Banda de confiança para um erro de 0.05 Pa na pressão medida.

No gráfico da figura 4.23 são apresentados os desvios relativos da série de resultados aqui determinados, em relação aos valores de pressão de vapor medidos por de Kruif e Blok,⁽³²⁾ assim como dos resultados obtidos por outros investigadores.

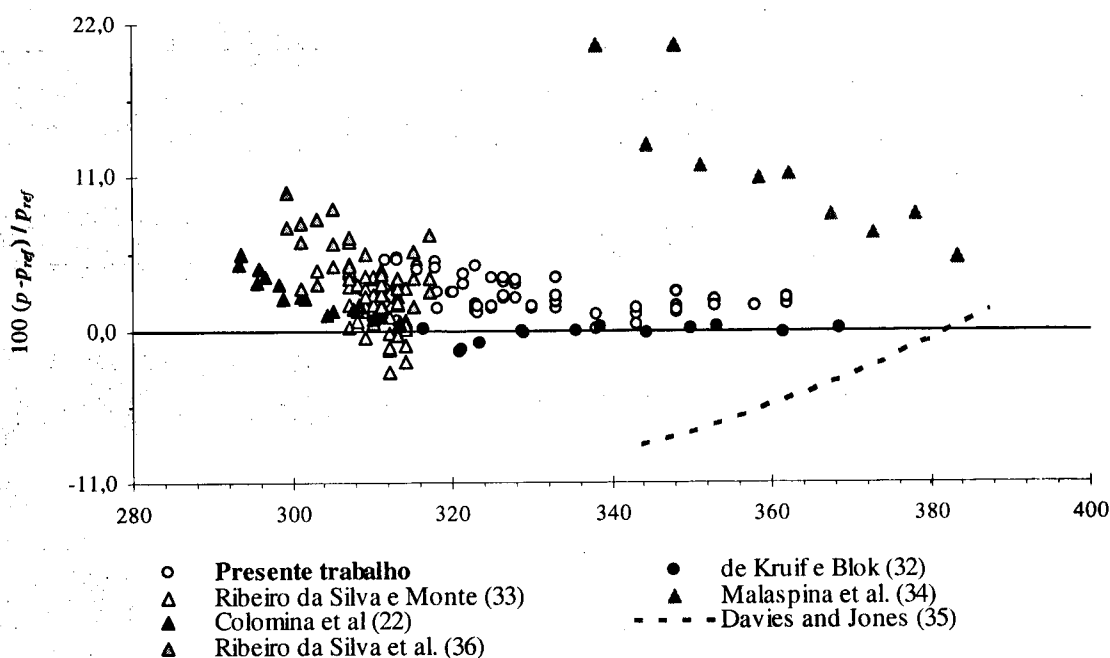


Figura 4.23- Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos neste trabalho e das séries de resultados encontrados na literatura, relativamente às pressões de vapor medidas por de Kruif e Blok.⁽³²⁾ ○ – métodos estáticos; △ – métodos de efusão de Knudsen; - - método de saturação de gás. Não foram apresentados resultados da literatura com desvios maiores do que os considerados no gráfico.

Verifica-se que as pressões medidas no presente trabalho são ligeiramente superiores às medidas por de Kruif e Blok; no entanto, é de salientar a boa conciliação entre as pressões medidas neste trabalho e as pressões medidas pelo método de efusão de Knudsen, quer por Colomina *et al.*,⁽²²⁾ quer por Ribeiro da Silva e Monte⁽³³⁾ e Ribeiro da Silva *et al.*⁽³⁶⁾

Na tabela 4.8 apresenta-se uma comparação entre os valores obtidos no presente trabalho, no cálculo de parâmetros termodinâmicos à temperatura de 298.15 K e à pressão padrão (10^5 Pa), e os valores encontrados na literatura.

Os valores de $\Delta_{cr}^g G_m^0$, $\Delta_{cr}^g H_m^0$ e p encontrados neste trabalho estão em boa concordância com os valores da literatura. No entanto, existe apenas um valor experimental de $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$, determinado por de Kruif e Blok,⁽³²⁾ pelo que não é possível tecer grandes considerações acerca do valor encontrado neste trabalho. Stull⁽⁴¹⁾ refere

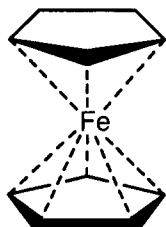
um valor de $103.47 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para a capacidade calorífica do gás, $C_{p,m}^0(\text{g})$, enquanto Konicek *et al.*⁽⁴²⁾ encontraram o valor de $146.80 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para $C_{p,m}^0(\text{cr})$. Conjugando estes valores, obtém-se para $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^0$ um valor de $-43.33 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, para $T = 298.15 \text{ K}$, próximo dos valores encontrados quer por Kruif e Blok, quer neste trabalho.

Tabela 4.8- Comparação entre os valores obtidos no presente trabalho, no cálculo de parâmetros termodinâmicos à temperatura de 298.15 K e à pressão padrão ($p^0 = 10^5 \text{ Pa}$), e alguns valores encontrados na literatura, para o ácido benzóico.

Autor	Ref ^a / método	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^0$	p
		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa
de Kruif e Blok	32 / MC	34.12	92.11 ± 0.25	-48.4 ± 5	0.105
Ribeiro da Silva e Monte	33 / EK	33.96	89.26 ± 0.85		0.112
Ribeiro da Silva <i>et al.</i>	36 / EK	33.99	90.4 ± 0.4		0.111
Ribeiro da Silva <i>et al.</i> ^a	37 / EK	33.99	91.07 ± 0.83		0.111
Ribeiro da Silva <i>et al.</i> ^a	37 / TE	33.85	89.96 ± 0.83		0.117
Ribeiro da Silva <i>et al.</i> ^a	37 / SR	33.82	89.45 ± 0.27		0.119
Sabbah <i>et al.</i>	7 / R ₁		89.7 ± 1.0		
Cox	31 / R ₂		89.7 ± 0.5		
Colomina <i>et al.</i> ^a	22 / EK	34.02	90.6 ± 0.2		0.110
Malaspina <i>et al.</i>	34 / EK		89.0 ± 0.3		
Malaspina <i>et al.</i>	34 / C		89.3 ± 0.4		
Sachinidis e Hill	38 / Sp		85 ± 2		
Sachinidis e Hill	38 / SG		88.1 ± 2		
Zielenkiewicz <i>et al.</i>	39 / SG		90.5 ± 0.3		
de Kruif	40 / TE		90.4 ± 1		
Torres-Gomez <i>et al.</i>	24/ d.s.c		89.23 ± 0.95		
Davies and Jones	35 / SG		94.37 ± 0.42		
P. trabalho (cél. vidro)	MC	34.01	91.4 ± 0.5	-36.5 ± 13.3	0.110

MC- manómetro de capacitância; R₁- valores recomendados; SG- saturação de gás; EK- efusão de Knudsen; SR- “spinning rotor”; TE- torção-efusão; d.s.c.- calorimetria de varrimento diferencial; C- calorimétrico; Sp- “Spoon”; R₁- recomendado pela ICTAC. R₂- recomentado pela IUPAC. *a*- valores calculados neste trabalho a partir dos resultados apresentados na respectiva referência.

4.5.3. Ferroceno



Fórmula molecular: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$

Massa molar: $186.04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 102-54-5

O ferroceno é provavelmente o composto organometálico mais conhecido e mais investigado. É um composto de referência padrão recomendado pela ICTAC (Confederação Internacional para a Análise Térmica e Calorimétrica) para a determinação de entalpias de sublimação, através de medições de pressões de vapor entre 0.1 Pa e 166 Pa.⁽⁷⁾

O composto, adquirido à Janssen Chimica, foi purificado por sublimação a pressão reduzida, tendo sido determinada por cromatografia gasosa a pureza de 99.89 %, utilizando-se uma coluna *semicapilar HP5*.

O procedimento utilizado na medição de pressões de vapor foi o mesmo de sempre, sendo que neste caso foi ainda utilizada a célula de vidro. Tal como anteriormente, os resultados obtidos são exibidos na tabela 4.9, ao passo que no gráfico da figura 4.24 é representado $\ln(p/p^0) = f(1/T)$ ($p^0 = 1$ Pa). Foi ajustada a equação de Clarke-Glew com três parâmetros aos resultados obtidos, encontrando-se os parâmetros termodinâmicos apresentados na tabela 4.10, relativos à temperatura de referência de $T = 298.15$ K e à pressão padrão, $p^0 = 10^5$ Pa. No gráfico da figura 4.25 é representada a aplicação do método do arco.

Tabela 4.9- Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do ferroceno com a célula de vidro.

<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa	<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa	<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa	<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa
288.16	0.357	300.71	1.296	323.07	9.955	343.01	47.85
288.17	0.341	303.14	1.613	323.08	9.948	343.01	47.86
288.18	0.356	303.15	1.661	323.08	9.948	343.01	47.68
290.67	0.4499	303.15	1.616	328.05	15.01	348.08	69.42
290.67	0.454	305.16	1.951	328.05	15.19	348.09	69.43
290.68	0.456	305.19	1.968	328.05	14.95	353.06	97.48
293.18	0.597	308.15	2.613	328.06	14.89	353.07	98.19
293.20	0.595	308.16	2.641	328.06	14.85	353.08	98.08
295.68	0.779	308.16	2.614	333.03	22.28	355.93	120.8
295.69	0.774	313.15	4.171	333.04	22.34	356.05	121.2
298.17	0.991	313.17	4.156	333.04	22.27	356.06	121.2
298.17	0.991	318.09	6.401	338.02	33.25		
298.20	1.006	318.15	6.504	338.02	33.27		

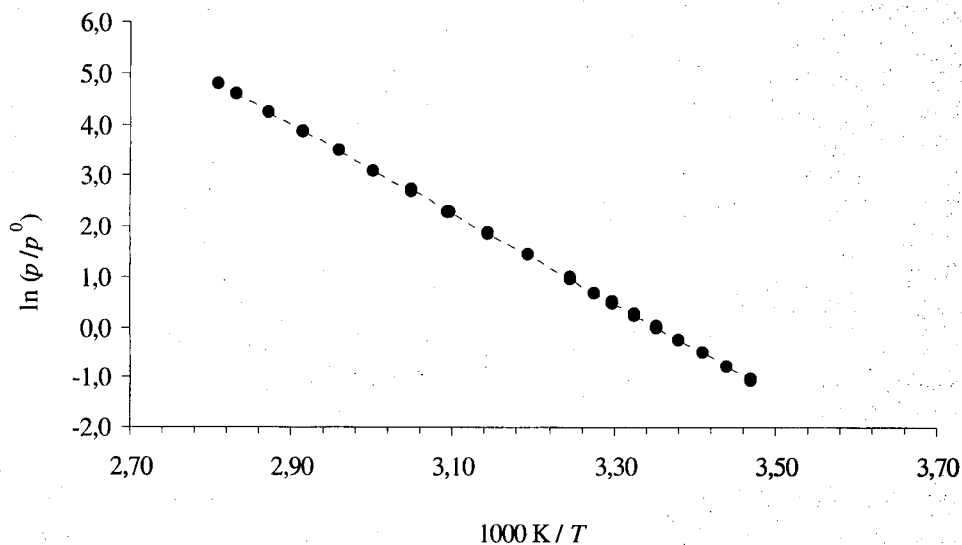


Figura 4.24- Representação gráfica de $\ln (p/p^0) = f\ 1/T$, onde $p^0 = 1\text{ Pa}$, para o ferroceno, utilizando a célula de vidro.

Tabela 4.10- Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do ajuste da equação Clarke-Glew aos resultados experimentais obtidos com a célula de vidro para o ferroceno e respectivo desvio padrão, s.

Célula	θ K	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^0$ J·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^0$ J·mol ⁻¹	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^0$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	s
vidro	298.15	28562 ± 5	74488 ± 134	-45.4 ± 6.8	0.0095

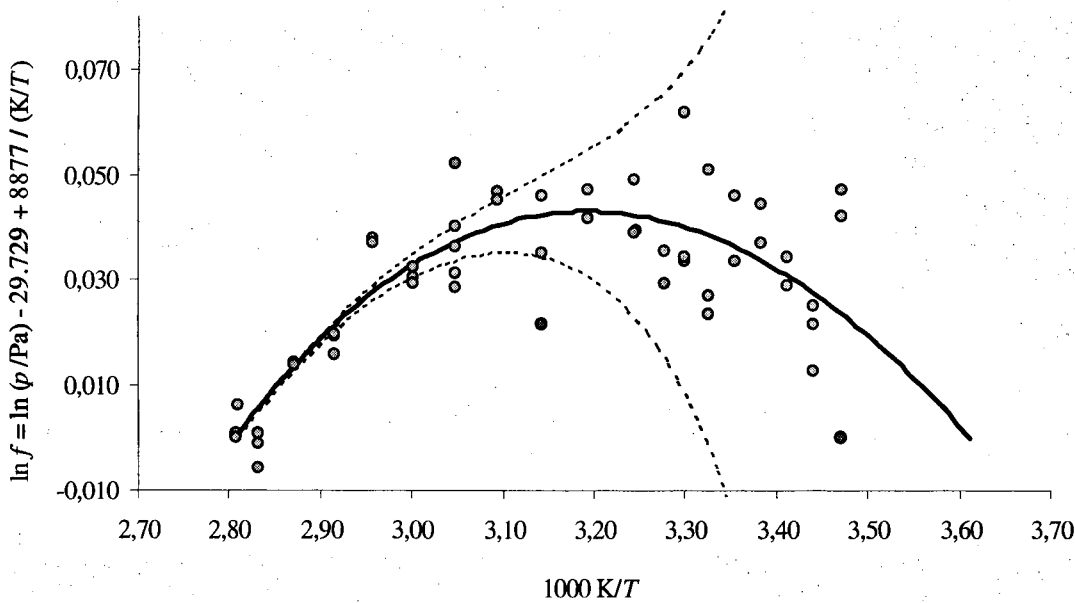


Figura 4.25- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados do ferroceno utilizando a célula de vidro. ---- - Banda de confiança para um erro de 0.05 Pa na pressão medida.

Os desvios relativos da série de resultados aqui determinados, em relação aos valores de pressão de vapor medidos por Jacobs *et al.*,⁽⁴³⁾ são apresentados no gráfico da figura 4.26, onde se apresentam também os desvios dos resultados obtidos por outros investigadores.

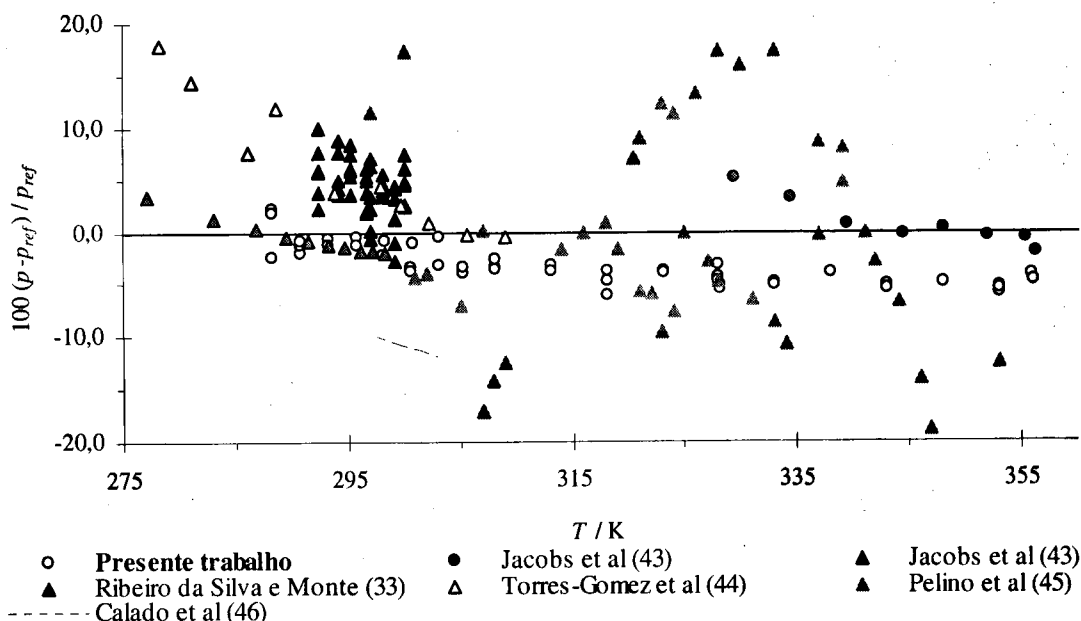


Figura 4.26- Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos neste trabalho e das séries de resultados encontrados na literatura, relativamente às pressões de vapor medidas por Jacobs *et al.*⁽⁴³⁾ ○ – métodos estáticos; △ – métodos de efusão; - - resultados calculados a partir da equação de respectiva referência.

O ferroceno, sendo um padrão primário para entalpias de sublimação, não é ainda considerado um padrão para a determinação de pressões de vapor uma vez que, como se pode visualizar no gráfico da figura 4.26, a quantidade e qualidade dos resultados existentes na literatura não são ainda suficientes. Assim sendo, é difícil avaliar a qualidade dos resultados aqui obtidos, ainda que, principalmente para pressões superiores, estes se encontrem coerentes com os valores encontrados por Jacobs *et al.*

Os parâmetros termodinâmicos de sublimação obtidos são apresentados na tabela 4.11 em conjunto com os valores encontrados na literatura. Analisando os resultados, é notória alguma divergência entre eles, principalmente no que diz respeito aos valores de $\Delta_{cr}^g H_m^0$, ainda que o valor obtido neste trabalho se encontre concordante tanto com o valor recomendado como com os valores encontrados por Jacobs *et al.*, atendendo às respectivas incertezas experimentais.

4. Testes a um novo aparelho para medições de pressões de vapor

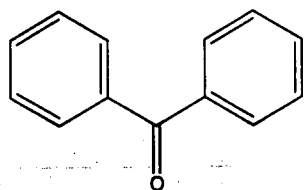
Utilizando valores de Jans e Gjaldbek⁽⁵¹⁾ e Lippincott e Nelson⁽⁵²⁾ para a fase sólida e gasosa, respectivamente, obtém-se $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0 = -33.5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, a $T = 298.15 \text{ K}$. Face à escassez de resultados experimentais para $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$, não é viável tecer grandes considerações acerca do valor aqui obtido.

Tabela 4.11- Comparação entre os valores obtidos no presente trabalho, no cálculo de parâmetros termodinâmicos à temperatura de 298.15 K e à pressão padrão ($p^0 = 10^5 \text{ Pa}$), e alguns valores encontrados na literatura, para o ferroceno.

Autor	Ref ^a / método	$\Delta_{cr}^g G_m^0$	$\Delta_{cr}^g H_m^0$	$\Delta_{cr}^g C_{p,m}^0$	p
		$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa
Jacobs <i>et al.</i>	43/MC+E	28.52	75.64 ± 0.36	-71 ± 17	1.01
Jacobs <i>et al.</i> ^a	43 / E	28.54	73.98 ± 0.47		1.0
Ribeiro da Silva e Monte	33 / EK	28.44	72.39 ± 1.0		1.04
Sabbah <i>et al.</i>	7 / R		73.42 ± 1.08		
Torres-Gomez <i>et al.</i> ^a	44 / EK	28.44	71.92 ± 0.36		1.04
Pelino <i>et al.</i> ^a	45 / TE	28.44	74.0 ± 2.0		1.04
Calado <i>et al.</i> ^a	46 / EK	28.78	72.60 ± 1.36		0.907
Kaplan <i>et al.</i>	47 / B		72.60 ± 1.36		
Andrews <i>et al.</i> ^a	48 / EK	28.63	72.73 ± 0.54		0.965
Edwadrs <i>et al.</i>	49 / EK	28.63	76.57 ± 0.13		0.963
Edwadrs <i>et al.</i>	49 / EK _{HP}	28.77	73.35 ± 0.42		0.910
Edwadrs <i>et al.</i>	49 / MCT		72.38 ± 1.26		
Santos <i>et al.</i>	50 / C		74.9 ± 1.7		
P. trabalho (cél. vidro)	MC	28.56	74.5 ± 0.1	-45.4 ± 6.8	0.991

MC- manómetro de capacitância; E- torção-efusão + efusão de Knudsen; R- valor recomendado; EK- efusão de Knudsen; TE- torção-efusão; B- manómetro de Bourdon; EK_{HP}- efusão de Knudsen com factor de Hiby e Pahl; MCT- manómetro de condutividade térmica; C- calorimétrico. *a*- valores calculados neste trabalho a partir dos resultados apresentados na respectiva referência.

4.5.4. Benzofenona

Fórmula molecular: $C_{13}H_{10}O$ Massa molar: $182.22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

N.º registo CAS: 119-61-9

A benzofenona, recomendada como uma substância padrão terciária para a medição de entalpias de sublimação,⁽⁷⁾ tem sido utilizada como substância de testes ou calibrante de aparelhos destinados à medição de pressões de vapor inferiores a 1 Pa.⁽⁵³⁾ Apesar de existir na literatura alguma quantidade de valores de entalpias de sublimação, continua a haver uma grande lacuna no que respeita a pressões de vapor.

A pressão de vapor da benzofenona no seu ponto triplo, $T_{pt} = 321 \text{ K}$, é apenas 1.4 Pa, o que faz com que a gama determinável de pressões de vapor da fase cristalina seja bastante reduzida; por outro lado, a benzofenona pode ser mantida na sua fase líquida metastável durante longos períodos de tempo, o que torna possível a medição de pressões de vapor da fase sólida e líquida à mesma temperatura. Assim, através da intersecção das duas linhas de pressão de vapor, será possível determinar o ponto triplo; a diferença entre os declives daquelas linhas na vizinhança do ponto triplo será igual à entalpia de fusão.

O composto foi purificado por recristalização em metanol e posterior sublimação em vácuo, o que lhe conferiu uma pureza superior a 99.99%, conforme determinado por cromatografia gasosa utilizando-se uma coluna *semicapilar HP5*.

Como referido anteriormente, não é possível efectuar medições de pressão de vapor de substâncias no estado líquido se a hermeticidade do sistema não for assegurada, pelo que a partir desta altura foi utilizada a célula metálica. Os resultados obtidos são exibidos na tabela 4.12, ao passo que no gráfico da figura 4.27 é representada a dependência $\ln(p/p^0) = f(1/T)$ ($p^0 = 1 \text{ Pa}$). Os parâmetros termodinâmicos das transições entre as fases condensadas e a fase gasosa são apresentados na tabela 4.13, enquanto que no gráfico da figura 4.28 se representa a aplicação do método do arco para os resultados relativos à fase líquida.

4. Testes a um novo aparelho para medições de pressões de vapor

Tabela 4.12- resultados obtidos na determinação de pressões de vapor da benzofenona com a célula metálica.

T / K	p / Pa	T / K	p / Pa	T / K	p / Pa	T / K	p / Pa
sólido							
310.09	0.394	313.09	0.559	316.07	0.797	319.06	1.110
310.09	0.395	313.09	0.561	316.07	0.795	319.54	1.171
310.10	0.396	313.10	0.563	317.05	0.886	319.55	1.172
311.09	0.444	314.08	0.636	317.06	0.885	319.55	1.173
311.10	0.441	314.08	0.634	317.06	0.886	320.04	1.239
311.12	0.442	314.08	0.632	318.02	0.987	320.05	1.239
312.09	0.500	315.07	0.709	318.03	0.987	320.06	1.241
312.09	0.495	315.07	0.708	318.04	0.987	320.54	1.310
312.09	0.495	315.07	0.708	319.04	1.108	320.54	1.310
312.10	0.497	316.07	0.799	319.05	1.109	320.54	1.308
líquido							
308.18	0.414	323.13	1.664	343.03	8.433	367.96	47.38
308.18	0.418	323.13	1.661	348.01	12.25	373.07	65.15
313.42	0.699	323.15	1.664	348.09	12.33	373.07	65.13
313.43	0.689	323.21	1.676	352.99	17.42	378.04	87.58
318.15	1.076	328.06	2.546	352.99	17.41	378.04	87.68
318.15	1.076	328.07	2.551	357.95	24.55	383.32	119.1
321.14	1.387	328.21	2.573	357.96	24.53	383.32	119.1
321.14	1.391	333.03	3.844	362.97	34.45	384.80	129.4
321.15	1.393	333.11	3.886	362.97	34.46	384.80	129.3
321.15	1.396	338.03	5.697	362.98	34.49	384.81	129.4
322.14	1.520	338.03	5.691	367.85	47.26		
322.15	1.525	343.02	8.481	367.95	47.42		

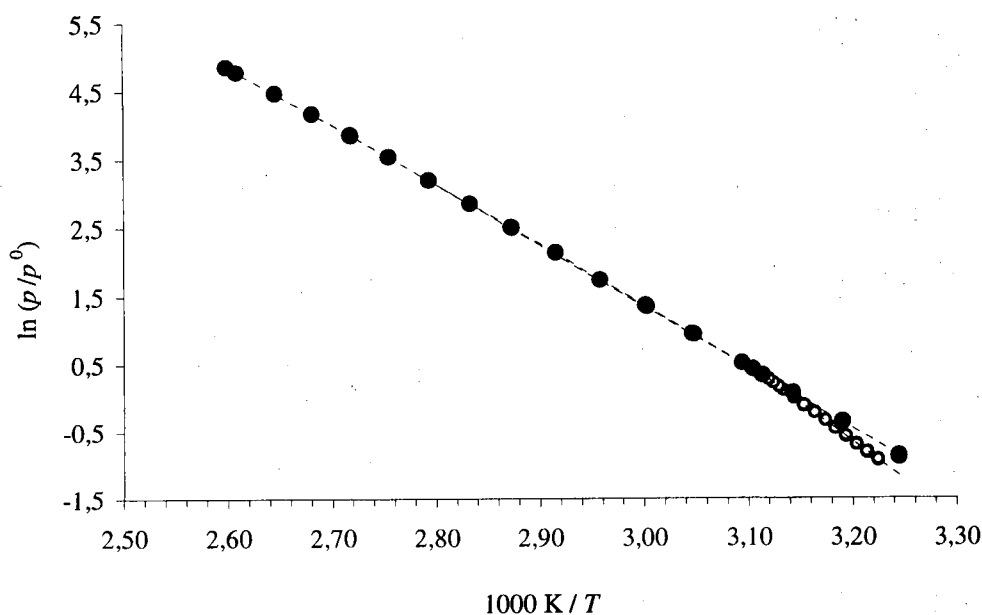


Figura 4.27- Representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$, onde $p^0 = 1$ Pa, para a benzofenona nos estados sólido e líquido, utilizando a célula metálica. ○- sólido; ●- líquido.

Tabela 4.13- Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do ajuste da equação Clarke-Glew aos resultados experimentais obtidos com a célula de metal para a benzofenona e respectivo desvio padrão, s.

Estado físico	θ K	$\Delta_{cr,l}^g G_m^0$ J·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g H_m^0$ J·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	s
sólido	298.15	34528 ± 9	95785 ± 163	-42 ^a	0.0052
	321.05	29859 ± 2	94827 ± 163	-42 ^a	0.0052
líquido	298.15	33263 ± 9	78781 ± 139	-107 ± 3	0.0045
	321.05	29859 ± 2	76326 ± 75	-107 ± 3	0.0045

^a- valor imposto.

O intervalo experimental de temperaturas da fase sólida é demasiado reduzido para se aplicar a equação de Clarke-Glew com três parâmetros. Optou-se então por se ajustar a equação de Clarke-Glew com dois parâmetros e impor o terceiro (a variação da capacidade calorífica entre as fases sólida e gasosa). Este processo é equivalente a aplicar a equação de Clausius-Clapeyron e posteriormente calcular os restantes parâmetros termodinâmicos a 298.15 K. A partir do método de contribuição de grupos de Benson⁽⁵⁴⁾ estimou-se o valor $C_p^0(g, 298.15 \text{ K}) = 181 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, ao passo que, segundo de Kruif,⁽⁵³⁾ $C_p^0(s, 298.15 \text{ K}) = 223 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, valor confirmado por Chirico *et al.*,⁽⁵⁵⁾ o que leva ao valor imposto na tabela 4.13. A partir destes valores e dos valores da tabela 4.13 é possível estimar $C_p^0(l, 298.15 \text{ K}) = 288 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, assim como $\Delta_{cr}^1 C_{p,m} = +65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

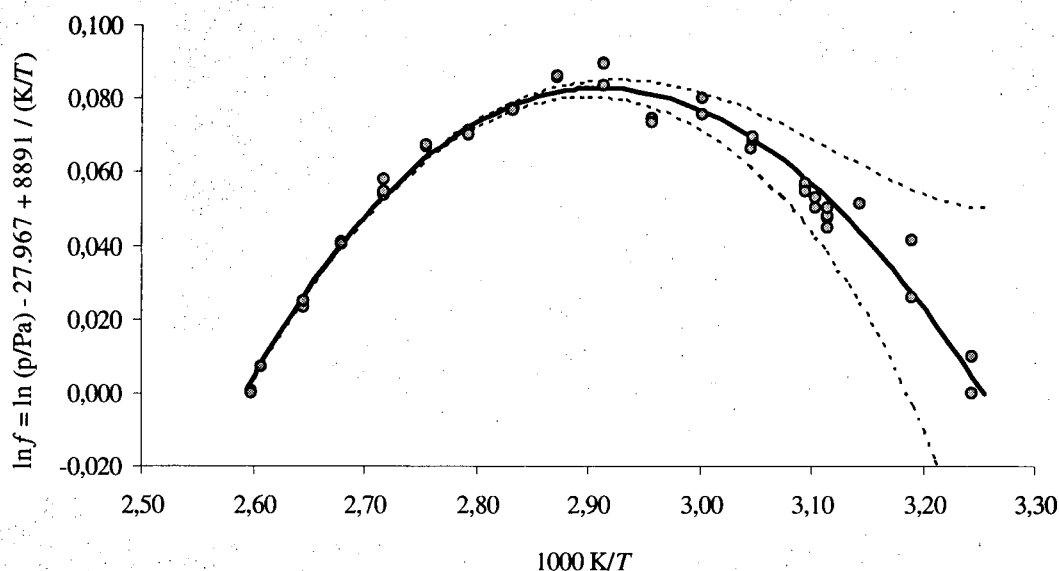


Figura 4.28- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados da benzofenona no estado líquido, utilizando a célula de metal. ---- - Banda de confiança para um erro de 0.02 Pa na pressão medida.

Foram também determinadas as coordenadas do ponto triplo ($T = 321.05 \text{ K}$, $p = 1.39 \text{ Pa}$) e a entalpia molar de fusão do composto, $\Delta_{cr}^1 H_m^0 = 18.50 \pm 0.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Na tabela 4.14 são apresentados vários parâmetros, quer determinados neste trabalho, quer existentes na literatura.

Tabela 4.14- Parâmetros termodinâmicos calculados para a benzofenona. As capacidades caloríficas referem-se à temperatura de 298.15 K; a entalpia molar de fusão padrão é referente ao respectivo ponto triplo.

Autor	$T_{\text{ponto triplo}}$ K	$P_{\text{ponto triplo}}$ Pa	$C_p^0(\text{cr})$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_p^0(\text{l})$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^1 C_{p,m}^0$ $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^1 H_m^0$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
de Kruif ⁽⁵³⁾	321.03	1.34	222.9	286.6	63.7	18194 ± 50
Chirico ⁽⁵⁵⁾	321.19		222.6	288.4	66.1	18606 ± 18
P. trabalho	321.05	1.39		288 ^a	65 ^b	18501 ± 160

a - valor calculado a partir do valor de $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} C_{p,m}^0$ apresentado na tabela 4.13 e considerando o valor $C_p^0(\text{g}) = 181 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ estimado pelo método de Benson⁽⁵⁴⁾; b - valor calculado a partir do valor $C_p^0(\text{cr}) = 223 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ e do valor $C_p^0(\text{l}) = 288 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Os desvios relativos dos resultados de pressões de vapor da benzofenona determinados no presente trabalho, assim como dos resultados obtidos por outros investigadores, para as fases cristalina e líquida, em relação aos valores de pressão de vapor medidos por de Kruif *et al.*,⁽⁵³⁾ são apresentados graficamente, respectivamente, nas figuras 4.29 e 4.30. Mais uma vez, os valores de pressão de vapor aqui encontrados encontram-se de acordo com os valores da literatura.

Na tabela 4.15 são apresentados valores de parâmetros termodinâmicos encontrados na literatura. Verifica-se uma boa concordância entre aqueles e os resultados obtidos neste trabalho, tanto para a fase sólida, como para a fase líquida.

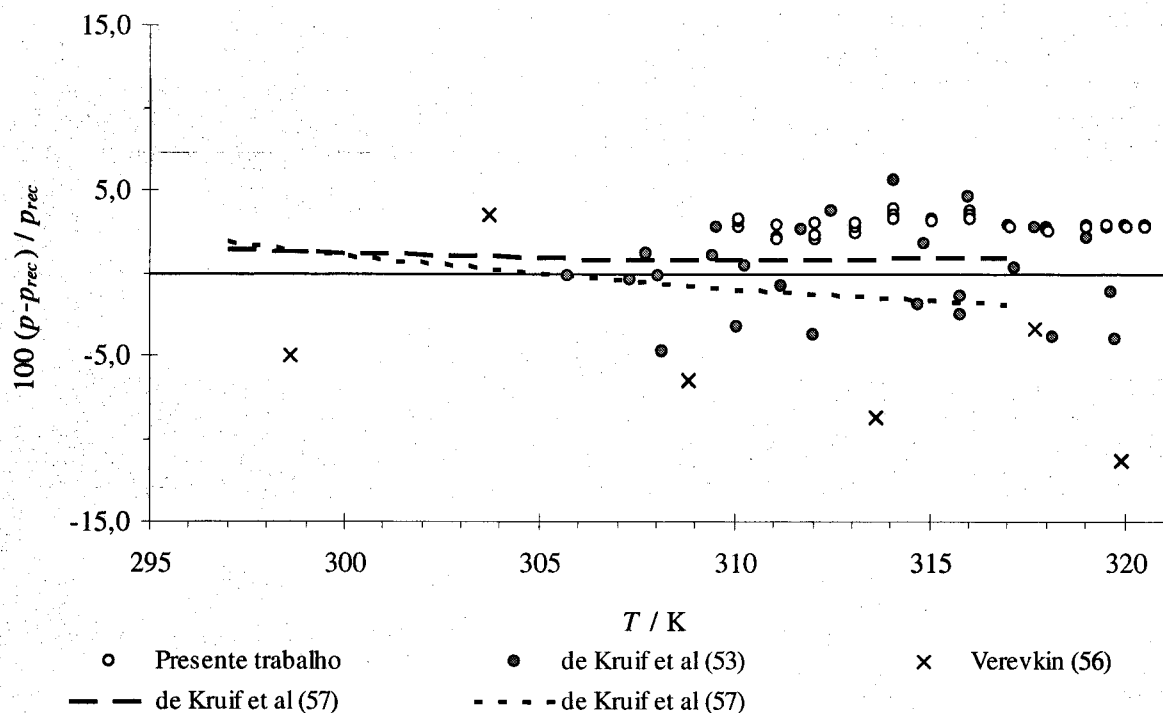


Figura 4.29- Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos neste trabalho e das séries de resultados encontrados na literatura, relativamente às pressões de vapor medidas por de Kruif *et al.*⁽⁵³⁾ para a benzofenona no estado sólido. ○ – métodos estáticos; × – método de saturação de gás; - - - resultados calculados a partir da equação de respectiva referência (efusão).

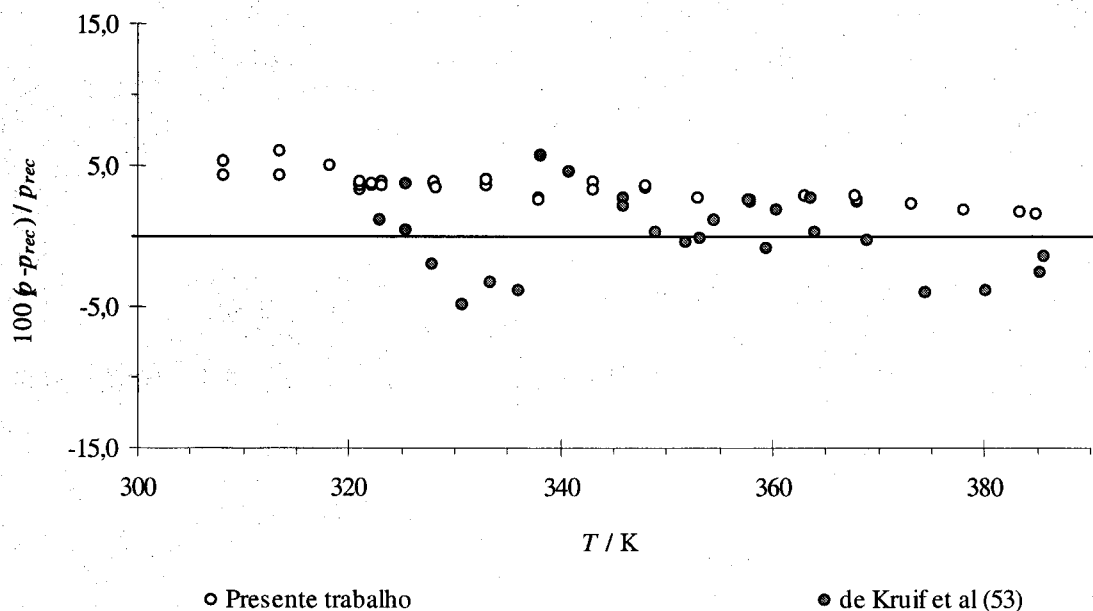


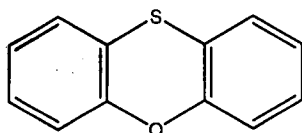
Figura 4.30- Representação gráfica dos desvios relativos dos resultados obtidos neste trabalho, relativamente às pressões de vapor medidas por de Kruif *et al.*⁽⁵³⁾ para a benzofenona no estado líquido.

Tabela 4.15- Comparação entre os valores obtidos no presente trabalho no cálculo de parâmetros termodinâmicos à pressão padrão ($p^0 = 10^5$ Pa) e alguns valores encontrados na literatura, para a benzofenona.

Autor	Ref ^a / método	T K	$\Delta_{cr,l}^g G_m^0$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g H_m^0$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$p(T)$ Pa
sólido						
de Kruif <i>et al.</i> ^a	53 / MC	298.15	34.59	95.69 ± 1.0		0.087
de Kruif <i>et al.</i> ^a	57 / TE	298.15	34.56	95.61 ± 0.84		0.088
de Kruif <i>et al.</i> ^a	57 / EK	298.15	34.56	94.31 ± 0.42		0.088
Verevkin	56 / SG	298.15	34.62 ^a	93.1 ± 2.2		0.086 ^a
Neumann-Volker ^a	58 / TE	298.15		95.2 ± 0.3		
de Kruif <i>et al.</i>	59/MCT	298.15		94.6 ± 0.8		
Morawetz	60 / C	298.15		93.35 ± 0.33		
Sabbah	61 / C	298.15		92.0 ± 0.83		
P. trabalho	MC	298.15	34.53	95.8 ± 0.2		0.089
líquido						
de Kruif <i>et al.</i>	53 / MC	321.03	29.97	76.68 ± 0.35	-107 ± 11	1.34
Neumann-Volker	58 / TE	309		78.2		
P. trabalho	MC	321.05	29.86	76.33 ± 0.08	-107 ± 3	1.39

MC- manómetro de capacitância; TE- torção-efusão; EK- efusão de Knudsen; SG- saturação de gás; MCT- manómetro de condutividade térmica; C- calorimétrico. *a*- valores calculados neste trabalho a partir dos resultados apresentados na respectiva referência.

4.5.5. Fenoxatina



Fórmula molecular: C₁₂H₈OS

Massa molar: 200.25 g·mol⁻¹

N.º registo CAS: 262-20-4

As pressões de vapor da fenoxatina foram determinadas no presente trabalho utilizando o método de efusão de Knudsen (ver capítulo 3). Apresentam-se agora os resultados das pressões de vapor deste composto medidas usando o método estático, com o intuito de comparar os resultados obtidos pelos dois métodos.

O composto foi obtido da Aldrich Co. e purificado por sublimação em vácuo, o que lhe conferiu uma pureza superior a 99.99%, conforme determinado por cromatografia gasosa, onde se utilizou uma coluna *semicapilar HP5*.

Uma vez que a pressão de vapor deste composto à temperatura do seu ponto triplo, $T_{pt} = 329\text{ K}$, é apenas 1.6 Pa, foi também possível o seu estudo na fase líquida tendo sido, portanto, utilizada a célula metálica. Tal momo no caso anterior, também a fenoxatina apresenta uma fase líquida metastável.

Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 4.16, sendo representado $\ln(p/p^0) = f\ 1/T$ ($p^0 = 1\text{ Pa}$) no gráfico da figura 4.31. Os parâmetros termodinâmicos de sublimação e de vaporização são apresentados na tabela 4.17 e a aplicação do método do arco para a fase líquida no gráfico da figura 4.32.

Tabela 4.16- Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor da fenoxatina com a célula metálica.

<i>T / K</i>	<i>p / Pa</i>	<i>T / K</i>	<i>p / Pa</i>	<i>T / K</i>	<i>p / Pa</i>	<i>T / K</i>	<i>p / Pa</i>
sólido							
318.05	0.452	322.02	0.719	324.96	0.998	327.48	1.294
318.06	0.452	322.03	0.724	324.99	0.999	327.50	1.298
320.04	0.571	323.02	0.802	325.99	1.115	327.51	1.295
320.05	0.572	323.06	0.807	326.01	1.119	327.99	1.374
321.04	0.643	324.02	0.898	326.99	1.233	328.00	1.368
321.04	0.642	324.02	0.898	326.99	1.239		
líquido							
318.06	0.586	332.96	2.154	347.95	6.844	357.94	13.70
318.07	0.588	332.96	2.151	347.95	6.838	357.94	13.69
323.03	0.924	337.94	3.204	347.96	6.843	362.92	19.05
323.04	0.927	337.95	3.216	352.94	9.729	362.93	19.06
327.99	1.410	337.97	3.217	352.94	9.728	372.86	35.66
328.00	1.405	342.94	4.728	352.95	9.763	372.87	35.67
329.98	1.680	342.95	4.719	352.95	9.740		

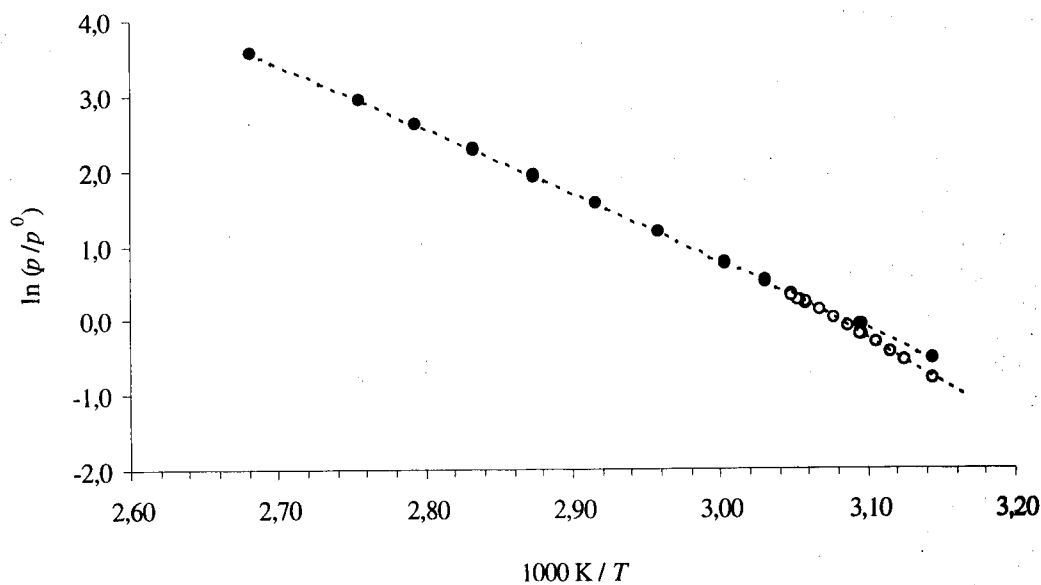


Figura 4.31- Representação gráfica de $\ln (p/p^0) = f\ 1/T$, onde $p^0 = 1\text{ Pa}$, para a fenoxatina nos estados sólido e líquido, utilizando a célula metálica. ○- sólido; ●- líquido.

Tabela 4.17- Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do ajuste da equação Clarke-Glew aos resultados experimentais obtidos com a célula de metal para a fenoxatina e respectivo desvio padrão, s.

Estado físico	θ	$\Delta_{cr,l}^g G_m^0$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^0$	$\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$	s
	K	J·mol ⁻¹	J·mol ⁻¹	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	
sólido	298.15	36541 ± 30	97041 ± 372	-26 ^a	0.0063
	329.29	30263 ± 7	96231 ± 372	-26 ^a	0.0063
líquido	298.15	34814 ± 16	80621 ± 249	-148 ± 6	0.0032
	329.29	30263 ± 3	75997 ± 87	-148 ± 6	0.0032

a- valor imposto.

Sendo o intervalo experimental de temperaturas da fase sólida demasiado reduzido para se aplicar a equação de Clarke-Glew com três parâmetros, ajustou-se a equação de Clarke-Glew com dois parâmetros, impondo-se o terceiro (a variação da capacidade calorífica entre as fases sólida e gasosa). O valor imposto foi o estimado no capítulo 3. Este processo é equivalente a aplicar a equação de Clausius-Clapeyron e posteriormente calcular os restantes parâmetros termodinâmicos a 298.15 K.

Na tabela 4.18 são apresentados vários parâmetros termodinâmicos determinados neste trabalho a partir dos resultados determinados por d.s.c. (ver capítulo 3), determinados neste trabalho pelo método estático e determinados por Steele *et al.*⁽⁶²⁾

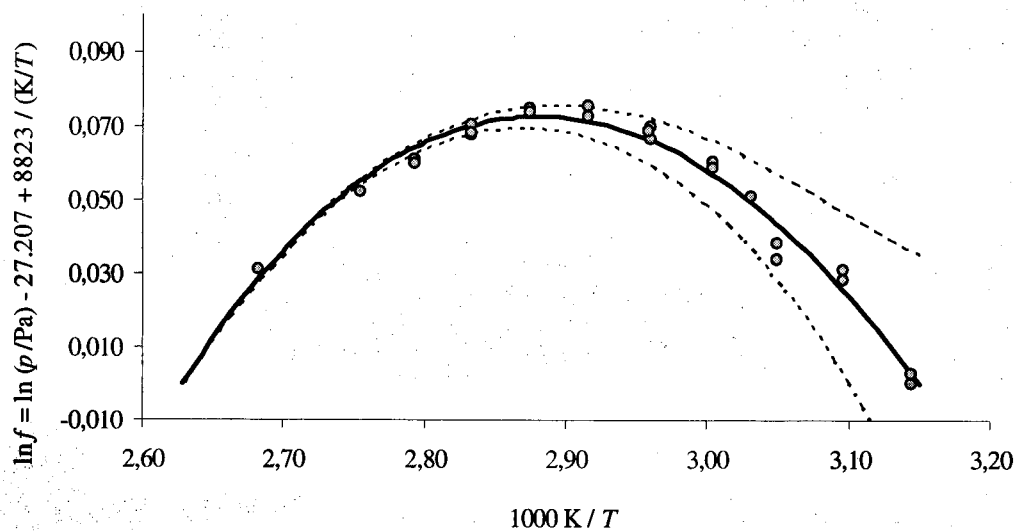


Figura 4.32- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados da fenoxatina no estado líquido. ---- - Banda de confiança para um erro de 0.02 Pa na pressão medida.

Tabela 4.18- Parâmetros termodinâmicos calculados para a fenoxatina. As capacidades caloríficas referem-se à temperatura de 298.15 K; a entalpia molar de fusão padrão é referente ao respectivo ponto triplo.

Autor	$T_{\text{ponto triplo}}$	$p_{\text{ponto triplo}}$	$C_p^0(\text{cr})$	$C_p^0(\text{l})$	$\Delta_{\text{cr}}^1 C_{p,m}^0$	$\Delta_{\text{cr}}^1 H_m^0$
	K	Pa	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Steele <i>et al</i>	328.778	1.56	213.77	269.2	55.5	20267 ± 2
P. (d.s.c.)	329.58*					19432 ± 231
P. (MC)	329.29	1.59		336^a	122^b	20234 ± 382

P- presente trabalho; d.s.c.- calorimetria de varrimento diferencial; MC- manômetro de capacitância; *- temperatura de fusão; a- valor calculado a partir do valor de $\Delta_{\text{cr}}^1 C_{p,m}^0$ apresentado na tabela 4.17 e considerando o valor $C_p^0(\text{g}) = 188 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ estimado pelo método de Benson⁽⁵⁴⁾; b- valor calculado a partir do valor $C_p^0(\text{cr}) = 214 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ e do valor $C_p^0(\text{l}) = 336 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Os valores das capacidades caloríficas apresentados na tabela 4.18 calculados neste trabalho são bastante superiores aos valores obtidos por Steele *et al*, o que sugere que o valor de $-148 \pm 9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ derivado do ajuste da equação de Clarke-Glew será excessivo.

Na tabela 4.19 são apresentados valores de parâmetros termodinâmicos de sublimação/vaporização encontrados na literatura, no capítulo 3 deste trabalho (efusão de Knudsen) e neste capítulo. Os valores obtidos pelo método estático para a entalpia de sublimação/vaporização são um pouco superiores aos demais.

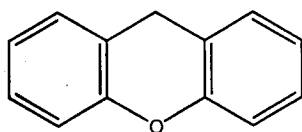
Deve também ser referido que, por razões não completamente esclarecidas, não foi possível medir pressões de vapor acima de 36 Pa.

Tabela 4.19- Comparação entre os valores obtidos no presente trabalho no cálculo de parâmetros termodinâmicos à pressão padrão ($p^0 = 10^5$ Pa) e valores encontrados na literatura, para a fenoxatina.

Autor	Ref ^a / método	T K	$\Delta_{cr,l}^g G_m^0$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g H_m^0$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	p (T) Pa
sólido						
Steele <i>et al.</i>	62 / ^a	298.15		94.55 ± 0.37		
P. trabalho (cap.3)	EK	298.15	36.1±0.4	94.7 ± 0.3		0.048
P. trabalho	MC	298.15	36.54	97.0 ± 0.4		0.040
líquido						
Steele <i>et al.</i>	62 / I+PI	328.78	30.27	73.68 ± 0.36		1.56
P. trabalho	MC	329.29	30.26	76.00 ± 0.09	-148 ± 6	1.59

MC- manómetro de capacitância; EK- efusão de Knudsen; I+PI- isotenescópio e pistão inclinado. ^a- valores calculados neste trabalho com base nos resultados da respectiva referência.

4.5.6. Xanteno



Fórmula molecular: C₁₃H₁₀O

Massa molar: 182.22 g·mol⁻¹

N.º registo CAS: 92-83-1

O estudo termodinâmico da sublimação deste composto tinha sido já anteriormente efectuado, através do método de efusão de Knudsen, pelo autor do presente trabalho.⁽⁶³⁾ Pretendeu-se, agora, efectuar o estudo termodinâmico da sublimação deste composto também pelo método estático, com o intuito de comparar os resultados obtidos pelos dois métodos e ampliar a gama de medição de pressões de vapor.

Foi também possível fazer o estudo termodinâmico da vaporização deste composto, uma vez que à temperatura do seu ponto triplo, $T_{pt} = 373$ K, a sua pressão de vapor é de 79 Pa. Também este composto apresenta uma fase líquida metastável.

O composto foi obtido da Aldrich Co. e purificado por sublimação em vácuo, o que lhe conferiu uma pureza de 99.85%, conforme determinado por cromatografia gasosa utilizando-se uma coluna *semicapilar HP5*.

Os resultados obtidos apresentam-se na tabela 4.20, sendo representado $\ln (p/p^0) = f 1/T$ ($p^0 = 1$ Pa) no gráfico da figura 4.33. Os parâmetros termodinâmicos de sublimação/vaporização são apresentados na tabela 4.21 e a aplicação do método do arco para as fases sólida e líquida representam-se, respectivamente, nos gráficos das figuras 4.34 e 4.35.

Tabela 4.20- Resultados obtidos na determinação de pressões de vapor do xanteno com a célula metálica.

<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa	<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa	<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa	<i>T</i> / K	<i>p</i> / Pa
sólido							
318.05	0.459	332.97	2.236	347.96	9.392	362.94	34.09
318.06	0.461	337.94	3.592	352.98	14.62	367.91	51.14
323.03	0.803	337.95	3.650	352.97	14.72	367.94	51.37
323.04	0.799	342.97	5.855	352.95	14.66	370.92	64.72
328.01	1.351	342.95	5.854	352.99	14.66	370.92	64.71
328.01	1.358	342.95	5.814	357.95	22.80	372.92	75.27
332.98	2.254	347.94	9.220	357.97	22.78	372.91	75.14
332.97	2.229	347.95	9.480	362.94	34.17		
líquido							
357.97	30.44	366.94	53.55	372.92	76.57	377.88	102.0
357.98	30.42	368.93	60.43	374.90	85.67	379.86	114.0
360.96	36.80	368.93	60.48	374.90	85.55	379.87	114.1
360.97	36.89	370.91	67.97	374.91	85.78	381.85	127.2
362.96	41.68	370.92	68.13	375.90	91.02	381.85	127.1
362.96	41.86	372.90	76.43	375.90	90.91		
366.93	53.55	372.90	76.64	377.87	101.9		

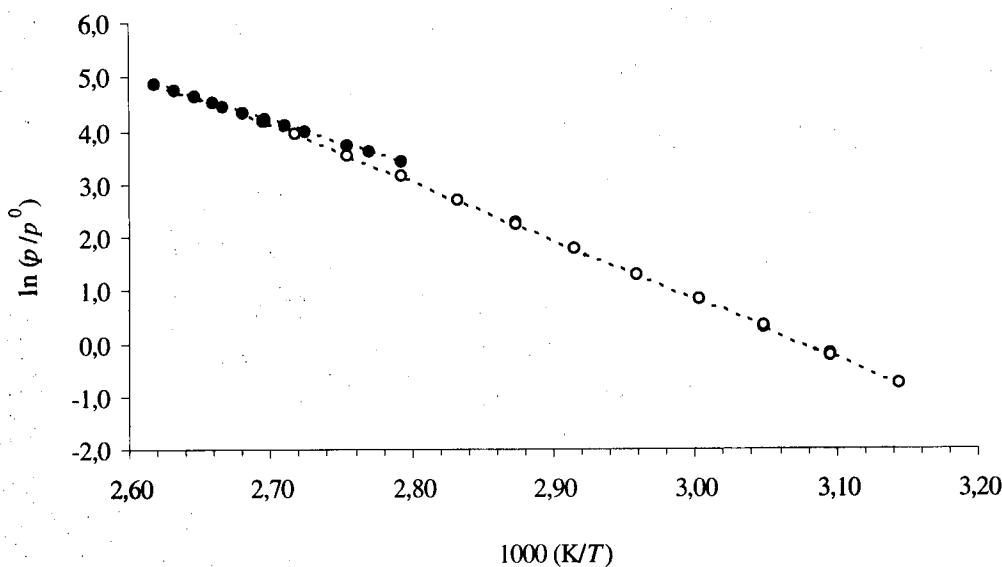


Figura 4.33- Representação gráfica de $\ln (p/p^0) = f\ 1/T$, onde $p^0 = 1\text{ Pa}$, para o xanteno nos estados sólido e líquido, utilizando a célula metálica. ○- sólido; ●- líquido.

Tabela 4.21- Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir do ajuste da equação Clarke-Glew aos resultados experimentais obtidos com a célula de metal para o xanteno, para 298.15 K e para a temperatura no ponto triplo, e respectivo desvio padrão, s.

Estado físico	θ K	$\Delta_{cr,l}^g G_m^0$ J·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g H_m^0$ J·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	s
sólido	298.15	36376 ± 33	95357 ± 491	-80 ± 10	0.0077
	373.53	22172 ± 11	89294 ± 305	-80 ± 10	0.0077
	298.15	36197 ± 17	92568 ± 119	-21 ^a	0.0110
	372.85	22256 ± 11	90993 ± 119	-21 ^a	0.0110
líquido	298.15	32190 ± 113	75332±1097	-101 ± 15	0.0017
	373.53	22174 ± 1	67723 ± 79	-101 ± 15	0.0017

a- valor imposto.

Na tabela 4.21 encontram-se os valores dos parâmetros termodinâmicos de sublimação/vaporização obtidos para o xanteno; no caso da sublimação, a variação da capacidade calorífica encontrada pelo ajuste da equação de Clarke-Glew aos pontos experimentais foi de $-80 \pm 10\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. No entanto, o valor de $-80 \pm 10\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ parece demasiado elevado para este tipo de compostos; por outro lado, uma vez que a comparação entre os valores encontrados por este método e os encontrados pelo método de efusão de Knudsen só faz sentido se forem referentes à mesma temperatura, impôs-se o mesmo valor para a variação da capacidade calorífica considerado no trabalho

anterior,⁽⁶³⁾ $-21 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. A comparação entre os resultados obtidos encontra-se na tabela 4.22, assim como resultados da literatura.

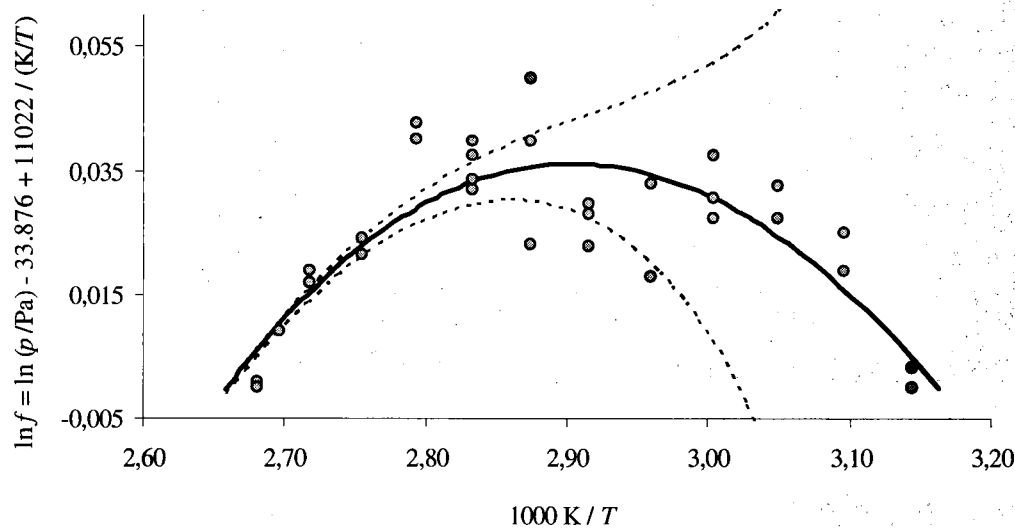


Figura 4.34- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados do xanteno no estado sólido. ---- - Banda de confiança para um erro de 0.05 Pa na pressão medida.

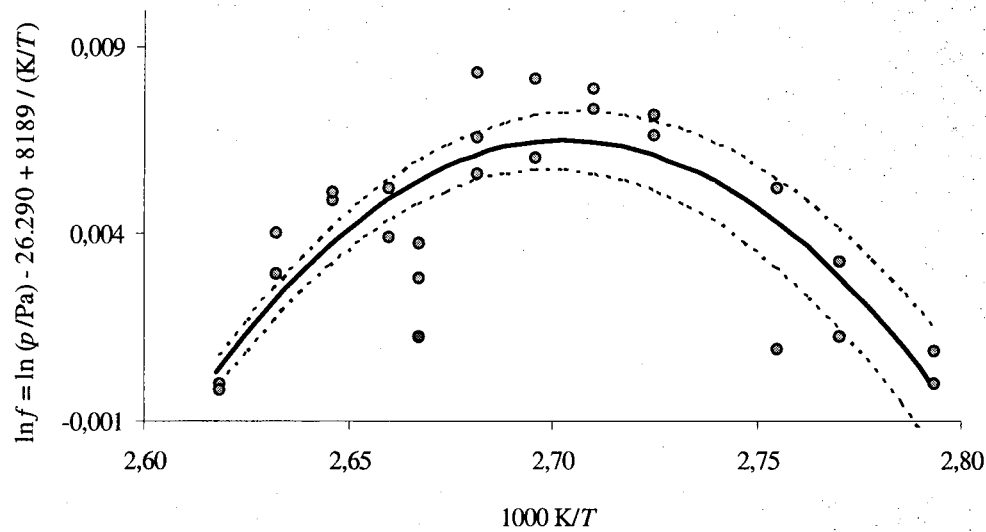


Figura 4.35- Representação gráfica da aplicação do método do arco para os resultados do xanteno no estado líquido. ---- - Banda de confiança para um erro de 0.05 Pa na pressão medida.

Tabela 4.22- Comparação entre os valores obtidos no presente trabalho no cálculo de parâmetros termodinâmicos à pressão padrão ($p^0 = 10^5$ Pa) e valores encontrados na literatura, para o xanteno.

Autor	Ref ^a / método	T K	$\Delta_{cr,l}^g G_m^0$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g H_m^0$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$p(T)$ Pa
sólido						
Rordorf	64 / SG	298.15	36.3	93.2		0.044
Sousa	63 / EK	298.15	36.4 ± 1.7	92.7 ± 0.9	-21 ^a	0.042
P. trabalho	MC	298.15	36.38	95.4 ± 0.5	-80 ± 10	0.042
P. trabalho	MC	298.15	36.20	92.6 ± 0.1	-21 ^a	0.046
líquido						
P. trabalho	MC	373.53	22.17	67.72 ± 0.08	-101 ± 15	79.4

SG- saturação de gás; EK- efusão de Knudsen; MC- manómetro de capacitância. *a*- valores estimados na referência 63.

Como se pode verificar, há uma perfeita concordância entre os resultados termodinâmicos de sublimação determinados pelo método estático e pelo método de efusão de Knudsen, assim como com o resultado da literatura.

A partir dos resultados obtidos, é também possível determinar as coordenadas do ponto triplo ($T = 373.53$ K; $p = 79.4$ Pa) e a entalpia molar de fusão padrão, à temperatura do ponto triplo, $\Delta_{cr}^l H_m^0 = 21.57 \pm 0.32$ kJ·mol⁻¹, próximo de um resultado obtido por d.s.c ($\Delta_{cr}^l H_m^0 = 20.67 \pm 0.33$ kJ·mol⁻¹ à temperatura de fusão, $T = 354.76$ K).⁽⁶³⁾

4.6. Conclusão

Para os compostos estudados, o intervalo de aplicabilidade deste aparelho em medições de pressões de vapor situa-se entre 0.4 Pa e 130 Pa. Para esta gama de pressões, não houve qualquer evidência experimental de ocorrência de fenómenos de transpiração térmica.

Fazendo uma análise global aos resultados, constata-se que os valores medidos com este aparelho, quando comparados com os da literatura, apresentam uma boa exactidão e são, geralmente, mais precisos.

Verificou-se que, para gamas experimentais de temperatura superiores a cerca de 50 °C e se a quantidade de medições efectuadas for suficiente, se obtêm valores fiáveis para a variação da capacidade calorífica de sublimação/vaporização utilizando os valores de pressão de vapor medidos.

REFERÊNCIAS

- 1- J. M. S. Fonseca, “*Medição de Pressões de Vapor e Estudo Termodinâmico de Transições de Fase de Ácidos Benzoicos Substituídos. Construção e Teste de Um Novo Aparelho Para Medição de Pressões de Vapor.*” – Dissertação de Mestrado em Química. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2004.
- 2- M. C. I. Siu, *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 368 (1973) (citado nas referências 5 e 6).
- 3- D. Ambrose, I. J. Lawrenson, C. H. S. Sprake, *J. Chem. Thermodynamics*, **7**, 1173 (1975).
- 4- G. C. de Kruif, A. C. G. van Genderen, J. C. W. G. Bink, H. A. J. Oonk, *J. Chem. Thermodynamics*, **13**, 457 (1981).
- 5- a) Fulem, M. *Measurement of vapour pressure by a static method (development of static apparatuses, influence of thermal transpiration, vapour pressure of metal organic precursors, model peptides and C₄ and C₅ aliphatic branched alcohols)*, PhD Thesis, Institute of Chemical Technology Prague, 2004; b) M. Fulem, K. Růžicka, V. Růžicka, *Thermal Transpiration-Influence on Measurement of Vapour Pressure by a Static Method*, artigo em preparação.
- 6- J. Šetina, *Metrologia*, **36**, 623 (1999).
- 7- R. Sabbah, A. Xu-Wu, J. S. Chickos, M. L. Planas Leitão, M. V. Roux, L. A. Torres, *Thermochim. Acta*, **331**, 93 (1999).
- 8- P. R. van der Linde, J. G. Blok, H. A. J. Oonk, *J. Chem. Thermodynamics*, **30**, 909 (1998).
- 9- L. Fowler, W. N. Trump, C. E. Vogler, *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 209 (1968).

- 10- C. G. Kruif, T. Kuipers, J. C. van Miltenburg, R. C. F. Schaaake, G. Stevens
J. Chem. Thermodynamics, **13**, 1081 (1981).
- 11- P. J. van Ekeren., M. H. G. Jacobs, J. C. A. Offringa, C. G. de Kruif, J.
Chem. Thermodynamics, **15**, 409 (1983).
- 12- N. Sasse, J. Jose, Jean-Claude Merlin, *Fluid Phase Equilibria*, **42**, 287
(1988).
- 13- T. Guetachew, I. Mokbel, J.-P. Meille, J. Jose, *Int. Electron. J. Phys. Chem.
Data*, **1**, 249 (1995).
- 14- R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, W. V. Steele: *J. Chem.
Thermodynamics*, **25**, 1461 (1993).
- 15- K. Růžička, M. Fulem, V. Růžička, *Recommended vapor pressure of solid
naphthalene*, *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 1956 (2005)
- 16- I. A. Gil'denblat, A. S. Furmanov, N. M. Zhavoronkov, *J. Appl. Chem,
USSR*, **33**, 246 (1960) (citado na referência 8).
- 17- A. B. Macknick, J. M. Prausnitz, *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 175 (1979).
- 18- N. Sato, H. Inomata, K. Arai, S. Saito, *J. Chem. Eng. Jpn*, **19**, 145 (1986).
- 19- R. S. Bradley, T. G. Cleasby, *J. Chem. Soc.* 1690 (1953).
- 20- C. G. de Kruif, C. H. D. van Ginkel, *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 725
(1977).
- 21- C. G. de Kruif, *J. Chem. Thermodynamics*, **12**, 143 (1980).
- 22- M. Colomina, P. Jimenez, C. Turrion, *J. Chem. Thermodynamics*, **14**, 779
(1982).

- 23- G. C. Sinke, *J. Chem. Thermodynamics*, **6**, 311 (1974).
- 24- L. A. Torres-Gomez, G. Barreiri-Rodriguez, A. Galarza-Mondragón, *Thermochim. Acta*, **124**, 229 (1988).
- 25- G. A. Miller, *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 69 (1963).
- 26- E. Morawetz, *J. Chem. Thermodynamics*, **4**, 455 (1972).
- 27- R. J. Irving, *J. Chem. Thermodynamics*, **4**, 793 (1972).
- 28- D. M. Speirs, F. D. Rossini, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1723 (1960).
- 29- R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, W. V. Steele, *J. Chem. Thermodynamics*, **34**, 1873 (2002).
- 30- Selected Values of Properties of Chemical Compound, Thermodynamics Research Centre, Texas A&M University, College Station, Texas, 1997 (citado em NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, – <http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
- 31- J. D. Cox, *Pure Appl. Chem.*, **40**, 399 (1974) (citado nas referências 34 e 33).
- 32- C. G. de Kruif, J. G. Blok, *J. Chem. Thermodynamics*, **14**, 201 (1982).
- 33- M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, *Thermochim. Acta*, **171**, 169 (1990).
- 34- L. Malaspina, R. Gigli, G. Bardi, *J. of Chem. Phys.*, **59**, 387 (1973).
- 35- M. Davies, J. I. Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1042 (1954) (citado na referência 32).

- 36- M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, L. M. N. B. F. Santos, *J. Chem. Thermodynamics*, em impressão (2005).
- 37- M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, J. Huinink, *J. Chem. Thermodynamics*, **27**, 175 (1995).
- 38- J. Sachinidis, J. O. Hill, *Thermochim. Acta*, **35**, 59 (1980).
- 39- W. Zielenkiewicz, G. L. Perlovich, M. Wszelaka-Rylic, *J. Therm. Anal. Cal.*, **57**, 225 (1999) (citado na referência 1).
- 40- C. G. de Kruif, resultados não publicados (citado na referência 32).
- 41- D. R. Stull, E. F. Westrum, G. S. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, (1969).
- 42- J. Konicek, J. Suurkuusk, I. Wadso, *Chemica Scripta*, **1**, 217 (1971) (citado em NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database – <http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
- 43- M. H. Jacobs, P. J. van Ekeren, C. G. de Kruif, *J. Chem. Thermodynamics*, **15**, 619 (1983).
- 44- L. F. Torres-Gomez, G. Barreiro-Rodríguez, F. Méndez-Ruíz, *Thermochim. Acta*, **124**, 179 (1988).
- 45- M. Pelino, M. Tomassetti, V. Piacente, G. D'Ascenzo, *Thermochim. Acta*, **44**, 89 (1981).
- 46- J. C. R. Calado, A. R. Dias, M. E. Minas da Piedade, J. A. Martinho Simões, *Rev. Port. Quím.*, **22**, 53 (1980) (citado na referências 43).
- 47- L. Kaplan, W. L. Kester, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5531 (1952) (citado nas referências 33, 43, 44 e 45).

- 48- J. T. S. Andrews, E. F. Westrum Jr, *J. Organomet. Chem.*, **17**, 349 (1969).
- 49- J. W. Edwards, G. L. Kington, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1323 (1962) (citado nas referências 33, 43, 44 e 45).
- 50- L. M. N. B. F. Santos, B. Schröder, O. O. P. Fernandes, M. A. V. Ribeiro da Silva, *Thermochim. Acta*, **415**, 15 (2004).
- 51- O. Jans, J. C. Gjaldbek, *Dan. Tidsskr. Far.*, **43**, 151 (1969) (citado na referência 33).
- 52- E. R. Lippincott, R. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4990 (1955) (citado na referência 33).
- 53- C. G. de Kruif, J. C. van Miltenburg, J. G. Blok, *J. Chem. Thermodynamics*, **15**, 129 (1983).
- 54- a) S. W. Benson, J. H. Buss, *J. Chem. Phys.*, **29**, 546 (1958); b) S. W. Benson, D. M. Cruickshank, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, A. Shaw, R. Walsh, *R. Chem. Rev.*, **69**, 279 (1969).
- 55- R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, W. V. Steele, *J. Chem. Thermodynamics*, **34**, 1885 (2002).
- 56- S. P. Verevkin, *Thermochim. Acta*, **310**, 229 (1998).
- 57- C. G. de Kruif, C. H. D. van Ginkel, *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 725 (1977).
- 58- K. Neumann, E. Volker, *Z. Phys. Chem. Abt. A*, **33**, 161 (1932) (citado na referência 53).
- 59- C. G. de Kruif, H. A. J. Oonk, *Chem Ing. Techn.*, **45**, 455 (1973) (citado na referência 53).

- 60- E. J. Morawetz, *J. Chem. Thermodynamics*, **4**, 455 (1972).
- 61- R. Sabbah, *Energétique de Liaison Inter- et Intra-moléculaires*. C.N.R.S., Marseille (1974).
- 62- W. V. Steele, R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, *J. Chem. Thermodynamics*, **25**, 965 (1993).
- 63- C. A. D. Sousa, "*Estudo Termodinâmico da Sublimação de Alguns Compostos Orgânicos Cristalinos – Seminário científico*", Departamento de Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2003.
- 64- a) B. F. Rordorf, *Chemosphere*, **15**, 1325 (1986); b) B. F. Rordorf, *Chemosphere*, **18**, 783 (1989).