

TMUP
155
2008



FC

FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

PAULA MARIA VENÂNCIO GAMA

Dissertação de Mestrado em Química

Estudo Experimental da Energética de Indanos

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Departamento de Química

QD516
GAMp E
2008

JUNHO/2008



FC

Biblioteca
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto



D000119883

M
1/19/08



FC

FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

PAULA MARIA VENÂNCIO GAMA

Dissertação de Mestrado em Química

Estudo Experimental da Energética de Indanos



Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Departamento de Química

JUNHO/2008

Caminho

Que coisa tão longa,
Que coisa tão efémera,
Tantos prazeres perdidos,
Tanta vida condensada.

Não o olhes fixamente,
Flui no seu caudal,
Deixa-o crescer assim,
Pois assim ele não irá mal.

Coisas triviais menciono,
Na imensa montanha esquecida,
Não ouses olhar pela janela perdida,
Pois a viagem leva-te ao caminho,
E o caminho leva-te à vida...

Ivo Miranda

Dedico...

Aos meus Pais, a quem devo tudo aquilo que sou!

AGRADECIMENTOS

Venho por este meio expressar os meus mais sinceros agradecimentos.

À minha orientadora Doutora Maria das Dores M.C. Ribeiro da Silva pela disponibilidade sempre demonstrada na orientação e acompanhamento deste trabalho, pelo constante apoio, amizade e palavras de incentivo nos momentos de algum desânimo.

A todo o grupo de Termoquímica, desde colegas de laboratório a professores, pela forma como me receberam, imediato auxílio prestado e que de algum modo contribuíram para a concretização do presente trabalho, especialmente à Vera Freitas, pelo apoio e companheirismo.

Agradeço aos meus pais e ao Ivo pelas palavras incondicionais de apoio e encorajamento nos momentos necessários e pela paciência tida quer nos muitos momentos de ausência quer nos momentos de menor disposição.

À minha avó pela constante preocupação no modo como se desenrolava o trabalho e pela força positiva transmitida para que tudo corresse da melhor forma.

Ao meu tio que tenho a certeza que esteve todo este tempo a zelar por mim.

A toda a minha família e amigos que me acompanharam nesta etapa da minha vida e que não foram aqui explicitamente mencionados.

O meu muito obrigada!

RESUMO

O presente trabalho constitui uma contribuição para o estudo termoquímico de hidrocarbonetos bicíclicos, apresentando o resultado do estudo de seis compostos derivados do indano: 4-aminoindano, 5-aminoindano, 5-metoxiindano, 1-indanol, 2-indanol e 5-indanol.

Realizaram-se estudos pela técnica de calorimetria de combustão em bomba estática, com o objectivo de determinar a energia mássica de combustão de cada um dos compostos e, conseqüentemente, calcular as entalpias molares de formação padrão ($p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$), no estado condensado, a $T = 298.15 \text{ K}$. As entalpias molares de sublimação padrão de todos os compostos foram determinadas pela técnica de Microcalorimetria Calvet de Altas Temperaturas. Para cada um dos derivados do indano objecto de estudo, os dois valores obtidos para as referidas propriedades, permitiram calcular o respectivo valor da entalpia de formação, em fase gasosa. Um comentário muito curto sobre a coerência dos resultados é apresentado.

ABSTRACT

This work is a contribution to the thermochemical study of bicyclic hydrocarbons, reporting the results of the study of six compounds: 4-aminoindan, 5-aminoindan, 5-methoxyindan, 1-indanol, 2-indanol and 5-indanol.

The static combustion calorimetry technique was used to measure the massic energy of combustion of each compound in the condensed state, which have been used to derive the corresponding standard ($p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$) molar enthalpies of formation, in condensed phase, at the temperature of 298.15 K. The standard molar enthalpies of sublimation of all the compounds were determined by high temperature Calvet Microcalorimetry. For each indan derivative, the two values obtained for those properties, allowed to derive the respective value of standard molar enthalpy of formation, in the gaseous phase. A very short comment on the coherency of the results obtained is presented.

RÉSUMÉ

Ce travail constitue une contribution pour l'étude thermochimique d'hydrocarbures bicycliques, en présentant le résultat de l'étude de six composés dérivés de l'indan: 4-aminoindan, 5-aminoindan, 5-métoxyindan, 1-indanol, 2-indanol e 5-indanol.

Se sont réalisées des études par la technique de calorimétrie de combustion dans une bombe statique, avec l'objectif de déterminer l'énergie massique de combustion de chacun des composés et, en conséquence, de calculer des enthalpies molaires de formation standard ($p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$), dans l'état condensé, à la température de 298.15 K. Les enthalpies molaires de sublimation standard de tous les composés ont été déterminées par la technique de Microcalorimetria Calvet de élevées températures. Pour chacun des dérivés de l'indano objet d'étude, les deux valeurs obtenues pour les dites propriétés, ont permis de calculer la respective valeur de l'enthalpie de formation, dans la phase gazeuse. Un commentaire très court sur la cohérence des résultats est présenté.

ÍNDICE GERAL

Dedicatória	I
Agradecimentos	II
Resumo	III
Abstract	IV
Résumé	V
Índice Geral	VI
Índice de Tabelas	IX
Índice de Figuras	XII
Lista de Símbolos	XIV
1. Introdução.....	2
1.1. Âmbito do Trabalho.....	2
1.2. Compostos Estudados.....	4
1.3. Importância e Aplicabilidade dos Compostos Derivados do Indano....	8
1.4. Unidades.....	9
1.5. Referências.....	11
2. Purificação dos Compostos.....	13
2.1. Generalidades.....	13
2.2. Métodos Utilizados.....	15
2.3. Referências.....	17
3. Técnica Calorimétrica para Determinação de Entalpias de Formação:	
<i>Calorimetria de Combustão.....</i>	20
3.1. Considerações Gerais.....	20

3.2.	Calorímetro de Bomba Estática.....	22
3.2.1.	Notas Introdutórias.....	22
3.2.2.	Bomba Estática de Combustão.....	23
3.2.3.	Calorímetro de Bomba.....	25
3.2.4.	Vaso Isotérmico.....	28
3.3.	Procedimento Experimental.....	29
3.3.1.	Preparação do Ensaio Calorimétrico.....	29
3.3.1.1.	Tubos de Absorção.....	29
3.3.1.2.	Sacos de Melinex.....	31
3.3.2.	Procedimento para a Realização de um Ensaio.....	31
3.4.	Calibração do Calorímetro.....	35
3.5.	Fundamentos Teóricos para Tratamento dos Resultados	
	Experimentais Obtidos.....	44
3.5.1.	Cálculo de ΔT_{ad}.....	44
3.5.2.	Cálculo de Energias de Combustão e Formação Padrão.....	51
3.5.3.	Cálculo de Entalpias de Combustão e Formação Padrão.....	54
3.5.4.	Cálculo das Incertezas Associadas.....	55
3.6.	Referências.....	57
4.	Técnica Calorimétrica para Determinação de Entalpias de	
	Vaporização/Sublimação: <i>Microcalorimetria Calvet</i>.....	61
4.1.	Considerações Gerais.....	61
4.2.	Descrição do Microcalorímetro Calvet.....	63
4.3.	Realização Experimental.....	66
4.3.1.	Procedimentos Prévios.....	66

4.3.2. Descrição do Procedimento Experimental.....	67
4.3.3. Ensaios em “Branco”	69
4.4. Calibração do Microcalorímetro. Determinação da Constante de Calibração.....	70
4.5. Tratamento dos Resultados Experimentais. Cálculo das Entalpias de Vaporização/Sublimação Molares Padrão.....	73
4.6. Cálculo das Incertezas Associadas.....	76
4.7. Referências.....	77
5. Resultados Experimentais.....	79
5.1. Aspectos Gerais.....	79
5.2. Calorimetria de Combustão em Bomba Estática. Determinação de Entalpias de Formação Molares Padrão, no Estado Condensado.....	79
5.2.1. Energia Mássica de Combustão Padrão.....	79
5.2.2. Cálculos de Valores das Entalpias de Formação Molares Padrão no Estado Condensado.....	87
5.3. Microcalorimetria Calvet. Determinação de Entalpias de Transição de Fase Molares Padrão.....	88
5.4. Referências.....	96
6. Considerações Sobre os Resultados.....	98
6.1. Entalpias de Formação Padrão no Estado Gasoso.....	98
6.2. Crítica dos Resultados.....	99
6.3. Referências.....	103
Apêndice A.....	104

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 –	Fórmulas de estrutura e nomenclatura dos compostos estudados.....	6
Tabela 1.2 –	Algumas propriedades dos compostos estudados experimentalmente.....	7
Tabela 3.1 –	Significado químico dos termos que compõem a equação (3.13) e o modo como se determinam cada um deles.....	41
Tabela 5.1 -	Energia mássica de combustão padrão do 4-aminoindano determinada no calorímetro de bomba estática.....	81
Tabela 5.2 -	Energia mássica de combustão padrão do 5-aminoindano determinada no calorímetro de bomba estática.....	82
Tabela 5.3 -	Energia mássica de combustão padrão do 5-metoxiindano determinada no calorímetro de bomba estática.....	83
Tabela 5.4 -	Energia mássica de combustão padrão do 1-Indanol determinada no calorímetro de bomba estática.....	84
Tabela 5.5 -	Energia mássica de combustão padrão do 2-Indanol determinada no calorímetro de bomba estática.....	85
Tabela 5.6 -	Energia mássica de combustão padrão do 5-indanol determinada no calorímetro de bomba estática.....	86
Tabela 5.7 –	Valores das energias mássicas de combustão e valores molares padrão no estado cristalino ou líquido, a $T = 298.15$	

	K, dos compostos estudados.....	88
Tabela 5.8 –	Resumo de elementos referentes às calibrações do sistema calorimétrico.....	89
Tabela 5.9 –	Entalpias molares de vaporização padrão do 1-decano e decano, e entalpias molar de sublimação padrão do naftaleno, à temperatura de referência, $T = 298.15$ K.....	89
Tabela 5.10 –	Calibração do microcalorímetro Calvet com naftaleno a $T = 329$ K.....	90
Tabela 5.11 –	Calibração do microcalorímetro Calvet com naftaleno a $T = 329$ K.....	90
Tabela 5.12 –	Resultados experimentais obtidos em microcalorimetria Calvet para o composto 4-aminoindano.....	92
Tabela 5.13 –	Resultados experimentais obtidos em microcalorimetria Calvet para o composto 5-aminoindano.....	92
Tabela 5.14 –	Resultados experimentais obtidos em Microcalorimetria Calvet para o composto 5-metoxiindano.....	93
Tabela 5.15 –	Resultados experimentais obtidos em microcalorimetria Calvet para o composto 1-indanol.....	93
Tabela 5.16 –	Resultados experimentais obtidos em microcalorimetria Calvet para o composto 2-indanol.....	94
Tabela 5.17 –	Resultados experimentais obtidos em microcalorimetria Calvet para o composto 5-indanol.....	94
Tabela 5.18 –	Resumo dos valores da temperatura de trabalho e da entalpia	

	de vaporização/sublimação molar padrão, a $T = 298.15$ K, $\Delta_{l,cr}^g H_m^o$ para cada composto estudado.....	95
Tabela 6.1 –	Valores das entalpias de formação molar padrão no estado cristalino/líquido, $\Delta_f H_m^o$ (cr, l)/kJ.mol ⁻¹ , de sublimação/vaporização molar padrão, e da entalpia de formação padrão no estado gasoso, $\Delta_f H_m^o$ (g), a 298.15 K, para cada composto.....	99
Tabela 6.2 –	Valores dos incrementos, δ , de diferentes grupos funcionais no indano, no benzeno e no ciclopentano.....	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 -	Fórmula de Estrutura do Indano.....	4
Figura 3.1 -	Bomba estática de combustão.....	23
Figura 3.2 -	Representação esquemática da cabeça da bomba.....	24
Figura 3.3 -	Cabeça da bomba (A), corpo da bomba (B) e colar de bronze/alumínio (C).....	24
Figura 3.4 -	Calorímetro de bomba.....	25
Figura 3.5 -	Esquema do calorímetro de bomba.....	27
Figura 3.6 -	Esquema de um Tubo de Absorção.....	29
Figura 3.7 -	Fotografia de um tubo de absorção pronto para ser utilizado.....	30
Figura 3.8 -	Suporte adequado para montagem da bomba.....	32
Figura 3.9 -	Ciclo Termoquímico para uma experiência de combustão.....	40
Figura 3.10 -	Representação esquemática da variação de temperatura com o tempo numa experiência calorimétrica.....	45
Figura 3.11 -	Ciclo termoquímico onde são ilustradas as correcções de Washburn.....	52
Figura 4.1 -	Representação esquemática do bloco calorimétrico.....	63
Figura 4.2 -	Esquema ilustrativo da ligação dos termopares em torno de uma das células calorimétricas.....	64
Figura 4.3 -	Fotografia do microcalorímetro Calvet.....	66

Figura 4.4 -	Representação gráfica da curva típica (termograma) obtida numa experiência de Microcalorimetria Calvet.....	69
Figura 4.5 -	Ciclo Termoquímico que permite determinar as entalpias de vaporização ou sublimação molares padrão, para $T = 298.15$ K.....	75

LISTA DE SÍMBOLOS

c_p	Capacidade calorífica mássica a pressão constante;
C_v	Capacidade calorífica molar a volume constante;
E	Equivalente energético do calorímetro;
E_i	Equivalente energético do calorímetro no estado inicial;
E_f	Equivalente energético do calorímetro no estado final;
ϵ_{cal}	Equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia;
ϵ_i	Equivalente energético do conteúdo da bomba nas condições iniciais;
ϵ_f	Equivalente energético dos conteúdos da bomba nas condições finais;
ΔT_{ad}	Variação de temperatura adiabática;
ΔT_{corr}	Correcção de temperatura;
ΔU	Variação da energia interna;
$\Delta U(\text{PBI})$	Variação da energia interna para um processo de bomba isotérmico;
$\Delta_c U$	Energia interna de combustão;
$\Delta_c u$	Energia mássica de combustão;
$\Delta_c U_m^\circ$	Energia de combustão molar padrão;
ΔU_Σ	Correcções de Washburn;
$\Delta U_{\Sigma,i}$	Correcções de Washburn para o estado inicial;
$\Delta U_{\Sigma,f}$	Correcções de Washburn para o estado final;
$\Delta_c U^p$	Energia mássica de combustão padrão;
$\Delta_c H_m^\circ$	Entalpia molar de combustão padrão;
Δn	Variação da quantidade de substância em fase gasosa;

$\Delta_f H_m^\circ$	Entalpia de formação molar padrão;
$\Delta_l^g H$	Entalpia de vaporização;
$\Delta_{cr}^g H$	Entalpia de sublimação;
$\Delta_{l,cr}^g H_m^\circ$	Entalpia de vaporização/ sublimação molar padrão;
$\Delta_{298.15K}^T H_m^\circ (g)$	Correcção entálpica no estado gasoso;
$\langle \Delta_{l,298.15K}^{g,T} H_m \rangle$	Valor médio da entalpia de vaporização molar;
$\langle \Delta_l^g H_m^\circ \rangle$	Valor médio da entalpia de vaporização molar padrão;
g_i	Variação de temperatura por unidade de tempo no período inicial;
g_f	Variação de temperatura por unidade de tempo no período final;
m	Massa;
M	Massa molar;
n_i	Quantidade de substância inicial;
n_f	Quantidade de substância final;
p	Pressão;
Q	Quantidade de calor;
Q_{comp}	Quantidade de calor necessário à vaporização/sublimação do composto;
Q_{corr}	Quantidade de calor de correcção dos ensaios em branco;
Q_{cal}	Quantidade de calor que é necessário fornecer para ocorrer a vaporização/sublimação do calibrante usado;
R	Constante dos gases;
T	Temperatura absoluta em kelvin;

T_i	Temperatura inicial;
T_f	Temperatura final;
T_j	Temperatura do vaso isotérmico;
T_c	Temperatura de convergência;
T_v	Temperatura do banho termostático;
T_m	Temperatura média do período principal;
t_i	Tempo inicial do período principal;
t_f	Tempo final do período principal;
$\langle T \rangle$	Valor médio das temperaturas de trabalho;
μ	Varição de temperatura relativa ao calor de agitação;
V	Volume;
k	Constante de arrefecimento do sistema calorimétrico;
\bar{k}	Valor médio da constante calorimétrica;
$k(T)$	Constante de calibração para a temperatura de trabalho;
σ	Incerteza associada a uma dada medição.

Capítulo 1

1. Introdução

1.1. Âmbito do Trabalho

1.2. Compostos Estudados

1.3. Importância e Aplicabilidade dos Compostos

Derivados do Indano

1.4. Unidades

1.5. Referências

1. INTRODUÇÃO

1.1. ÂMBITO DO TRABALHO

A Termoquímica, sendo um ramo da Termodinâmica Química, tem-se desenvolvido como uma área fundamentalmente de natureza experimental, ligada ao estudo da estabilidade termodinâmica de moléculas e respectivas ligações químicas⁽¹⁾.

A Termoquímica surge nas duas últimas décadas do séc. XVIII, com as primeiras medições do calor envolvido numa reacção química por Laplace, Lavoisier e Hess. A conhecida lei de Hess, constituindo a base da Termoquímica, é formulada na primeira metade do séc. XIX (o artigo que apresenta esta lei foi publicado em 1840), antecipando o enunciado mais geral da lei da Conservação de Energia (Primeiro Princípio da Termodinâmica), estabelecido por Helmholtz, em 1847⁽²⁾.

Na segunda metade do séc. XIX, houve um grande desenvolvimento dos estudos termoquímicos, com os trabalhos de Thomsen e Berthelot, respectivamente em Copenhaga e em Paris, sobre o calor envolvido nas reacções químicas⁽³⁾. Todavia, nos últimos anos deste século, a descoberta de que não apenas o calor de reacção condicionava a evolução da reacção, e de que também era necessário ter em consideração o correspondente termo entrópico, refreou em certa medida os

estudos por eles efectuados, demarcando o final da época da Termoquímica Clássica.

Na terceira década do séc. XX, inicia-se a denominada Termoquímica Moderna, com o trabalho da determinação da entalpia de formação da água por Rossini⁽⁴⁾, no National Bureau of Standards (Washington), valor que continua a ser usado actualmente. A necessidade de obtenção de valores de qualidade para aplicações industriais e tecnológicas naquele período, em particular para as indústrias petrolífera e dos transportes, impôs o desenvolvimento acelerado dos estudos termoquímicos sistemáticos em diversas classes de compostos (particularmente hidrocarbonetos), com critérios de precisão e exactidão mais rigorosos.

No âmbito da Termoquímica, determinam-se as energias associadas a reacções químicas, embora, como objectivo mais alargado, também seja de grande interesse a determinação de energias inerentes a processos físicos associados a espécies envolvidas nas reacções⁽⁵⁾. O conhecimento destes parâmetros termoquímicos e termofísicos ocupa um lugar de especial destaque ao nível da Química e com importância actual em várias áreas da ciência, devido às suas aplicações, nomeadamente ao nível industrial. Qualquer processo químico envolve trocas de energia, tornando-se indispensável o conhecimento do inerente balanço energético, de modo a garantir o seu bom funcionamento/ rendimento. Na sociedade moderna, somos diariamente confrontados com o quão importante é a consciencialização de toda a Humanidade relativamente à questão da racionalização

energética, acrescentando a responsabilidade de cada um de nós contribuir para a gestão do consumo de energia no uso industrial, doméstico, agrícola, transportes ou outros. O conhecimento rigoroso da energia envolvida nos diferentes processos químicos e físicos viabiliza essa racionalização e gestão, pelo que é neste contexto que se insere o contributo deste trabalho. Um dos aspectos de grande interesse para os termoquímicos é o estabelecimento de correlações entre a entalpia de formação dos compostos, no estado gasoso, e as respectivas estruturas moleculares, de acordo com as energias de ligação nas moléculas. Neste trabalho, estudaram-se compostos derivados dos indano (ver *Figura 1.1*), em que o grupo substituinte (-OH, -NH₂, -OCH₃) surge em diferentes posições do anel benzénico ou no anel pentagonal. Os resultados tornam possível conhecer a contribuição entálpica de cada um dos grupos na molécula de indano e comparar as contribuições entálpicas de um mesmo grupo em diferentes posições.

1.2. COMPOSTOS ESTUDADOS

O indano é uma molécula constituída por um anel hexagonal e um anel pentagonal insaturados e ligados (ver *Figura 1.1*), podendo os seus derivados apresentar o grupo substituinte na parte aromática ou na parte não aromática.

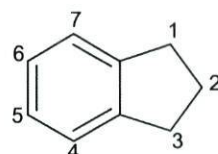


Figura 1.1 – Fórmula de Estrutura do Indano.

Neste trabalho, como já referi no ponto 1.1, foi efectuado o estudo energético experimental de derivados do indano, especificamente de indanos com diversos grupos substituintes, tendo sido estudados vários isómeros para alguns compostos. De acordo com o isomerismo, conceito que ilustra a importância da estrutura molecular⁽⁶⁾, os compostos estudados podem subdividir-se em três grupos, dependendo especificamente do tipo de substituinte: amina (-NH₂), metoxi (-OCH₃) ou hidroxilo (-OH). Incluem-se no primeiro grupo os compostos 4-aminoindano e 5-aminoindano, no segundo o 5-metoxiindano e no terceiro o 1-indanol, 2-indanol e 5-indanol, apresentando-se na tabela 1.1 as respectivas estruturas moleculares e nomenclatura de cada um dos compostos.

Os isómeros de um composto correspondem a estruturas moleculares diferentes, originando conseqüentemente diferentes propriedades físicas e químicas das espécies, que se refletem num comportamento característico em termos de reactividade . Para os compostos estudados apresentam-se na tabela 1.2 algumas propriedades consideradas de interesse.

Tabela 1.1 – Fórmulas de estrutura e nomenclatura dos compostos estudados.

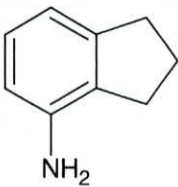
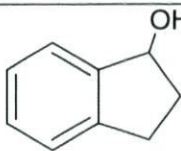
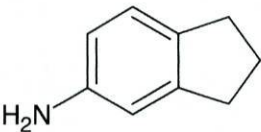
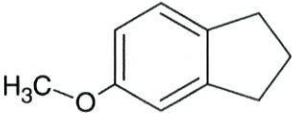
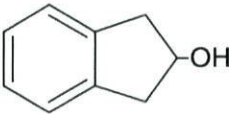
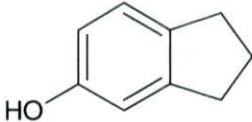
 <p>4- aminoindano</p>		 <p>1-indanol</p>
 <p>5-aminoindano</p>	 <p>5- metoxiindano</p>	 <p>2-indanol</p>
		 <p>5-indanol</p>

Tabela 1.2 – Algumas propriedades dos compostos estudados experimentalmente⁽⁷⁾.

Composto	Fórmula Molecular	Estado Físico, a 25 °C	Massa Molar/ g.mol ⁻¹	Ponto de Ebulição/ °C	Ponto de fusão/ °C	Densidade, a 25 °C
4- Aminoindano	C ₉ H ₁₁ N	líquido	133.19	90-92	>110	0.736 1.047
5- Aminoindano	C ₉ H ₁₁ N	sólido	133.19	247-249 (a 745 mm Hg)	34-36	*
5- Metoxiindano	C ₁₀ H ₁₂ O	líquido	148.20	143-145 (a 60 mm Hg)	98	1.023
1- Indanol	C ₉ H ₁₀ O	sólido	134.18	128 (a 12 mm Hg)	50-54	*
2- Indanol	C ₉ H ₁₀ O	sólido	134.18	*	68-71	*
5- Indanol	C ₉ H ₁₀ O	sólido	134.18	255	51-53	*

* Valores não disponíveis na literatura.

1.3. IMPORTÂNCIA E APLICABILIDADE DOS COMPOSTOS DERIVADOS DO INDANO

Na literatura, o conhecimento das propriedades termoquímicas deste tipo de compostos policíclicos restringe-se ao próprio indano e alguns dos seus derivados alquilados^(8, 9), pelo que se pretende com o presente estudo dar um contributo para alargar a caracterização energética desta classe de compostos.

Para além do interesse no estudo das propriedades termodinâmicas desta classe de hidrocarbonetos policíclicos associados ao petróleo^(8, 9), é de salientar que os indanos são sub-estruturas presentes num grande número de produtos naturais e em compostos com importância na indústria farmacêutica⁽¹⁰⁾. Recentemente, têm surgido também estudos reológicos, de análise térmica diferencial e dieléctricos sobre a família dos indanos devido às potencialidades destes materiais orgânicos em áreas como a electrofotografia, visores de aparelhos electrónicos (*display devices*) ou os díodos emissores de luz (*light-emitting diodes*)⁽¹¹⁾. Continuam a ser identificados *vidro-formers* e *vidros moleculares* de massa molar baixa que incorporam electrões π nas suas estruturas, tendo um grande interesse devido às suas propriedades de transportadores de carga. A importância dos *vidros moleculares* cria uma necessidade de uma melhor compreensão do que se passa na transição de fase do vidro, bem como do papel que a estrutura química desempenha na determinação das propriedades dos materiais. São conhecidos estudos acerca das propriedades de *vidro-formers* derivados do indano, com vários grupos

substituintes nas posições orto, meta e para, onde se verificou que para estruturas moleculares semelhantes a variação da temperatura de transição de fase do vidro é a mesma⁽¹¹⁾.

Compostos líquidos da família do indano são utilizados em *vidro-formers*, apontando-se como exemplo o metoxiindano com o grupo metoxi nas posições orto e meta, constituindo vidros mais ou menos frágeis⁽¹¹⁾.

A importância de aplicação de compostos da classe dos indanos justifica que se desenvolvam estudos sobre as respectivas propriedades termoquímicas, para ser possível correlacionar essas propriedades com as características estruturais dos compostos e, indirectamente, com a sua reactividade.

1.4. UNIDADES

O sistema de unidades usado, de um modo geral, ao longo deste trabalho foi o Sistema Internacional de Unidades (SI, *Système International d'Unités*), com excepção de alguns casos de registo de temperatura e pressão.

Os valores de temperatura expressos em graus Celsius (°C) foram convertidos para kelvin através da seguinte relação:

$$T / K = t / ^\circ\text{C} + 273.15.$$

Os valores de pressão expressos em atmosferas e em mm Hg relacionam-se com o Pascal (unidade SI de pressão) do seguinte modo:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Os valores de pressão expressos em bar relacionam-se com o Pascal através da relação:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Os valores de entalpia provenientes da literatura, expressos em cal, foram convertidos em J através da relação:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

Os valores das massas atômicas utilizados foram os recomendados pela IUPAC ⁽¹²⁾.

1.5. REFERÊNCIAS

- (1) M.D.M.C. Ribeiro da Silva, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* **84** (2002) 60-67.
- (2) A.M.F. Palavra, C.A. Nieto Castro, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* **31** (Série II) (1988) 11-21.
- (3) J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London and New York, 1970 (Chapter 1).
- (4) M.A.V. Ribeiro da Silva, *Termoquímica: Alguns aspectos dos seus métodos e aplicações, Colóquio Sobre Termodinâmica e Reactividade de Sistemas Moleculares*, Publicações do II Centenário da Academia das Ciências de Lisboa, (1994) 71-138.
- (5) F.D. Rossini, *Experimental Thermochemistry* **1**, Interscience, New York (1956).
- (6) R. Morrisson, R. Boyd, *Química Orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 13ª Edição (1996) 42.
- (7) www.sigmaaldrich.com (consultado em 03-02-2006).
- (8) W.D. Good, *J. Chem. Thermodyn.* **3** (1971) 711-717.
- (9) A.G. Osborn, D. W. Scott, *J. Chem. Thermodyn.* **10** (1978) 619-628.
- (10) Thi-My Ly, B. Quiclet-Sire, B. Sortais, S.Z. Zard, *Tetrahedron Lett.* **40** (1999) 2533-2536.
- (11) B.M. Erwin, K.A. Masser, R.H. Colby, *J. of Non-Cryst. Solids* **352** (2006) 4776-4784.
- (12) R.D. Loss, *Pure Appl. Chem.* **75** (2003) 1107-1122.

Capítulo 2

2. Purificação dos Compostos

2.1. Generalidades

2.2. Métodos Utilizados

2.3. Referências

2. PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

2.1. GENERALIDADES

Totalmente à parte de qualquer contaminante que pode advir do fabrico de uma dada amostra, incorporando-a, todas as substâncias químicas encontram-se em alguma medida impuras. A questão importante que se deve colocar, então, não é se uma substância é pura mas se uma amostra em particular é suficientemente pura, apresenta grau de pureza elevado, para algum propósito intencional. O estado de pureza de uma amostra interfere significativamente na exactidão das medições que serão observadas. Através de diferentes técnicas laboratoriais é frequentemente possível reduzir os níveis de impurezas para limites aceitáveis, sendo a pureza absoluta um ideal, ainda que se procure atingir tanto quanto possível. Existem diferentes critérios para avaliar o grau de pureza do produto final, sendo usuais as que se enumeram⁽¹⁾:

1. Análise de propriedades físicas, tais como:

- Ponto de fusão e ponto de ebulição.
- Densidade.
- Índice de refração a uma temperatura específica e comprimento de onda.
- Espectros de absorção (ultravioleta, visível, infra-vermelho e ressonância magnética nuclear).
- Condutividade específica. (Pode ser usada para detectar, por exemplo, água, sais, ácidos inorgânicos e orgânicos e bases, em não-electólitos.)

2. Análise elementar, para C, H, N, etc.

3. Testes químicos para tipos particulares de impurezas, i.e., para peróxidos em éteres alifáticos (com KI acidificado), ou para água em solventes (quantitativamente pelo método de Karl Fischer).

4. Testes físicos para tipos particulares de impurezas.

- Espectroscopia de emissão e absorção atômica para detectar e determinar iões metálicos.

- Cromatografia gás-líquido.

- Ressonância de spin electrónico para detectar radicais livres.

Normalmente uma substância é considerada com um grau de pureza aceitável quando a propriedade medida se mantém inalterada através do tratamento adicional, existindo concordância entre os valores experimentais obtidos. Especificamente em calorimetria de combustão, o controlo de pureza da amostra pode ser efectuado através da quantificação de dióxido de carbono produzido na queima do composto.

São vários os métodos de purificação disponíveis, incluindo a destilação fraccionada, a destilação simples, a destilação sob pressão reduzida, a sublimação, a cristalização, a extracção ou a adsorção cromatográfica. O método de purificação da amostra é geralmente escolhido de acordo com as suas propriedades físicas, podendo ser, contudo, escolhido de acordo com a natureza química das impurezas; em alguns casos, como é o das impurezas como a água, mais voláteis, podem ser removidas por simples aquecimento. Os métodos de purificação mais amplamente aplicáveis e comumente usados, especialmente no caso de substâncias orgânicas,

são a destilação fraccionada, à pressão atmosférica ou sob pressão reduzida, a sublimação sob pressão reduzida e a recristalização.

Sempre que possível, preferencialmente é usada a destilação fraccionada sob pressão reduzida, porque o ponto de ebulição de uma substância depende da pressão a que se encontra, de modo que diminuindo suficientemente a pressão a substância vai destilar a uma temperatura bastante baixa, evitando a sua decomposição parcial ou completa, por efeito do aquecimento. A destilação fraccionada sob pressão reduzida é, assim, desejável principalmente em substâncias com elevados pontos de ebulição, sendo também utilizada na situação em que as substâncias químicas são instáveis quando aquecidas à pressão atmosférica⁽¹⁾.

A sublimação difere da destilação na medida em que a fase de vapor condensa num sólido em vez de condensar num líquido. Normalmente, a pressão no sistema aquecido é diminuída, e o vapor é condensado numa superfície arrefecida. Esta técnica é aplicável a muitos sólidos orgânicos, podendo também ser usada com cloreto de alumínio, cloreto de amónio, óxido de arsénio, iodo, e outros materiais inorgânicos. No caso de uma substância cristalina orgânica, o grau de pureza pode ser verificado determinando o seu ponto de fusão, a fim de se comparar com o valor registado na literatura^(1, 2).

2.2. MÉTODOS UTILIZADOS

Os compostos estudados foram adquiridos comercialmente à Sigma-Aldrich, tendo sido todos sujeitos a métodos de purificação e de controlo de pureza.

Os compostos de estado físico líquido, 4-aminoindano e 5-metoxiindano, ambos com um grau de pureza igual ou superior a 97%, foram purificados por destilação fraccionada a pressão reduzida. O composto 4-aminoindano, de coloração escura, destilou à temperatura de 108 °C, tendo-se obtido um destilado de coloração amarelada (muito ténue, praticamente incolor). Não é indicado aqui o valor da pressão por não se ter efectuado a medição do mesmo, devido ao facto de no momento em que a destilação foi feita, não existir nenhum manómetro disponível. O composto 5-metoxiindano apresentava-se incolor e destilou à temperatura de 100 °C e à pressão de 25-26 mbar.

Os compostos de estado físico sólido, 5-aminoindano e os isómeros 5-indanol, 1-indanol e 2-indanol, com graus de pureza iguais ou superiores a 95%, 99%, 98% e 99%, respectivamente, foram submetidos a sublimação sob pressão reduzida para serem purificados, tendo sido usado em todos os casos um banho de água às temperaturas de respectivamente 30 °C, 50 °C, 48 °C e 63 °C.

As purezas das amostras dos destilados de 4-aminoindano e 5-metoxiindano foram verificadas por análise dos cromatogramas obtidos por cromatografia gasosa, apresentando uma pureza de 99.8% e 99.3%, respectivamente.

A pureza de todas as amostras foi confirmada através da análise quantitativa do dióxido de carbono formado em cada uma das reacções de combustão. Sempre que se verificou que as amostras não apresentavam um grau de pureza aceitável, procedeu-se novamente à sublimação ou destilação das mesmas.

2.3. REFERÊNCIAS

- (1) D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, 1ª Edição, 1996 (Chapter 1 e 3).
- (2) C. Morris, *Dictionary of Science and Technology*, Academic Press, 662 e 2122.

Capítulo 3

3. Técnica Calorimétrica para Determinação de Entalpias de Formação: *Calorimetria de Combustão*

3.1. Considerações Gerais

3.2. Calorímetro de Bomba Estática

3.2.1. Notas Introdutórias

3.2.2. Bomba Estática de Combustão

3.2.3. Calorímetro de Bomba

3.2.4. Vaso Isotérmico

3.3. Procedimento Experimental

3.3.1. Preparação do Ensaio Calorimétrico

3.3.1.1. Tubos de Absorção

3.3.1.2. Sacos de Melinex

3.3.2. Procedimento para a Realização de um
Ensaio

3.4. Calibração do Calorímetro

3.5. Fundamentos Teóricos para Tratamento dos
Resultados Experimentais Obtidos

3.5.1. Cálculo de ΔT_{ad}

3.5.2. Cálculo de Energias de Combustão e
Formação Padrão

3.5.3. Cálculo de Entalpias de Combustão e
Formação Padrão

3.5.4. Cálculo das Incertezas Associadas

3.6. Referências

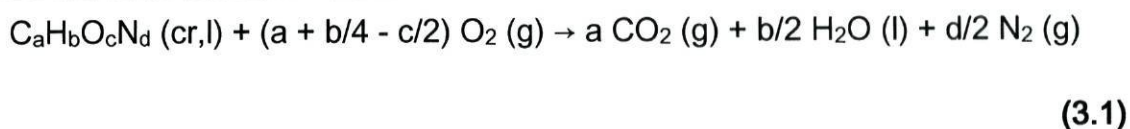
3. TÉCNICA CALORIMÉTRICA PARA DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO: CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO

3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

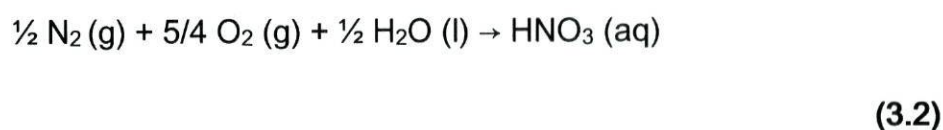
A calorimetria de combustão tem constituído desde longa data uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de entalpias de formação padrão de compostos orgânicos^(1,2). A reacção de combustão ocorre dentro do calorímetro, numa bomba, que não é mais do que um recipiente metálico construído para resistir a elevadas pressões. Para que a reacção ocorra faz-se a ignição de uma amostra de composto numa atmosfera oxidante, vulgarmente oxigénio a cerca de 30 atm.

O calorímetro de combustão de bomba estática tem sido fundamentalmente utilizado na determinação da energia de combustão de compostos constituídos por carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto. No caso de compostos contendo outros elementos, a dificuldade fundamental reside na definição termodinâmica do estado final, com a formação de produtos de combustão que não possam ser devidamente caracterizados. Contudo, a calorimetria de combustão tem sido aplicada com êxito a compostos contendo outros elementos além dos referidos anteriormente, em particular a compostos com enxofre e derivados halogenados, exigindo, em cada caso particular, a adopção de procedimentos específicos para resolver problemas concretos ao caso do composto em estudo.

Para um composto de fórmula geral $C_aH_bO_cN_d$, a reacção de combustão pode ser representada pela equação química (3.1).



Contudo, algum azoto é oxidado e os óxidos formados reagem com a água, dando origem à formação de uma solução de ácido nítrico, de acordo com a equação química (3.2).



Em trabalhos de elevada precisão é de fundamental importância efectuar a análise química dos produtos de combustão, de forma a permitir uma caracterização química rigorosa do estado final do processo de combustão.

A extensão da reacção de combustão pode ser avaliada pela massa da amostra queimada. A eventual presença de substâncias inertes, na amostra, pode introduzir erros sistemáticos nas determinações, pelo que, geralmente, se calcula a quantidade de composto queimado a partir da massa de dióxido de carbono formado na reacção. A análise de dióxido de carbono é efectuada por gravimetria, utilizando hidróxido de sódio como absorvente.

Após cada combustão, a bomba é ligada ao sistema de recolha de dióxido de carbono, procedendo-se à evacuação lenta dos gases contidos na bomba. Terminada a recolha do dióxido de carbono abre-se a bomba, verifica-se a eventual presença de resíduos sólidos (composto não queimado e/ou carbono) e, caso existam, rejeita-se a experiência, caso contrário lava-se o interior da bomba com

água desionizada, recolhendo a água de lavagem. Na água de lavagem titula-se o ácido formado por volumetria de ácido-base.

3.2. CALORÍMETRO DE BOMBA ESTÁTICA

3.2.1. NOTAS INTRODUTÓRIAS

O calorímetro de bomba estática usado neste trabalho baseia-se no desenvolvido por Dickinson em 1915, responsável pelo primeiro calorímetro de alta precisão, tendo sido projectado para fazer medições com uma precisão superior a $\pm 0.01\%$. Esta precisão é necessária quando se pretende determinar entalpias de formação com valores relativamente próximos, obtidos a partir das entalpias de combustão dos correspondentes compostos e das entalpias de formação dos produtos de combustão, CO_2 (g) e H_2O (l)⁽¹⁾.

Este calorímetro de combustão em bomba estática é do tipo isoperibol, foi construído e inicialmente utilizado no National Physical Laboratory em Teddington⁽³⁾, seguidamente transferido para o Departamento de Química da Universidade de Manchester⁽⁴⁾ e, por fim, instalado neste Departamento de Química, da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Aqui foram feitas algumas alterações no calorímetro, de modo a adaptá-lo ao equipamento auxiliar já existente neste laboratório, bem como a melhorar aspectos diversos, em particular no que se refere à medição de temperatura e aquisição automática de dados⁽⁵⁾.

3.2.2. BOMBA ESTÁTICA DE COMBUSTÃO



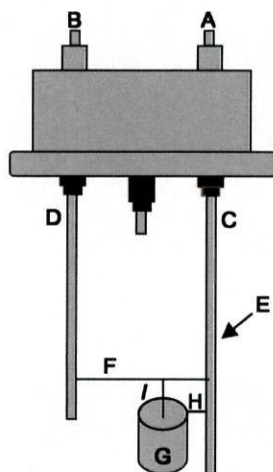
Figura 3.1 – Bomba estática de combustão.

A bomba de combustão (*Figura 3.1*) é feita de aço inoxidável, apresenta forma cilíndrica e o seu volume interno é de 0.290 dm^3 , sendo basicamente constituída por duas partes: o corpo da bomba e a respectiva cabeça.

A cabeça da bomba (*Figura 3.2*) apresenta um sistema de válvulas gêmeas, uma de entrada e outra de saída de

gases, A e B, respectivamente, e um sistema de dois eléctrodos, C e D, em que o C é isolado e o D permite ligação à terra.

À válvula de entrada encontra-se adaptado um tubo, E, que possibilita a entrada de oxigénio na bomba pela parte inferior do cadinho de platina, G, para que as perturbações no interior do cadinho sejam minimizadas, tanto quanto possível, durante os processos de enchimento e esvaziamento da bomba. O cadinho de platina encontra-se suspenso num suporte de platina, H, em forma de anel, que se encontra adaptado ao tubo E. Os dois eléctrodos C e D são ligados através de um fio de platina F, ao qual por sua vez se ata uma das extremidades de um fio de algodão I, sendo a outra colocada no cadinho de platina e debaixo da amostra. A ignição da amostra é feita através da passagem de uma corrente eléctrica pelo fio de platina que une os dois eléctrodos, resultante da descarga de um condensador (capacidade $1400 \mu\text{F}$)⁽⁵⁾, servindo o fio de algodão de rastilho para ser possível ocorrer a ignição da amostra.



- A - Válvula de entrada;
- B - Válvula de saída;
- C - Eléctrodo isolado;
- D - Eléctrodo;
- E - Tubo;
- F - Fio de platina;
- G - Cadinho de platina;
- H - Suporte do cadinho;
- I - Fio de algodão.

Figura 3.2 – Representação esquemática da cabeça da bomba.

A bomba é fechada através da adaptação da tampa A (cabeça da bomba, *Figura 3.3*) ao corpo da bomba B (*Figura 3.3*) que apresenta uma rosca, e por adaptação e aperto manual do colar de bronze/alumínio C (*Figura 3.3*) à rosca. Localizado no topo do corpo da bomba, encontra-se um anel vedante de borracha, O-ring, que é protegido da chama de combustão, por haver um contacto entre metal-metal da cabeça e corpo da bomba quando se procede ao aperto do colar C.

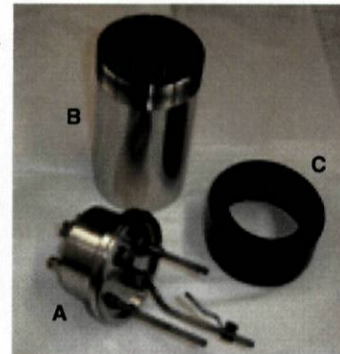


Figura 3.3 – Cabeça da bomba (A), corpo da bomba (B) e colar de bronze/alumínio (C).

3.2.3. CALORÍMETRO DE BOMBA



Figura 3.4 – Calorímetro de bomba.

Ao conjunto constituído pelo vaso calorimétrico e respectiva tampa dá-se o nome de calorímetro (*Figura 3.4*), dentro do qual se localiza a bomba de combustão. O calorímetro usado, ilustrado nas figuras 3.4 e 3.5, é semelhante ao descrito por Coops et al.^(6, 7).

O vaso calorimétrico A (*Figura 3.5*) apresenta uma forma cilíndrica (14.3 cm de diâmetro × 24.5 cm de altura), é feito de cobre revestido a ródio e a sua superfície externa é polida. Na parte inferior e interior do vaso, existem três pilares metálicos revestidos também a ródio que suportam um cilindro de aço concêntrico com A, o cilindro protector B, concebido para tornar possível uma junção perfeita entre a sua parte superior e o componente C da tampa do calorímetro⁽³⁾.

Localizada imediatamente acima da abertura do cilíndrico protector B e presa à tampa do vaso calorimétrico encontra-se uma hélice constituída por cinco pás, D, que gira com uma frequência de 8 Hz, por estar acoplada a um motor (Dunkermotor, 1500 rpm), e que permite a circulação da água destilada no interior do calorímetro, de modo a uniformizar a sua temperatura. Esta circulação de água é feita da zona central do calorímetro, onde se encontram a bomba de combustão F e a resistência eléctrica interna G, para junto das paredes laterais onde está o sensor de temperatura (Thermometrics, standard serial No. 1030), H, acoplado a um nanovoltímetro de elevada sensibilidade (Hewlett Packard 34420A) em interface

com um computador. A tampa do vaso calorimétrico é provida de um orifício por onde se faz a introdução do sensor de temperatura.

O componente E segura a hélice e estabelece o contacto mecânico com o veio M, que é ligado ao motor de agitação.

O compartimento metálico e cilíndrico I, concêntrico com o eixo de rotação da hélice e situada imediatamente abaixo da tampa L, contém óleo de silicone para impedir a perda de vapor de água do interior do calorímetro, para regular o movimento de rotação da hélice e para permitir uma pequena expansão do ar existente no calorímetro.

A bomba de combustão F depois de posicionada no calorímetro, fica rodeada por uma resistência eléctrica G, e encontra-se apoiada num suporte circular de aço, J, perto do fundo do cilindro protector B. A corrente eléctrica para a bomba de combustão, que vai possibilitar que ocorra a ignição da amostra, e para a resistência eléctrica, que rodeia a bomba, é conduzida através de fios eléctricos que passam pelo cilindro protector e vão até aos terminais dispostos na parte superior externa do vaso calorimétrico.

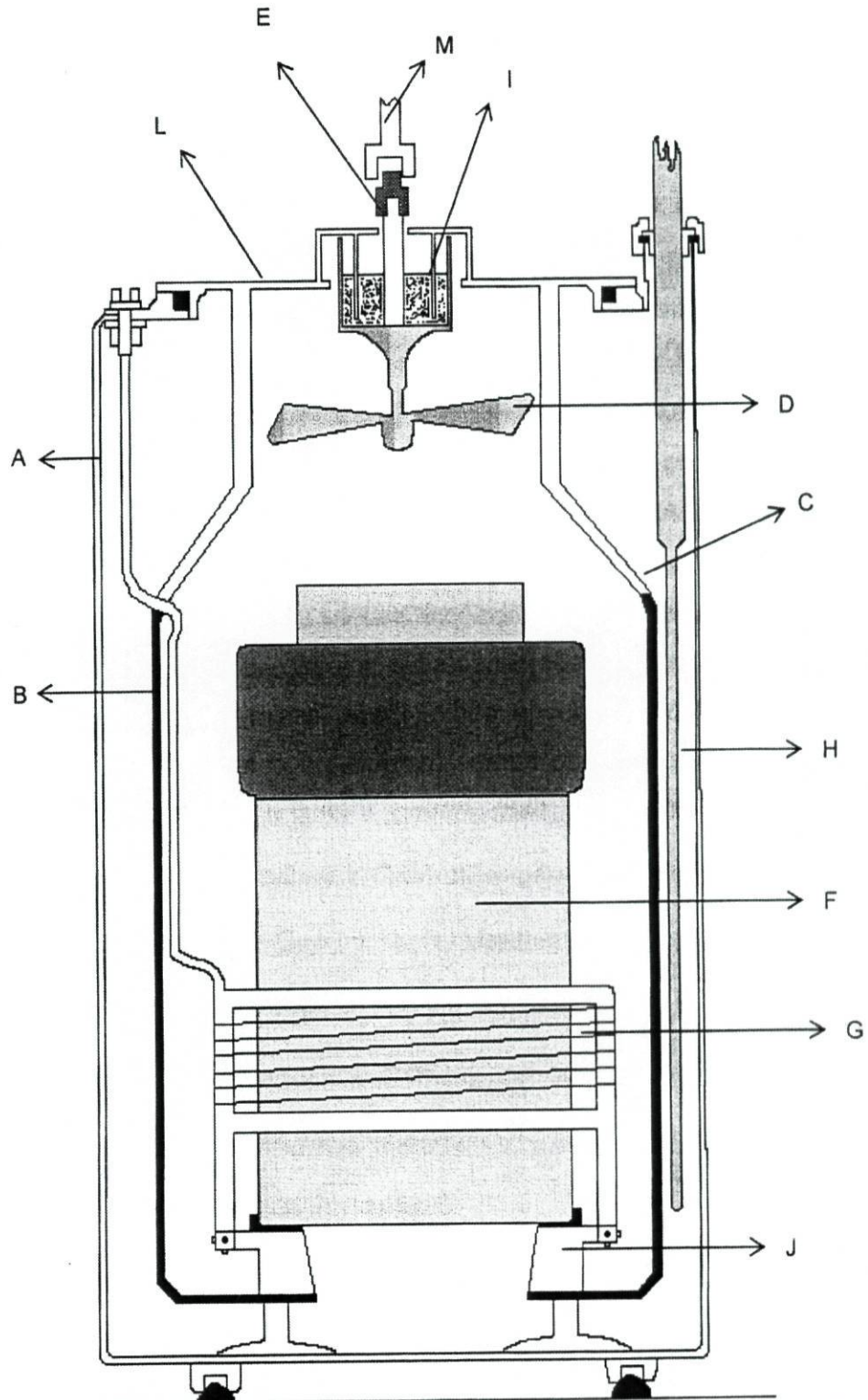


Figura 3.5 - Esquema do calorímetro de bomba.

A - vaso calorimétrico; **B** - cilindro protector; **C** - zona superior do cilindro protector; **D** - hélice de 5 pás; **E** - componente que segura a hélice e estabelece o contacto mecânico com o veio M; **F** - bomba de combustão; **G** - resistência eléctrica; **H** - sensor de temperatura; **I** - compartimento metálico e cilíndrico I, concêntrico com o eixo de rotação da hélice; **J** - suporte circular de aço; **L** - tampa do calorímetro; **M** - veio que liga ao motor de agitação.

3.2.4. VASO ISOTÉRMICO

O vaso isotérmico é o vaso dentro do qual o calorímetro vai ser introduzido. O vaso isotérmico é constituído por um recipiente cilíndrico (tal como o calorímetro, mas de diâmetro superior a este de modo a poder contê-lo) e uma tampa de forma também cilíndrica, caracterizando-se por possuir paredes isotérmicas. As paredes isotérmicas são feitas de cobre e revestidas exteriormente com um aglomerado de cortiça, de modo a impedir as transferências de energia sob a forma de calor, por condução.

No interior e fundo do corpo do vaso isotérmico existem três pinos que vão suportar o calorímetro e que vão criar um inter-espaço entre o calorímetro e o vaso isotérmico de aproximadamente 1 cm.

O vaso isotérmico está ligado a um banho exterior de água termostatzada, tanque, contendo aproximadamente 40 dm³ de água destilada e cuja temperatura é controlada com o auxílio de um controlador de temperatura TRONAC PTC 41 a cerca de 28 °C. A circulação de água entre o tanque e o vaso isotérmico é mantida por bombeamento uniforme de uma bomba centrífuga, a partir do tanque para o vaso isotérmico, permitindo a uniformização da temperatura da água junto à base do vaso. O tanque é provido de um agitador, consequentemente acoplado a um motor para permitir a sua rotação e homogeneizar a temperatura da água, de uma resistência auxiliar de aquecimento, de modo a elevar a temperatura do banho até à temperatura pretendida (cerca de 28 °C), e de uma serpentina de refrigeração.

3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1. PREPARAÇÃO DO ENSAIO CALORIMÉTRICO

3.3.1.1. TUBOS DE ABSORÇÃO

Os tubos de absorção, esquematizados na figura 3.6, são constituídos por duas partes em pyrex: o corpo de absorção, A, e a tampa, B, que apresentam nas extremidades dois esmerilados aos quais se encontram adaptados cones de alumínio, C e D, que são colados aos vidro com *black wax*. Os cones de alumínio são providos de roscas, tampas, E e F, e O-rings que permitem o fecho hermético dos tubos de absorção. Ao retirar-se as tampas torna-se possível ligar em série os tubos de absorção.

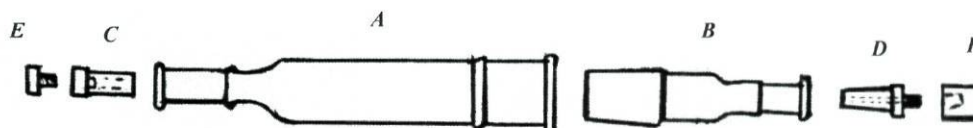
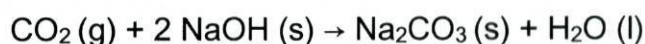


Figura 3.6 – Esquema de um tubo de absorção.

O corpo de absorção, A, enche-se com ascarite, hidróxido de sódio suportado em sílica (B.D.H., 8-20 malha), devidamente empacotada, de modo a minimizar o espaçamento entre os grãos que a constituem, formando assim uma coluna. Em cada uma das extremidades da coluna de ascarite, coloca-se cuidadosamente lã de vidro. A lã de vidro vai evitar o entupimento dos tubos, devido à expansão da ascarite quando absorve o dióxido de carbono⁽²⁾.

A tampa, B, enche-se com perclorato de magnésio, $Mg(ClO_4)_2$, (B.D.H., 14-22 malha), para absorver a água libertada quando a ascarite absorve o dióxido de carbono, colocando-se também tampões de lã de vidro nas duas extremidades. A reacção química que ocorre durante a recolha do CO_2 é traduzida pela equação química (3.3).



(3.3)

Quando as duas partes de pyrex do tubo de absorção estão cheias pode proceder-se à sua montagem (ilustração na *Figura 3.7*).



Figura 3.7 - Fotografia de um tubo de absorção pronto para ser utilizado.

Estes tubos têm de ser desarejados, fazendo-se passar por eles oxigénio durante algum tempo, antes de serem usados na operação de recolha de CO_2 . Os tubos de absorção são pesados numa balança METTLER TOLEDO AT 201, com uma precisão de $\pm 10^{-5}$ g, antes e depois de ser efectuada a recolha do dióxido de carbono, como se verá mais adiante no ponto 3.3.2.

3.3.1.2. SACOS DE MELINEX

No caso de compostos líquidos, como é o caso de alguns dos compostos estudados neste trabalho, é necessário preparar sacos de uma película de poliéster, o melinex, para colocar o composto.

3.3.2. PROCEDIMENTO PARA A REALIZAÇÃO DE UM ENSAIO

Antes de dar início a qualquer ensaio experimental, é necessário ligar o agitador e circulação da água do banho externo, a bomba de água (torneira de água) e a resistência externa. A resistência do banho externo vai permitir um aquecimento mais rápido do banho de água, até que a temperatura visualizada no respectivo controlador seja muito próxima da temperatura de termostatização do banho, momento em que se liga o TRONAC (controlador de temperatura).

A amostra de composto é preparada de acordo com o estado físico em que se encontra. No caso de se tratar de um composto líquido é introduzido, com auxílio de uma seringa, dentro de um saquinho de melinex (ver *ponto 3.3.1.2*) previamente pesado numa balança METTLER AE240, sendo fechado de imediato, muito cuidadosamente, com recurso a uma chama, de modo a evitar a combustão quer do saquinho de melinex quer do composto nele inserido. O composto sólido é prensado sob a forma de pastilha. As amostras de composto são colocadas no exsiccador onde já se encontra o cadinho de platina, corta-se um pedaço de fio de algodão e coloca-se também dentro dele. Numa balança METTLER AE240, é pesado com uma precisão de $\pm 10^{-5}$ g, separadamente, o fio de algodão, o cadinho e, de seguida, a

amostra conjuntamente com o cadinho de platina de forma a determinar a quantidade de composto em causa.

Para se proceder à montagem da bomba de combustão, a cabeça da bomba (*Figura 3.2 do ponto 3.2.2*) é colocada num suporte adequado (*Figura 3.8*) e, com o auxílio de uma pinça, o cadinho de platina com o composto é colocado no respectivo suporte que se encontra adaptado ao tubo, através do qual é efectuada a entrada de oxigénio na bomba de combustão (ver *ponto 3.2.2*).



Figura 3.8 – Suporte adequado para montagem da bomba.

Também com o auxílio de pinças, cada uma das extremidades de um fio de platina, de 0.05 mm de diâmetro, é presa a um dos eléctrodos existentes na cabeça da bomba, de modo a uni-los, e ao fio de platina é atado uma das extremidades do fio de algodão, sendo a outra extremidade colocada por debaixo da amostra de composto, entre esta e o cadinho de platina.

No fundo do corpo da bomba de combustão, é colocado 1.00 cm³ de água desionizada, é-lhe adaptada a cabeça da bomba e o anel para fecho da mesma (ver *ponto 3.2.2*). Após a montagem, a bomba é desarejada duas vezes com oxigénio à pressão de 15 atm e, de seguida, procede-se ao seu enchimento até ser atingida a pressão de 30 atm. Enquanto se procede ao enchimento e esvaziamento da bomba, é pesado, numa balança METTLER PM11-N, um vaso acrílico com água destilada, para ser usada como líquido calorimétrico.

A bomba devidamente fechada, de modo a garantir que não existe fuga de oxigénio do seu interior, é colocada dentro do vaso calorimétrico com a ajuda de uma tenaz própria para o efeito, os terminais dos eléctrodos são ligados, a tampa do vaso é colocada com cuidado, para evitar derramar o óleo de silicone, e os parafusos são apertados.

O calorímetro é deslocado, com o recurso a uma peça adequada, para dentro do vaso isotérmico, e o veio é colocado no suporte da hélice, sendo o vaso isotérmico fechado por adaptação da respectiva tampa ao corpo, e a água destilada transferida do vaso acrílico para dentro do vaso calorimétrico. Logo de imediato o vaso acrílico, agora vazio, é novamente pesado para se poder determinar a massa de água destilada introduzida dentro do vaso calorimétrico, que deve ser de aproximadamente 2900 g.

O motor que vai permitir a agitação da água destilada é adaptado à hélice, o sensor de temperatura é introduzido no respectivo orifício, e o computador ligado. O programa Labtermo 2.0, que vai fazer a aquisição dos dados experimentais, é aberto, é ligada a agitação do calorímetro e a resistência interna que vai permitir um aquecimento do líquido calorimétrico mais rápido até à temperatura de 24.75 °C. Quando a temperatura da água do calorímetro atingir este valor, a resistência interna é desligada e o sistema é deixado até que a temperatura atinja os 24.84 °C, temperatura a que se inicia a aquisição dos dados. São feitos registos de temperatura do líquido calorimétrico de 10 em 10 s, até à temperatura de 25.00 °C, temperatura à qual se faz a ignição da amostra. A ignição da amostra é realizada através da descarga de um condensador (ver *ponto 3.2.2*) que foi carregado antes

de se efectuar a ignição, são lidas e registadas a voltagem inicial visionada no “display” do condensador, antes da ignição, e a voltagem final, após a descarga do condensador (ignição da amostra). Feita a ignição é efectuado um conjunto de 200 registos de pontos, temperatura em função do tempo, em intervalos mais uma vez de 10 s, de modo a ser atingido um número suficiente de pontos para ser possível obter um termograma onde são observados três períodos distintos (ver *ponto 3.5.1*). Após a interrupção dos registos, são gravados para posterior tratamento.

A instrumentação é, então, desligada, o sistema é desmontado, especificamente é retirado o motor adaptado à hélice, abre-se a tampa do vaso isotérmico, os fios dos eléctrodos são desligados e o vaso calorimétrico é retirado do interior do vaso isotérmico. Para ser retirada a bomba de combustão do interior do calorímetro, os parafusos da tampa são desapertados manualmente, com a ajuda de uma chave apropriada, são desligados os eléctrodos e retira-se a bomba do interior do calorímetro, usando novamente a peça com que lá foi introduzida.

A determinação da massa de composto que sofre combustão é efectuada a partir da análise de dióxido de carbono produzido. Para tal, no fim de cada experiência de combustão, procede-se à recolha dos gases existentes no interior da bomba, sendo o dióxido de carbono absorvido em tubos apropriados (ver *ponto 3.3.1.1*). A bomba é esvaziada, através do sistema montado para a recolha dos gases produzidos na combustão da amostra do composto em estudo. São ligados à bomba, e em série, um adaptador especial por onde se faz a entrada e saída de gases da bomba, um tubo de vidro em forma de U cheio de perclorato de magnésio, $Mg(ClO_4)_2$, dois tubos de absorção e um manómetro.

Feita a recolha dos gases, abre-se a bomba e verifica-se a eventual existência de resíduos de carbono no cadinho. Caso não existam, procede-se à lavagem das paredes interiores da bomba, dos componentes que a constituem e do cadinho com água desionizada, sendo a água de lavagem recolhida num matraz para ser titulada com uma solução de hidróxido de sódio. O volume gasto de solução na titulação é registado, a fim de se determinar a quantidade de HNO_3 formado, que depende da quantidade de azoto eventualmente existente no composto e do proveniente da contaminação do oxigénio. Quando, ao abrir-se a bomba, se verifica a existência de pequena quantidade de carbono no cadinho, procede-se apenas à lavagem da parte exterior do cadinho, seca-se devidamente numa estufa, e deixa-se arrefecer, efectuando-se a sua pesagem numa balança METTLER AE240. Logo de seguida, o cadinho é calcinado e deixado novamente arrefecer, para ser novamente pesado na mesma balança, determinando-se assim a quantidade de carbono, por diferença dos valores obtidos nas duas pesagens efectuadas. Caso seja observada uma grande quantidade de carbono no cadinho ou este exista nas paredes da bomba, não se procede à sua quantificação, pelo que não é efectuada a lavagem da bomba e consequente titulação, de modo que o ensaio experimental em causa é desprezado.

3.4. CALIBRAÇÃO DO CALORÍMETRO

A calibração de um calorímetro é efectuada por adição ao sistema de uma certa quantidade de energia conhecida, Q , a fim de provocar uma elevação de temperatura, ΔT_{ad} .

Define-se, deste modo, o equivalente energético do calorímetro, E , que é, por definição, a quantidade de calor necessária para elevar de uma unidade a temperatura do calorímetro mais conteúdos, equação (3.4),

$$E = Q / \Delta T_{ad} \tag{3.4}$$

onde Q é a quantidade de energia que provoca a elevação de temperatura do sistema, corrigida para as condições de adiabaticidade, ΔT_{ad} , e em que $\Delta T_{ad} = (T_f - T_i) + \Delta T_{corr}$ (ver *ponto 3.5.1*).

A energia equivalente de um sistema calorimétrico pode ser determinada através de dois métodos⁽⁸⁾:

- (i) determinando o aumento de temperatura do sistema resultante da adição de uma quantidade conhecida de energia eléctrica;
- (ii) determinando o aumento de temperatura resultante da combustão na bomba de uma quantidade conhecida de uma substância padrão.

Os calorímetros de combustão são vulgarmente calibrados por combustão de uma substância padrão: ácido benzóico, tal como aconteceu neste trabalho. O ácido benzóico foi escolhido como substância padrão calorimétrica por poder ser purificado de modo relativamente fácil, obtendo-se um grau de pureza superior a 99.99%, por não ser notoriamente volátil, por não ser higroscópico e por ocorrer a sua combustão completa na bomba. O National Institute of Standards and Technology (NIST) fornece ácido benzóico com um valor de energia mássica de combustão certificado, baseado na comparação directa com o obtido por calibração eléctrica, apenas usada nos Laboratórios de Certificação⁽⁸⁾.

Quando a elevação da temperatura do calorímetro é devida a uma reacção de combustão na bomba, o sistema calorimétrico não se mantém fixo, reagentes na bomba são substituídos pelos produtos da reacção de combustão, pelo que o equivalente energético do sistema altera-se, ainda que a variação da energia interna do sistema devido ao aumento de temperatura “corrigida”, ΔT_{ad} , seja nula (no cálculo de ΔT_{ad} , é considerado o termo ΔT_{corr} que corrige para o efeito de qualquer energia trocada com o exterior (ver *ponto 3.5.1.*) e a combustão dentro da bomba não ocorra a uma temperatura fixa, mas sim numa gama de temperaturas.

Mediante isto, pode definir-se o equivalente energético do calorímetro, E , como o resultado da contribuição de duas parcelas:

- o equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia, ϵ_{cal} ;
- o equivalente energético dos conteúdos da bomba nas condições iniciais, ϵ_i , ou finais, ϵ_f , da experiência.

Definem-se pois dois equivalentes energéticos para o calorímetro, E_i e E_f definidos em (3.5) e (3.6).

$$E_i = \epsilon_{cal} + \epsilon_i \tag{3.5}$$

$$E_f = \epsilon_{cal} + \epsilon_f \tag{3.6}$$

O valor de ϵ_{cal} tem de ser determinado experimentalmente, mas é uma constante, desde que se mantenha o mesmo sistema calorimétrico.

Os valores de ε_i e ε_f são calculados para cada experiência, como o somatório das capacidades caloríficas de todos os componentes da bomba nas condições iniciais e finais, respectivamente. Para tal, considere-se inicialmente o sistema calorimétrico constituído pelo vaso calorimétrico e a água nele contida, a bomba e o seu conteúdo (composto, água destilada, excesso de oxigénio). Durante o processo em que ocorre a reacção de combustão, a volume constante, sendo a temperatura T_i elevada para $T_f + \Delta T_{\text{corr}}$, a quantidade de calor libertada por este sistema é zero, uma vez que ΔT_{corr} corrige qualquer efeito de ganho ou perda de energia sob a forma de calor pelo sistema. Pode-se, por exemplo, considerar o processo em que⁽⁸⁾:

- (i) ao sistema inicial, que se encontra a uma temperatura T_i , é fornecida energia sob a forma de calor de modo a elevar a sua temperatura para $T_f + \Delta T_{\text{corr}}$, e
- (ii) a reacção de combustão ocorre e a quantidade de calor, $Q(T_f + \Delta T_{\text{corr}})$ é removida do sistema de forma a que a sua temperatura final seja novamente $T_f + \Delta T_{\text{corr}}$.

Num sistema adiabático a variação da energia interna do sistema é nula, pelo que a quantidade de calor inicialmente fornecida ao sistema para elevar a sua temperatura de T_i para $T_f + \Delta T_{\text{corr}}$ é igual à quantidade de calor removido ao sistema, $Q(T_f + \Delta T_{\text{corr}})$, de modo à sua temperatura no final ser $T_f + \Delta T_{\text{corr}}$, ou

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

(3.7)

Do mesmo modo pode-se mostrar que

$$Q(T_i) = E_f(T_f - T_i + \Delta T_{\text{corr}}) = E_f \Delta T_{\text{ad}} \quad (3.8)$$

em que $Q(T_i)$ é a quantidade de calor que se libertaria pelo sistema no caso da combustão ocorrer à temperatura T_i , e depois desta voltar a essa mesma temperatura, T_i .

Deduz-se, então, a partir da equação (3.7), que o equivalente energético do sistema calorimétrico nas condições iniciais, E_i , é dado pela equação (3.9)

$$E_i = Q(T_f + \Delta T_{\text{corr}}) / \Delta T_{\text{ad}} \quad (3.9)$$

Do mesmo modo, deduz-se a partir da equação (3.8), que o equivalente energético do sistema calorimétrico nas condições finais, E_f , é dado pela equação (3.10).

$$E_f = Q(T_i) / \Delta T_{\text{ad}} \quad (3.10)$$

O equivalente energético do calorímetro nas condições iniciais, E_i , é referente à temperatura final, $T_f + \Delta T_{\text{corr}}$; o equivalente energético do calorímetro nas condições finais, E_f , é referente à temperatura inicial, T_i .

Considere-se o ciclo termoquímico, representado na figura 3.9, a partir do qual se deduz que a variação da energia interna para um processo de bomba isotérmico ΔU

(PBI), à temperatura de referência 298.15 K, é traduzida pela equação (3.11), em que $\Delta T_{ad} = T_f - T_i + \Delta T_{corr}$ (ver *ponto 3.5.1.*),

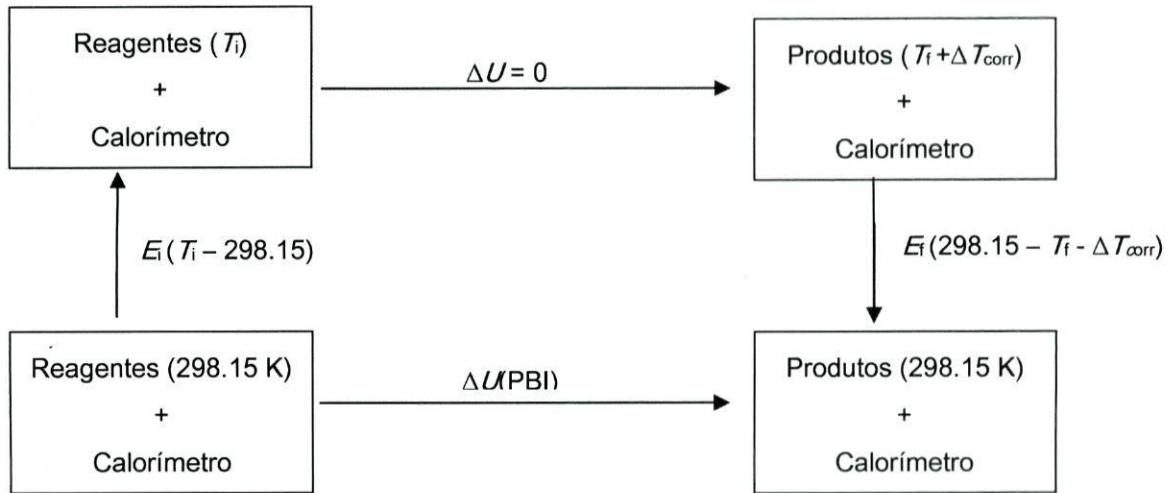


Figura 3.9 - Ciclo termoquímico para uma experiência de combustão.

$$\Delta U(PBI) = \epsilon_{cal} \cdot \Delta T_{ad} + \epsilon_i (298.15 - T_i) + \epsilon_f (T_f + \Delta T_{corr} - 298.15) \quad (3.11)$$

Através da equação (3.11) pode determinar-se o equivalente energético do calorímetro com bomba vazia, ϵ_{cal} , conforme está representado na equação (3.12),

$$\epsilon_{cal} = [\epsilon_i (T_i - 298.15) + \epsilon_f (298.15 - T_f - \Delta T_{corr}) + \Delta U(PBI)] / \Delta T_{ad}. \quad (3.12)$$

No entanto, para se poder determinar ϵ_{cal} , é necessário calcular a variação da energia interna para o processo de bomba isotérmico, $\Delta U(PBI)$, resultante da soma das variações de energia interna de todos os conteúdos da bomba, e para isso recorre-se à equação (3.13)⁽²⁾.

$$\Delta U(\text{PBI}) = \Delta_c U(\text{AB}) + \Delta_c U(\text{fio de algodão}) + \Delta_c U(\text{ignição}) + \Delta_c U(\text{HNO}_3) - \Delta_c U(\text{carbono}) \quad (3.13)$$

O significado de cada um dos termos que compõem a equação (3.13) e o modo como se determinam são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Significado químico dos termos que compõem a equação (3.13) e o modo como se determinam cada um deles.

Termos constituintes da equação (3.13)	Significado	Modo como se determinam os termos
$\Delta_c U(\text{AB})$	energia de combustão do composto ou calibrante (ácido benzóico)	(massa de ácido benzóico) × (energia mássica de combustão do ácido benzóico, nas condições de bomba)
$\Delta_c U(\text{fio de algodão})$	energia de combustão do fio de algodão	(massa de algodão) × (energia mássica de combustão do algodão)
$\Delta_c U(\text{ignição})$	energia de ignição relativa à descarga de um condensador de capacidade 1400µF	$\Delta_c U(\text{ignição}) = \frac{1}{2}C(V_f^2 - V_i^2)$ em que C é a capacidade do condensador, V_f e V_i os valores do potencial depois e antes da descarga, respectivamente

$\Delta_c U(\text{HNO}_3)$	energia de formação molar padrão de uma solução de ácido nítrico	(massa de ácido nítrico formado) × (energia de formação padrão do ácido nítrico)
$\Delta_c U(\text{carbono})$	energia de combustão do carbono que se forma em reações de combustão incompletas	(massa de carbono) × (energia mássica de combustão do carbono)

Os valores de ε_i e ε_f determinam-se, como se referiu no início deste ponto, para cada experiência, respectivamente, como o somatório das capacidades caloríficas de todos os componentes da bomba nas condições iniciais e finais. Assim, tem de se atender aos conteúdos da bomba no estado inicial e final, que são água, composto, cadinho de platina, fios de algodão e platina, e excesso de oxigénio, no início da experiência, e água, cadinho de platina, dióxido de carbono, oxigénio e ácido nítrico, no final da experiência. Deste modo, as expressões matemáticas que permitem determinar os valores de ε_i e ε_f são traduzidas em (3.14) e (3.15),

$$\begin{aligned} \varepsilon_i = & c_p(\text{H}_2\text{O}, l) m(\text{H}_2\text{O}, l) + C_V(\text{H}_2\text{O}, g) n(\text{H}_2\text{O}, g) + c_p(\text{AB}) m(\text{AB}) + c_p(\text{Pt}) m(\text{Pt}) + \\ & + c_V(\text{alg}) m(\text{alg}) + C_V(\text{O}_2) n(\text{O}_2) \end{aligned}$$

(3.14)

$$\begin{aligned} \varepsilon = C_V(\text{H}_2\text{O},\text{g})n(\text{H}_2\text{O},\text{g}) + c_p(\text{Pt})m(\text{Pt}) + C_V(\text{CO}_2,\text{g})n(\text{CO}_2,\text{g}) + C_V(\text{O}_2)n(\text{O}_2) + \\ + c_p(\text{sol})m(\text{sol}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

em que os símbolos têm os seguintes significados:

c_p \equiv capacidade calorífica mássica a pressão constante;

C_V \equiv capacidade calorífica molar a volume constante;

n \equiv quantidade de substância inicial;

n_f \equiv quantidade de substância final;

m \equiv massa.

No que se refere à energia mássica de combustão do ácido benzóico nas condições de bomba, estas dizem respeito à reacção de combustão em seio de oxigénio, à temperatura de 298.15 K e sob a pressão de 30 atmosferas, quando as massas de composto e água, $m(\text{AB})$ e $m(\text{H}_2\text{O})$ respectivamente, adicionadas à bomba, forem iguais ao triplo do volume interno da bomba expresso em dm^3 , $m(\text{AB})/\text{g} = m(\text{H}_2\text{O})/\text{g} = 3 \text{ V}/\text{dm}^3$. Para pequenos desvios destas condições, o valor mássico de combustão certificado do ácido benzóico, $\Delta_c u$ (ácido benzóico), pode ser corrigido multiplicando o valor certificado por um factor f , dado pela equação (3.16)².

²),

$$\begin{aligned} f = 1 + 10^{-6} [20\{(\rho/\text{atm}) - 30\} + 42\{(m(\text{AB})/\text{g})(\text{dm}^3/\text{V}) - 3\} + 30\{(m(\text{H}_2\text{O})/\text{g})(\text{dm}^3/\text{V}) - 3\} - \\ - 45\{(T/\text{K}) - 298.15\}] \end{aligned} \quad (3.16)$$

onde p é a pressão inicial de oxigénio, expresso em atmosferas, e T é a temperatura absoluta, expressa em Kelvin⁽⁸⁾. Para as condições comuns que se aplicam à calibração deste calorímetro, o valor da energia mássica de combustão do ácido benzóico é igual ao valor certificado.

O calorímetro foi calibrado através da combustão de ácido benzóico NIST - Standard Reference Material 39j, em que o valor certificado da energia de combustão mássica ($\Delta_c u$) é $-(26434 \pm 3)$ J.g⁻¹. Este valor foi obtido por combustão do ácido benzóico (calibrante), à temperatura de referência de 298.15 K numa bomba fechada, à pressão de 30 atm e volume constante.

3.5. FUNDAMENTOS TEÓRICOS PARA TRATAMENTO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS

3.5.1. CÁLCULO DE ΔT_{ad}

No decorrer de uma experiência de calorimetria de combustão, é necessário verificar que a velocidade da agitação seja constante para garantir a eficiente agitação do líquido calorimétrico, conseguindo-se assim a uniformização da temperatura. Resulta dessa agitação um aumento de temperatura devido à realização de trabalho mecânico, pelo que, não sendo o sistema calorimétrico adiabático, torna-se necessário contabilizar no cálculo de ΔT_{ad} (aumento de temperatura sofrido pelo calorímetro em cada experiência se esta decorresse adiabaticamente), a energia sob a forma de calor por ela produzido. O método de

cálculo de ΔT_{ad} aqui utilizado foi baseado no descrito por Coops, Jessup e Van Nes⁽⁸⁾.

Ao realizar-se uma experiência calorimétrica de combustão num calorímetro do tipo isoperibol, verifica-se uma elevação da temperatura do calorímetro, conforme se ilustra na figura 10, em que a curva representa a variação da temperatura em função do tempo, característica de uma experiência de combustão.

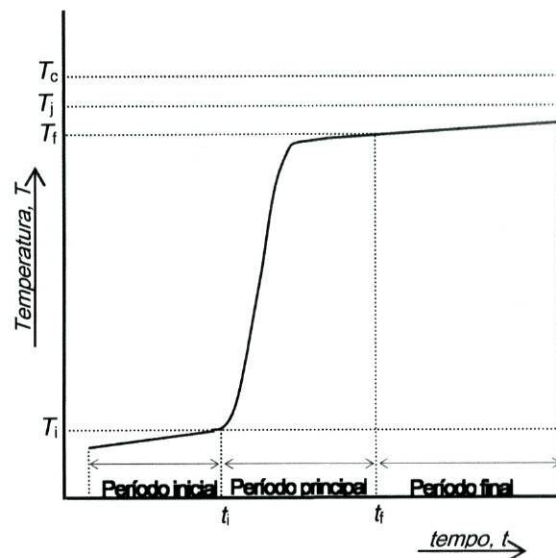


Figura 3.10 - Representação esquemática da variação de temperatura com o tempo numa experiência calorimétrica.

Da análise da curva e de acordo com o método descrito por J. Coops, R.S. Jessup e K. Van Nes, pode-se dividi-la em três períodos distintos^(8, 9, 10):

- Período inicial, no qual a variação de temperatura é completamente devida ao calor de agitação e à transferência de energia, sob a forma de calor, entre o calorímetro e o banho termostatizado (fuga térmica);
- Período principal, no qual se verifica uma elevação da temperatura, ($T_f - T_i$), devida fundamentalmente à reacção de combustão que ocorre

dentro da bomba, continuando a existir influência do calor de agitação e da transferência de calor entre o calorímetro e o banho termostaticado; T_f e T_i , referem-se às temperaturas do calorímetro no final (t_f) e no início (t_i) deste período, respectivamente;

- Período final, no qual a variação de temperatura depende mais uma vez completamente do calor de agitação e da transferência de calor entre o calorímetro e o banho termostaticado.

As linhas superiores horizontais, representadas a tracejado, representam a temperatura do vaso isotérmico, T_j , e a temperatura de convergência, T_c , do calorímetro, ou seja, a temperatura que o calorímetro atingiria num tempo infinito se T_j e a taxa do calor de agitação permanecessem constantes.

Caso se tratasse de um sistema calorimétrico adiabático a elevação de temperatura, ΔT_{ad} , que ocorreria no calorímetro podia calcular-se através da equação (3.17),

$$\Delta T_{ad} = (T_f - T_i) + \Delta T_{corr} \tag{3.17}$$

em que:

$\Delta T_{ad} \equiv$ variação de temperatura corrigida nas condições de adiabaticidade;

$\Delta T_{corr} \equiv$ correcção de temperatura efectuada, de modo a englobar outros efeitos que contribuem para a variação de temperatura, para além da reacção de combustão em causa.

Uma vez que não se trata de um sistema calorimétrico adiabático, como já foi referido repetidamente, é necessário efectuar correcções para a transferência de energia, sob a forma de calor, que ocorre devido à agitação produzida e às fugas térmicas, de modo a poder determinar-se apenas a elevação de temperatura que ocorre devido unicamente à reacção de combustão se realizada nas condições de adiabaticidade. Assim, para se determinar a correcção ΔT_{corr} é necessário que a elevação da temperatura do calorímetro devido ao calor de agitação seja constante no tempo, μ , e que a elevação da temperatura do calorímetro devido às fugas térmicas ao longo do tempo seja directamente proporcional à diferença entre as temperaturas do calorímetro e da vizinhança (lei do arrefecimento de Newton). A variação de temperatura devida aos efeitos que ocorrem nos períodos inicial e final pode ser traduzida pela equação (3.18),

$$d\mathcal{T}dt = \mu + k(T_v - T) \tag{3.18}$$

em que:

$d\mathcal{T}dt \equiv$ variação de temperatura ao longo do tempo nos períodos inicial e final;

$\mu \equiv$ variação de temperatura relativa ao calor de agitação;

$k \equiv$ constante de arrefecimento do sistema calorimétrico;

$T_v \equiv$ temperatura do banho termostático;

$T \equiv$ temperatura do calorímetro.

Considerando que ao fim de um tempo infinito o calorímetro atinge uma temperatura uniforme, $T = T_c$, em que T_c é designada por temperatura de

convergência, tem-se que $d\mathcal{T}dt = 0$, e considerando k e T_v constantes, e ainda aplicando a equação (3.18) deduz-se a equação (3.19),

$$T_v = T_c - \mu/k. \tag{3.19}$$

Substituindo a equação agora obtida na equação (3.18) obtém-se a equação (3.20)

$$d\mathcal{T}dt = k(T_c - \mathcal{T}). \tag{3.20}$$

Os valores das constantes μ e k , ou T_c e k , podem ser determinados a partir dos dados dos períodos inicial e final.

Assim, se g_i e g_f se referirem aos valores de $d\mathcal{T}dt$, às temperaturas médias dos períodos inicial, T_i , e final, T_f , obtêm-se as equações (3.21) e (3.22),

$$g_i = \mu + k(T_v - T_i) \tag{3.21}$$

$$g_f = \mu + k(T_v - T_f) \tag{3.22}$$

e substituindo agora T_v , dado por (3.18), nas equações (3.21) e (3.22) resultam as relações traduzidas em (3.23) e (3.24),

$$g_i = k(T_c - T_i) \tag{3.23}$$

$$g_t = k(T_c - T_f) \quad (3.24)$$

A partir das equações (3.23) e (3.24) pode determinar-se:

- a constante de arrefecimento do calorímetro, k , expressa em (3.25),

$$k = (g_i - g_f)/(T_f - T_i); \quad (3.25)$$

- a variação de temperatura que ocorre devido ao calor produzido por agitação, μ , que pode ser determinada através da equação (3.26),

$$\mu = g_f + k(T_f - T_v), \quad (3.26)$$

- a temperatura de convergência, T_c , através da equação (3.27)

$$T_c = g_f/k + T_f. \quad (3.27)$$

Por integração da equação (3.20) pode determinar-se ΔT_{corr} correspondente à variação de temperatura para corrigir o efeito do calor de agitação e as fugas térmicas que ocorrem durante o período principal, conforme está representado em (3.28),

$$\Delta T_{\text{corr}} = k \int_{t_i}^{t_f} (T_c - T)(t - t_i) = k(T_c - T_m)(t_f - t_i) \quad (3.28)$$

em que T_m é a temperatura média do período principal, podendo ser determinada através da equação (3.29), e t_i e t_f se referem aos tempos inicial e final do período principal (ver *Figura 3.10*),

$$T_m = 1/(t_f - t_i) \int_{t_i}^{t_f} T dt. \quad (3.29)$$

Para ser possível determinar T_m é necessário conhecer a função $T = f(t)$ respeitante ao período principal, mas como tal conhecimento não é fácil, o valor numérico de T_m tem de ser determinado por integração numérica ou gráfica. Neste trabalho recorreu-se ao método de Regnault-Pfaundler, a área sob a curva que define o período principal dividida em n trapézios, de modo a aproximar tanto quanto possível a função $T = f(t)$ para este período. Uma vez que se efectuaram n registos de temperatura em intervalos de tempo iguais (10 s), a temperatura média é dada pelas equações (3.30) ou (3.31)

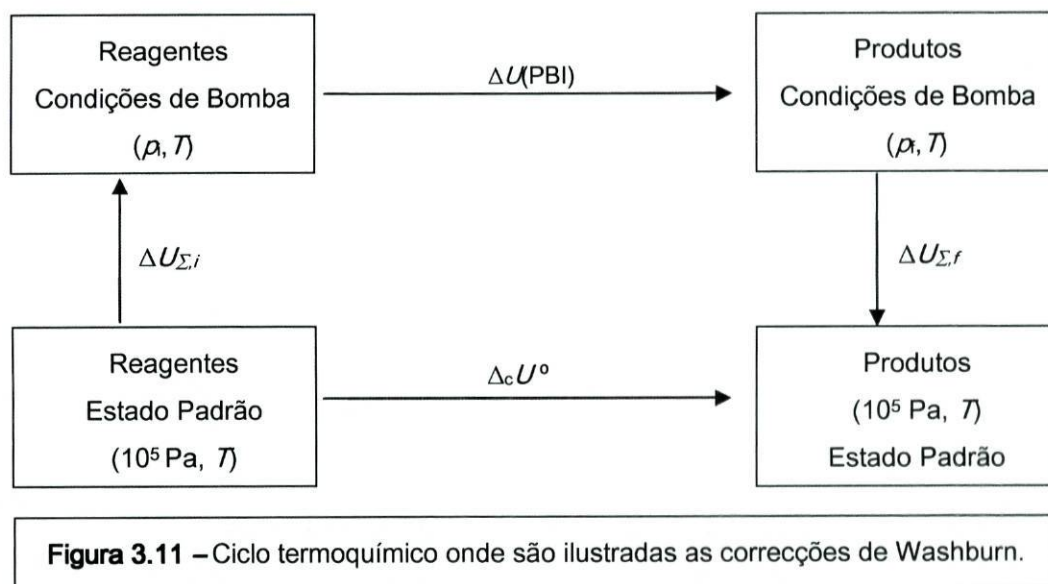
$$T_m = \left\{ \sum_{r=2}^{n-1} T_r + (T_i + T_f) / 2 \right\} \Delta t / (t_f - t_i), \quad (3.30)$$

$$T_m = \left\{ \sum_{r=2}^{n-1} T_r + (T_i + T_f) / 2 \right\} 1 / (n - 1), \quad (3.31)$$

O cálculo da variação de temperatura adiabática, ΔT_{ad} , foi efectuado pelo método de Regnault-Pfaundler (método dos trapézios) para cada experiência, através do software Labtermo 2.0⁽¹⁰⁾.

3.5.2. CÁLCULO DE ENERGIAS DE COMBUSTÃO E FORMAÇÃO PADRÃO

A energia de combustão molar padrão de um composto, $\Delta_c U_m^\circ$, como o próprio nome nos indicia, corresponde à energia da reacção de combustão de uma mole desse composto, em que reagentes e produtos se encontram no estado padrão. Numa experiência de combustão não estamos perante reagentes e produtos que se encontrem no estado padrão, mas sim reagentes e produtos que se encontram nas condições experimentais, ou seja as condições de bomba. Novamente surge a necessidade de se fazerem correcções, agora de modo a converter-se o valor medido para o respectivo valor padrão. A quantidade de energia relativa ao processo real que efectivamente ocorre na bomba, $\Delta U(PBI)$, difere da energia de combustão padrão, $\Delta_c U^\circ$. Estas duas quantidades podem relacionar-se através de um ciclo termoquímico, representado na figura 3.11, onde é ilustrado o princípio do método de correcção que se utilizou neste trabalho⁽¹¹⁾.



T é temperatura de referência, ou seja, no trabalho presente $T = 298.15 \text{ K}$.

A soma de todas as variações de energia associadas aos termos $\Delta U_{\Sigma,i}$ e $\Delta U_{\Sigma,f}$ constitui as chamadas correcções de Washburn^(9, 11), ΔU_{Σ} , equação (3.32),

$$\Delta U_{\Sigma} = \Delta U_{\Sigma,i} + \Delta U_{\Sigma,f} \quad (3.32)$$

em que:

$\Delta U_{\Sigma,i} \equiv$ variação da energia dos conteúdos da bomba entre os estados padrão e real, para os reagentes;

$\Delta U_{\Sigma,f} \equiv$ variação da energia dos conteúdos da bomba entre os estados real e padrão, para os produtos.

As correcções de Washburn são devidas às seguintes contribuições de energia:

- compressão, de 1 a 30 atmosferas, dos gases, água, cadinho e amostra contidos na bomba antes de ocorrer a combustão;
- descompressão, de 30 a 1 atmosfera, dos conteúdos da bomba após a combustão;

- evaporação da água colocada na bomba de modo a saturar a fase gasosa antes da combustão;
- condensação da água que se encontra na fase gasosa após a combustão;
- solução dos gases que se encontram na fase líquida na bomba, com dissolução do oxigénio e gás carbónico presentes;
- remoção do oxigénio e dióxido de carbono gasosos que se encontram na fase líquida após a combustão;
- diluição da fase líquida final até se obter uma solução de ácido nítrico com uma concentração de 0.1 mol.dm^{-3} .

Do ciclo termoquímico anterior (ver *Figura 3.11*) resulta que a energia de combustão padrão, $\Delta_c U^\circ$, é dada pela equação (3.33)

$$\Delta_c U^\circ = \Delta U(\text{PBI}) + \Delta U_\Sigma \tag{3.33}$$

onde $\Delta U(\text{PBI})$ é a energia de combustão no processo de bomba isotérmico à temperatura de referência.

A energia de combustão mássica padrão do composto, $\Delta_c u_m^\circ$, é calculada para cada ensaio experimental, usando o procedimento de Hubbard et al⁽¹²⁾, e que neste trabalho foi determinada, com a ajuda de uma folha de cálculo do Excel, usando a equação (3.34)

$$\Delta_c u^\circ = 1/m(\text{composto}) \times [\Delta U(\text{PBI}) + \Delta U_\Sigma - \Delta U(\text{fio de algodão}) - \Delta U(\text{ignição}) - \Delta U(\text{auxiliar}) - \Delta U(\text{HNO}_3) + \Delta U(\text{carbono})] \tag{3.34}$$

pelo que a energia de combustão molar padrão do composto é dada por $\Delta_c U_m^\circ = \Delta_c U^\circ \times M$, em que M é a massa molar do composto. Na equação de cálculo da energia de combustão mássica padrão, ΔU é a energia de combustão referente a cada uma das substâncias a que diz respeito e que se encontra dentro de parênteses.

Nota:

Neste trabalho de investigação utilizaram-se os seguintes valores:

$$\Delta_c U^\circ(\text{algodão}) = - 16250 \text{ J.g}^{-1}; \text{ (8)}$$

$$\Delta_c U^\circ(\text{melinex}) = - (22.902 \pm 5) \text{ J.g}^{-1}; \text{ (citado em 5)}$$

$$\Delta_c U_m^\circ (\text{HNO}_3) = - 59.7 \text{ kJ.mol}^{-1}; \text{ (13)}$$

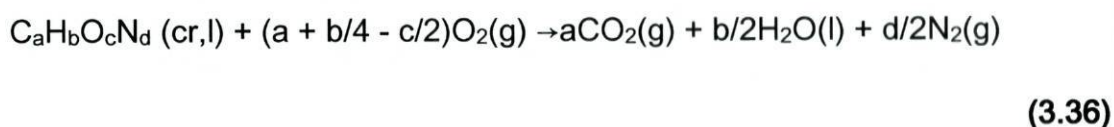
$$\Delta_c U^\circ(\text{carbono}) = - 33 \text{ kJ.g}^{-1}. \text{ (8)}$$

3.5.3. CÁLCULO DE ENTALPIAS DE COMBUSTÃO E FORMAÇÃO PADRÃO

Para um composto de fórmula geral $C_aH_bO_cN_d$, o valor da entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^\circ$, é determinável através da equação (3.35)

$$\Delta_c H_m^\circ = \Delta_c U_m^\circ + \Delta nRT \tag{3.35}$$

onde R é a constante dos gases ($R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), e Δn a variação do número de moles de gás para a reacção de combustão traduzida pela equação química (3.36)



O valor da entalpia de formação padrão do composto no estado condensado (cristalino ou líquido) é determinado, por aplicação da Lei de Hess, através da equação (3.37)

$$\Delta_f H_m^\circ (\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d, \text{cr, l}) = a\Delta_f H_m^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) + b/2\Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O, l}) - \Delta_c H_m^\circ, \quad (3.37)$$

usando os seguintes valores tabelados, para a temperatura de referência ($T = 298.15 \text{ K}$)⁽¹³⁾:

$$\Delta_f H_m^\circ (\text{CO}_2, \text{g}) = - (393.51 \pm 0.13) \text{ kJ.mol}^{-1};$$

$$\Delta_f H_m^\circ (\text{H}_2\text{O, l}) = - (285.83 \pm 0.04) \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

3.5.4. CÁLCULO DAS INCERTEZAS ASSOCIADAS

A incerteza associadas à energia de combustão mássica de um composto, e ao equivalente energético do calorímetro correspondem ao desvio padrão da média, σ , dado pela equação (3.38),

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (3.38)$$

para um conjunto de n determinações independentes, x_i , em que \bar{x} representa o valor médio dessas determinações.

Os valores das incertezas associadas à energia e entalpia molares padrão de combustão e formação, são de acordo com a prática da Termoquímica, o dobro do desvio padrão da média do conjunto das n determinações, e englobam as incertezas associadas à combustão do composto em causa, ao ácido benzóico e aos auxiliares de combustão. Assim, o desvio padrão associado ao resultado é calculado por (3.39),

$$\sigma_{\text{total}} = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2}, \quad (3.39)$$

sendo:

$\sigma_A \equiv$ incerteza associada à energia de combustão mássica do composto;

$\sigma_B \equiv$ incerteza associada ao equivalente energético do calorímetro;

$\sigma_C \equiv$ incerteza associada à energia de combustão do ácido benzóico nas condições de bomba.

Os valores das incertezas associadas à energia e entalpia molares padrão de combustão, como já foi dito anteriormente, correspondem ao dobro de σ_{total} .

3.6. REFERÊNCIAS

- (1) G. Pilcher, J.D. Cox, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970 (Chapter 3).
- (2) M.A.V. Ribeiro da Silva; M.D.M.C. Ribeiro da Silva; Geoffrey Pilcher; *Rev. Port. Quím.* (1984) 163-171.
- (3) H.A. Gundry, D. Harrop, A.J. Head, G.B. Lewis, *J. Chem. Thermodyn.* **1** (1969) 321-332.
- (4) J. Bickerton, G. Pilcher, G. Al-Takhin, *J. Chem. Thermodyn.* **16** (1984) 373-378.
- (5) M.D.M.C. Ribeiro da Silva, Luís M.N.B.F. Santos, Ana L.R. Silva, Óscar Fernandes, W.E. Acree Jr., *J. Chem. Thermodyn.* **35** (2003) 1093-1100.
- (6) J. Coops, K. Van Nes, A. Kentee, J. W. Dienske, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **66** (1947) 113, citado em ref. (3).
- (7) J. Coops. K. Van Nes, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas* **66** (1947) 131, citado em ref. (3).
- (8) J. Coops, R.S. Jessup and K. Van Nes, *Experimental Thermochemistry* **1**, F.D. Rossini editor: Interscience Publishers, New York, 1956 (Chapter 3).
- (9) Ingemar Wadsö, *The Instrument Journal* **13** (1966) 33-39.
- (10) L.M.N.B.F. Santos, M.T. Silva, B. Schröder and L. Gomes, *J. of Therm. Anal. Calorim.* **89** (2007), 175-180.
- (11) W. N. Hubbard, D. W. Scott, and Waddington, *Experimental Thermochemistry* **1**, F.D. Rossini editor: Interscience Publishers, New York, 1956 (Chapter 5).

(12) W.N. Hubbard, D.W. Scott, G. Waddington, *Standard States and Corrections in a Bomb at Constant Volume*, em F.D. Rossini, editor, *Experimental Thermochemistry* **1**, New York: Interscience, 1956 (Chapter 5).

(13) D. D. Wagman, W. H. Evans, V.B. Parker, R.H. Shumm, F. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney, R.L. Nuttall, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11**, Supl. nº2, (1982).

Capítulo 4

4. Técnica Calorimétrica para Determinação de Entalpias de Vaporização/Sublimação: *Microcalorimetria Calvet*

4.1. Considerações Gerais

4.2. Descrição do Microcalorímetro Calvet

4.3. Realização Experimental

4.3.1. Procedimentos Prévios

4.3.2. Descrição do Procedimento Experimental

4.3.3. Ensaios em “Branco”

4.4. Calibração do Microcalorímetro. Determinação da Constante de Calibração

4.5. Tratamento dos Resultados Experimentais. Cálculo

das Entalpias de Vaporização/Sublimação Molares
Padrão

4.6. Cálculo das Incertezas Associadas

4.7. Referências

4. TÉCNICA CALORIMÉTRICA PARA DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS DE VAPORIZAÇÃO/SUBLIMAÇÃO: MICROCALORIMETRIA CALVET

4.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O desenvolvimento e a conseqüente construção do microcalorímetro Calvet devem-se inicialmente a Marcelle Berenger-Calvet, e numa fase posterior, a Eduard Calvet e seus colaboradores que se basearam no calorímetro de Tian para desenvolver o novo modelo de calorímetro⁽¹⁾.

A. Tian foi um dos primeiros cientistas a tirar proveito do princípio de condução de calor na construção de calorímetros⁽²⁾. Em 1923 começou investigações sistemáticas visando a aplicação dos efeitos de Peltier e Joule na compensação do calor gerado por um objecto colocado no calorímetro⁽¹⁾. O microcalorímetro de condução, construído por A. Tian, era constituído por uma única célula rodeada por um bloco de elevada inércia térmica e apenas podia funcionar à temperatura de 17 °C. Este tipo de calorímetro foi o primeiro a utilizar múltiplos termopares, caracterizados por uma alta condutividade térmica e uma elevada sensibilidade, que por sua vez formam duas termopilhas. A diferença de temperatura entre a célula calorimétrica e a vizinhança, com uma capacidade calorífica muito elevada, era medida por uma das termopilhas, enquanto a outra permitia o efeito de compensação de Peltier⁽¹⁾.

Posteriormente, Eduard Calvet desenvolveu um calorímetro de fluxo diferencial de células gémeas, dois sistemas de Tian idênticos, colocados simetricamente no mesmo bloco termostaticado, permitindo uma compensação

efectiva para efeitos de calor irregulares num intervalo relativamente alargado de temperatura^(2,3). Decorrente do desenvolvimento tecnológico e científico, o sistema calorimétrico desenvolvido por Calvet tem sofrido, desde então, diversas alterações visando melhorar a sensibilidade do sistema e precisão dos resultados experimentais⁽¹⁾.

O microcalorímetro Calvet é ideal para se estudarem os efeitos térmicos associados a reacções que ocorrem muito lentamente e para se medirem quantidades de energia muito pequenas associadas a fenómenos físicos como a adsorção, dissolução ou mudanças de fase. Este microcalorímetro permite estudar a termocinética de um fenómeno, a partir da medição do fluxo de calor com o tempo, obtendo-se a relação aproximada

$$dQ/dt = f(t), \tag{4.1}$$

na qual Q representa a quantidade de energia sob a forma de calor, envolvida no processo, e t o tempo em que o processo ocorre. Advém desta relação uma curva, que permite, por integração, determinar a quantidade total de calor envolvido numa dada transformação do sistema (ver *ponto 4.3.2*)^(1,3).

As técnicas experimentais utilizadas para medir a quantidade de energia envolvida na vaporização/sublimação, entalpia de vaporização/sublimação, de um dado composto podem ser subdivididas em métodos directos e indirectos. No primeiro dos métodos mencionados são utilizados calorímetros apropriados para determinar entalpias da transição de fase, enquanto no segundo dos métodos são medidas pressões de vapor a diferentes temperaturas, e a partir da variação da

pressão de vapor com a temperatura pode calcular-se a entalpia de vaporização/sublimação⁽⁴⁾.

A técnica aqui utilizada para a determinação experimental das entalpias de vaporização/sublimação dos compostos sujeitos a estudo termoquímico enquadra-se nos métodos directos, e é conhecida como Microcalorimetria Calvet (ver *ponto 4.2*).

4.2. DESCRIÇÃO DO MICROCALORÍMETRO CALVET

O microcalorímetro Calvet em causa é um microcalorímetro de altas temperaturas (SETARAM, modelo HT1000D) com uma sensibilidade de $3 \mu\text{VmW}^{-1(2)}$. Trata-se de um sistema calorimétrico de duas células gêmeas, dispostas simetricamente em duas cavidades localizadas num bloco metálico isotérmico revestido por um material cerâmico, o bloco calorimétrico, cujo interior é representado esquematicamente na Figura 4.1.

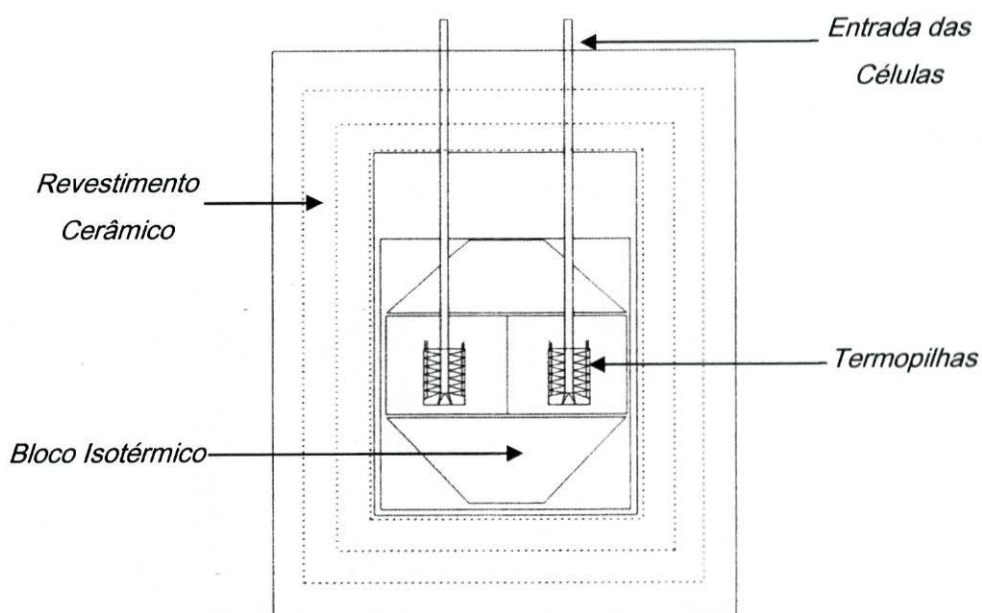


Figura 4.1 – Representação esquemática do bloco calorimétrico*.

* adaptado de (5)

O bloco isotérmico de elevada capacidade calorífica possui compensadores de calor, a fim de manter uma distribuição uniforme da temperatura no seu interior e de acordo com a temperatura seleccionada (ver *ponto 4.4.*). Este dispositivo é constituído por 496 termopares (Pt-Pt/Rh), que se encontram distribuídos de forma regular em 16 finas camadas, cada uma delas contendo 31 termopares, que envolvem cada uma das células, formando duas termopilhas ligadas entre si em oposição. Na figura 4.2 é representado, mais pormenorizadamente, o sistema de termopares para uma das células calorimétricas. Uma das termopilhas detecta a diferença de temperatura entre as vizinhanças interna e externa do bloco calorimétrico, enquanto a outra compensa, por efeito de Joule ou Peltier, as variações de energia que ocorrem na célula, de modo que a temperatura permaneça constante⁽³⁾.

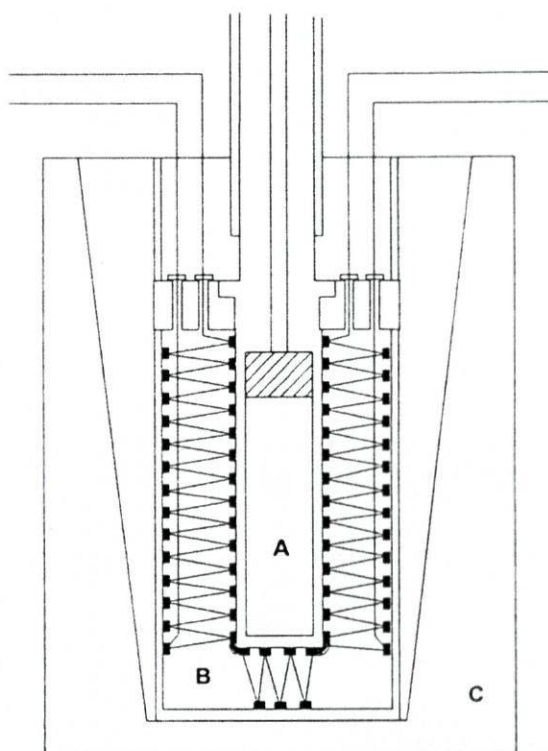


Figura 4.2 – Esquema ilustrativo da ligação dos termopares em torno de uma das células calorimétricas retirado de (5).

A – célula calorimétrica; **B** – sistema de termopares; **C** – bloco isotérmico

As células calorimétricas localizadas simetricamente são de pyrex, apresentam forma cilíndrica (diâmetro interno 12 mm × altura 50 mm) e são introduzidas em idênticos cilindros metálicos, feitos de *kanthal*, permitindo um bom contacto térmico com a zona quente. As duas células designam-se por célula de amostra e célula de referência, para referir, respectivamente, a célula onde ocorre o fenómeno térmico em estudo e a célula que permite compensar os efeitos térmicos irregulares da vizinhança^(1, 3). Prolongamentos de vidro asseguram a ligação entre as células gémeas localizadas na zona quente e a linha de vácuo associada. Tubos de *tunnelling* permitem fazer um conjunto de ensaios experimentais sem ser necessário tirar as células da zona quente para se proceder à sua lavagem, ainda que por vezes aconteça, no caso do estudo de amostras menos voláteis, estas deixarem os tubos ressoados nas zonas frias, não sendo possível fazer medições múltiplas sem antes se proceder à sua lavagem. Os tubos de *tunnelling* são fáceis de remover e limpar, sem perturbar significativamente o equilíbrio térmico das células, tornando-se assim possível fazer ensaios experimentais consecutivos.

A temperatura do bloco calorimétrico é controlada por um controlador de temperatura da marca Setaram G11, e é medida por um termopar (Pt/Pt-Rh 10%) localizado no bloco isotérmico, junto das células gémeas. Associado ao sistema calorimétrico (ver *Figura 4.3*), tem-se uma linha de vácuo de que fazem parte uma bomba de vácuo rotativa, A (Edwards, modelo RV5), usada para pré-evacuar o sistema, e uma bomba difusora, usada para fazer elevado vácuo, B (Edwards, modelo AIM-S-NW25); a linha de vácuo integra também uma linha de vidro que

permite a ligação das bombas às células calorimétricas, inseridas no bloco calorimétrico, C.

Numa posição central da linha de vácuo tem-se uma válvula, D, que ao abrir-se permite que se faça vácuo nas células calorimétricas, E. Entre a linha de vácuo e o sistema de bombas coloca-se uma *trap* de vidro, F, que



Figura 4.3 – Fotografia do microcalorímetro Calvet.

é refrigerada num *dewar* contendo azoto líquido, de modo a que os vapores dos compostos provenientes da célula de amostra condensem e não passem para o sistema de bombas.

As duas termopilhas ligadas em oposição geram uma diferença de potencial que é lida num multímetro, e amplificado pelo controlador Setaram G11.

Os dados relativos a cada ensaio experimental são recolhidos e tratados através do programa Setsoft, instalado num computador que se encontra ligado ao sistema⁽⁶⁾.

4.3. REALIZAÇÃO EXPERIMENTAL

4.3.1. PROCEDIMENTOS PRÉVIOS

Antes de iniciar um conjunto de ensaios calorimétricos é necessário:

- Ligar o computador e verificar a temperatura e estabilidade do sistema calorimétrico;
- Ligar a bomba rotativa;
- Colocar um *dewar* com azoto líquido envolvendo a *trap* da linha de vácuo, ligar a difusora e abrir a torneira da água que permite refrigerar a bomba difusora.

4.3.2. DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

São necessários dois tubos capilares, fechados numa das extremidades, para a realização de um ensaio calorimétrico, sendo a amostra colocada num deles, enquanto o outro constitui a referência. É importante ter especial atenção na escolha dos pares de tubos capilares, para que a diferença de massa entre eles seja a menor possível e sempre inferior a 10 µg.

A massa de um tubo capilar pode variar entre os 19 e 25 mg, e a massa de amostra nele contida entre os 3 e os 15 mg, sendo estas determinadas usando uma balança analítica (Mettler Instrumente AG, CH-8606, sensibilidade $\pm 10^{-3}$ mg).

No computador, após ter sido verificado o equilíbrio térmico do calorímetro à temperatura seleccionada, inicia-se a aquisição de dados de modo a obter uma linha de base (d.d.p. vs tempo) estável e, entretanto, procede-se à medição referente à quantidade de amostra de composto introduzida no tubo capilar, anotando-se o respectivo valor.

Deixam-se cair em simultâneo os dois tubos capilares nas correspondentes células, células de amostra e de referência, e colocam-se as respectivas tampas com muito cuidado, de modo a não perturbar a estabilidade do sistema. Fecha-se a

válvula que permite a entrada de ar na linha de vácuo e, quando se verificar que no termograma (ver *Figura 4.4*) se define um primeiro pico, ilustrando um fenómeno endotérmico, devido ao aquecimento da amostra e dos tubos capilares desde a temperatura ambiente até à temperatura T das células calorimétricas, abre-se a válvula D (separa a linha de vácuo das células calorimétricas) muito cuidadosamente, de modo a fazer-se um vazio lento ao nível das células. Quando se tiver obtido um vazio razoável abre-se a comunicação das células com a bomba difusora. Nesta fase, a amostra inicia o processo de vaporização/sublimação, dependendo do estado físico (líquido/sólido) inicial da amostra, à temperatura a que o sistema foi previamente programado, ao qual corresponde o segundo pico do termograma (ver *Figura 4.4*). Quando terminar a experiência, deve verificar-se se a curva regressou à linha de base, ou seja, verificar-se que um novo equilíbrio térmico entre as duas células calorimétricas foi atingido, de modo a poder-se garantir que ocorreu uma vaporização/sublimação completa do composto. A válvula D é, então, aberta permitindo que o ar entre no sistema calorimétrico. Na figura 4.4 é representada a curva típica de uma experiência de vaporização/sublimação (termograma) obtida pelo programa Setsoft.

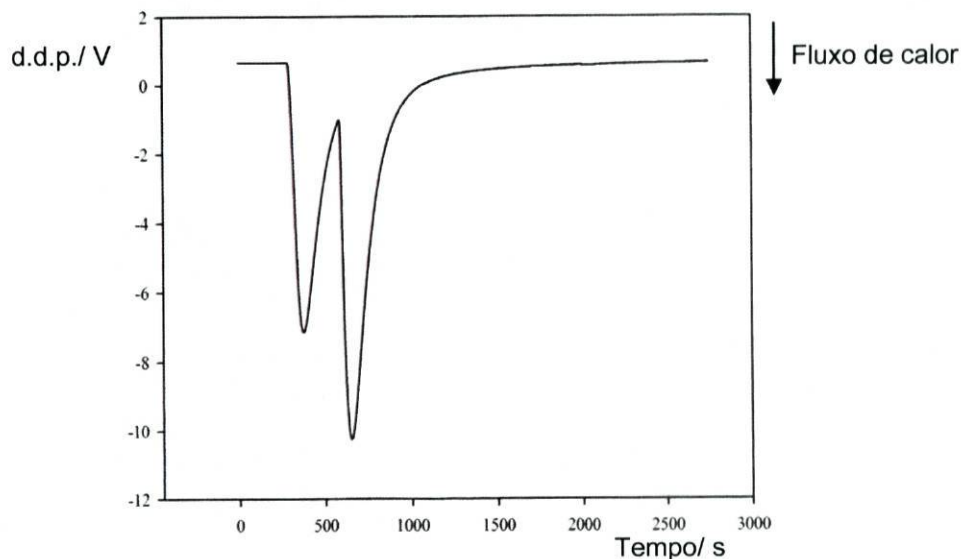


Figura 4.4 – Representação gráfica da curva típica (termograma) obtida numa experiência de Microcalorimetria Calvet.

O valor medido para a entalpia de vaporização/ sublimação à temperatura T de trabalho, $\Delta_{l,cr,298.15K}^{g,T} H_m$, é posteriormente corrigido para a temperatura $T = 298.15$ K (ver *ponto 4.5*).

Antes de realizar os ensaios para estudo de um dado composto, a uma dada temperatura, é necessário fazerem-se “ensaios em branco”, para avaliar efeitos térmicos resultantes dos tubos capilares (ver *ponto 4.3.3*).

4.3.3. ENSAIOS EM “BRANCO”

O objectivo de se deixarem cair, em simultâneo, dois tubos capilares idênticos e vazios, nas células calorimétricas de experiência e de referência, é o de compensar os efeitos que advêm da queda dos tubos capilares nas células e contabilizar o efeito energético que daí resulta, permitindo fazer a correcção da linha de base^(2, 3).

Este procedimento é necessário antes de cada conjunto de ensaios experimentais com o composto em estudo, sendo o valor médio dos resultados obtidos, nos ensaios a branco para cada temperatura, considerado em todas as determinações experimentais, para a medição da quantidade de calor necessário à vaporização/sublimação do composto, Q_{comp} , correspondente ao processo de vaporização/sublimação ($\Delta_{l,\text{cr},298.15\text{K}}^{g,T} H_m$) (ver *ponto 4.2*), e que é determinada através da expressão (4.2).

$$Q_{\text{comp}} = Q - Q_{\text{corr}} \tag{4.2}$$

A grandeza Q representa a quantidade de calor total que advém da integração do termograma obtido no processo em estudo, enquanto Q_{corr} é o calor de correcção dos ensaios em branco.

4.4. CALIBRAÇÃO DO MICROCALORÍMETRO. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE CALIBRAÇÃO

O microcalorímetro Calvet foi calibrado às diferentes temperaturas de trabalho, utilizando padrões primários recomendados (substâncias cujo valor de entalpia molar de vaporização/sublimação é conhecido, ver *Tabela 5.9 do ponto 5.3*). O procedimento a realizar nos ensaios de calibração é em tudo idêntico ao dos ensaios experimentais, considerando também as contribuições energéticas dos ensaios em branco.

A partir da curva do termograma (*Figura 4.4*) obtido experimentalmente em cada ensaio de calibração, correspondente à medida de uma quantidade proporcional à diferença de potencial gerada na termopilha de experiência em função do tempo, obtém-se o fluxo de calor que ocorre entre as células calorimétricas e a vizinhança detectado pelo sistema de termopares. Pelo facto de o sistema de termopares não abranger toda a superfície externa da célula calorimétrica, há a necessidade de se efectuar correcções a cada valor obtido experimentalmente, para se contabilizar as fugas térmicas associadas à condução e à irradiação. A realização dos ensaios calorimétricos de calibração para uma dada temperatura T , temperatura de trabalho, vai possibilitar a correcção destes factores.

A quantidade de calor obtido experimentalmente, Q , envolvido na transição de fase, é o somatório de todas as contribuições energéticas inerentes à experiência, nomeadamente a queda dos tubos capilares nas células calorimétricas, o seu aquecimento desde a temperatura ambiente até à temperatura T de trabalho, o aquecimento de amostra do composto e respectiva vaporização/sublimação, à temperatura T . A esta quantidade de calor, como já foi referido anteriormente, vai ser subtraído o valor de correcção de brancos, obtendo-se a quantidade de calor que é necessário fornecer para ocorrer a vaporização/sublimação do calibrante usado, Q_{cal} . Pode, então, calcular-se o valor da entalpia associada à vaporização/sublimação do calibrante, nas condições da experiência, $\Delta_{l,cr,298.15K}^{g,T} H$ (cal), através da expressão (4.3),

$$\Delta_{l,cr,298.15K}^{g,T} H_m^{\circ} (\text{cal}) = (M \cdot Q_{\text{cal}}) / m \quad (4.3)$$

em que M é a massa molar do calibrante e m a respectiva massa sujeita a estudo calorimétrico. A partir do valor disponível na literatura (ver *Tabela 5.9 do ponto 5.3*), para a entalpia molar de vaporização/sublimação do calibrante, à temperatura de referência ($T = 298.15 \text{ K}$), é possível calcular a entalpia para a transição de fase do calibrante nas condições do ensaio, $\Delta_{l,cr,298.15K}^{g,T} H_m^{\circ}$ (teórico). Este valor juntamente com o valor determinado pela expressão (4.2), $\Delta_{l,cr,298.15K}^{g,T} H_m^{\circ} (\text{cal})$, permitem calcular o valor da constante de calibração para a temperatura T , $k(T)$, por aplicação directa da expressão (4.4).

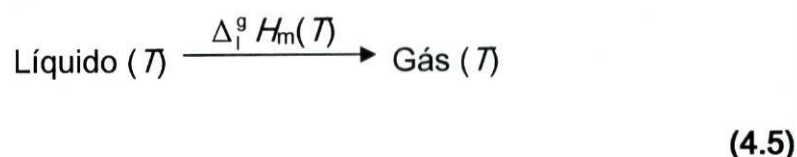
$$k(T) = \Delta_{l,cr,298.15K}^{g,T} H_m^{\circ} (\text{teórico}) / \Delta_{l,cr,298.15K}^{g,T} H_m^{\circ} (\text{cal}). \quad (4.4)$$

O valor resultante da média aritmética das constantes de calibração obtidas para cada conjunto de ensaios, realizados à temperatura a que se pretende calibrar o calorímetro, é o que vai ser utilizado na determinação da entalpia de vaporização/sublimação observada experimentalmente para o composto sujeito a estudo termoquímico, a essa mesma temperatura.

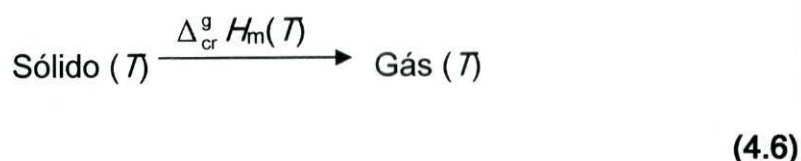
4.5. TRATAMENTO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS. CÁLCULO DAS ENTALPIAS DE VAPORIZAÇÃO/SUBLIMAÇÃO MOLARES PADRÃO

As entalpias de vaporização e sublimação são medidas das forças intermoleculares nas fases líquida e cristalina, respectivamente, e que asseguram a existência desses estados condensados da matéria.

Na célula calorimétrica em que se introduz o tubo capilar com a amostra vai ocorrer um processo de vaporização ou de sublimação, à temperatura T do calorímetro, consoante o estado físico do composto. Para o caso de um líquido, o processo térmico que irá ocorrer será a vaporização, traduzido na equação (4.5)

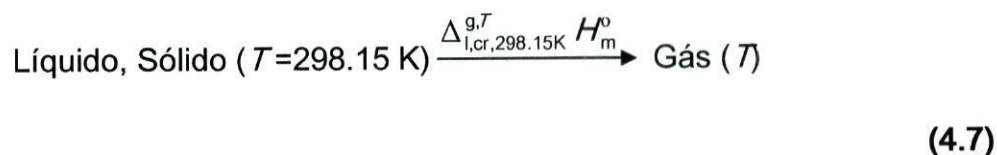


em que $\Delta_i^g H (T)$ representa a entalpia de vaporização, traduzindo a energia envolvida no fenómeno da passagem do estado físico líquido ao gasoso, à temperatura T . Quando a amostra em estudo se encontra no estado sólido, o processo que terá lugar na célula calorimétrica será a sublimação, processo traduzido na equação (4.6),



onde $\Delta_{cr}^g H (T)$ representa a variação de entalpia de sublimação, que traduz a energia necessária para vencer as forças intermoleculares existentes na fase condensada, durante a passagem ao estado gasoso, à temperatura T .

A variação da entalpia referente à transformação que ocorre num composto sujeito a estudo por esta técnica, $\Delta_{l,cr,298.15K}^{g,T} H_m^o$, corresponde à energia (na forma de calor) envolvida no processo esquematizado na equação (4.7)



onde T é a temperatura de trabalho. De facto, o valor de $\Delta_{l,cr,298.15K}^{g,T} H_m^o$ é determinado a partir da energia necessária para ocorrer a vaporização/sublimação do composto, Q_{comp} , nas condições da experiência, e corrigido pelo valor da constante de calibração para a temperatura T , através da expressão (4.8),

$$\Delta_{l,cr,298.15K}^{g,T} H_m^o = M.k(T). Q_{comp}/m \quad (4.8)$$

em que M é a massa molar do composto e m é a massa de amostra de composto. O valor da entalpia molar de vaporização/ sublimação padrão para a temperatura de referência, $T = 298.15 \text{ K}$, pode ser calculado considerando o ciclo termoquímico representado na figura 4.5.

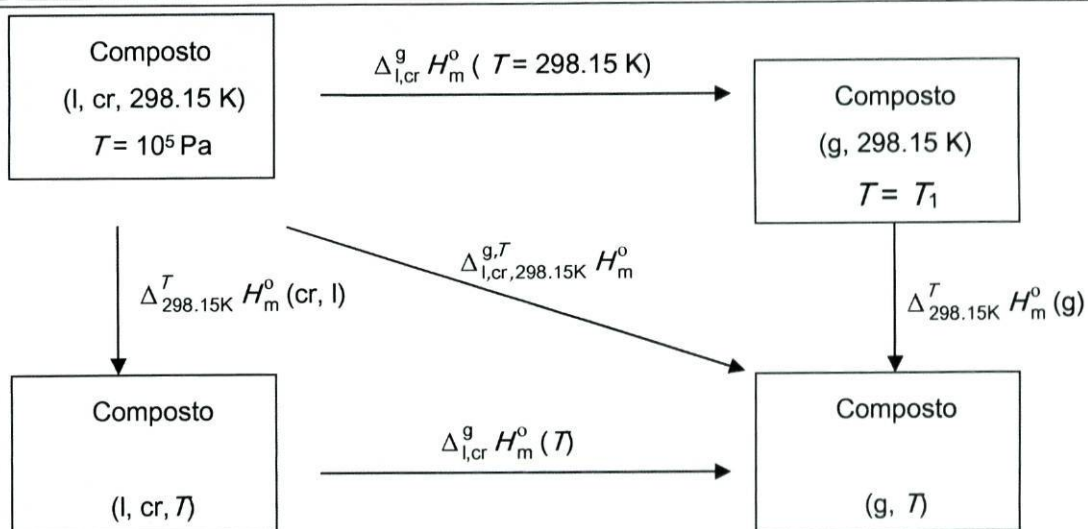


Figura 4.5 – Ciclo termoquímico que permite determinar as entalpias de vaporização ou sublimação molares padrão, para $T = 298.15 \text{ K}$.

Deste ciclo termoquímico pode estabelecer-se a equação (4.9)

$$\Delta_{l,cr}^g H_m^o (T = 298.15 \text{ K}) = \Delta_{l,cr,298.15K}^{g,T} H_m^o - \Delta_{298.15K}^T H_m^o (g) \quad (4.9)$$

em que $\Delta_{l,cr,298.15K}^{g,T} H_m^o$ corresponde à entalpia que é medida experimentalmente e que foi determinado pela equação (4.8). A expressão (4.9) foi utilizada no cálculo das entalpias de vaporização ou sublimação molares padrão de cada um dos compostos estudados, para a temperatura de referência, $T = 298.15 \text{ K}$. A correcção entálpica no estado gasoso, $\Delta_{298.15K}^T H_m^o (g)$, foi determinada através do método da adição de grupos (ver *Apêndice A*), e a partir de valores de entalpias de grupos disponíveis na literatura⁽⁷⁾.

4.6. CÁLCULO DAS INCERTEZAS ASSOCIADAS

O valor da incerteza associada às entalpias de vaporização e sublimação molares padrão, $\sigma_{\Delta_{l,cr}^g H_m^o}(T = 298.15 \text{ K})$, à temperatura de referência, corresponde ao dobro do desvio padrão da média, considerando as incertezas associadas à calibração à temperatura de experiência, $\sigma_{k(T)}$, ao calibrante, $\sigma_{\Delta_{l,cr}^g H_m^o(T=298.15\text{K})_{cal}}$, e ao valor da entalpia de vaporização/sublimação do composto em estudo termoquímico à temperatura de experiência, $\sigma_{\Delta_{l,cr,298.15\text{K}}^g H_m^o}$, conforme se apresenta na equação (4.10),

$$\frac{\sigma_{\Delta_{l,cr}^g H_m^o(T=298.15\text{K})}}{\Delta_{l,cr}^g H_m^o(T = 298.15\text{K})} = 2 \sqrt{\left(\frac{\sigma_{k(T)}}{k(T)} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta_{l,cr}^g H_m^o(T = 298.15\text{K})_{cal}}}{\Delta_{l,cr}^g H_m^o(T = 298.15\text{K})_{cal}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\Delta_{l,cr,298.15\text{K}}^g H_m^o}}{\Delta_{l,cr,298.15\text{K}}^g H_m^o} \right)^2} . \quad (4.10)$$

Os valores das incertezas (σ) associadas às medições microcalorimétricas efectuadas, especificamente de calibração e determinação da entalpia de vaporização/sublimação molar do composto à temperatura de trabalho, correspondem ao desvio padrão da média para o conjunto das n determinações (ver *ponto 3.5.4 do capítulo 3*).

4.7. REFERÊNCIAS

- (1) W. Hemminger, G. Höhne, *Calorimetry: Fundamentals and Practice*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1984 (Chapter 1).
- (2) L.M.N.B.F.Santos, B. Schröder, O.O.P. Fernandes, M.A.V. Ribeiro da Silva, *Thermochimica Acta* 415 (2004) 15-20.
- (3) E. Calvet, *Recent Progress in Microcalorimetry*, em F.D. Rossini, editor, *Experimental Thermochemistry* 1, Interscience, London, 1956 (Chapter 17).
- (4) M.J.S. Monte, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1990).
- (5) L.M.N.B.F.Santos; *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1995).
- (6) A.I.M.C. Ferreira Lobo, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (2005).
- (7) D.R. Stull, E.F. Westrum, G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York (1969).

Capítulo 5

5. Resultados Experimentais

5.1. Aspectos Gerais

5.2. Calorimetria de Combustão em Bomba Estática.

Determinação de Entalpias de Formação Molares Padrão, no Estado Condensado

5.2.1. Energia Mássica de Combustão Padrão

5.2.2. Cálculos de Valores das Entalpias de Formação Molares Padrão no Estado Condensado

5.3. Microcalorimetria Calvet. Determinação de Entalpias de Transição de Fase Molares Padrão

5.4. Referências

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1. ASPECTOS GERAIS

Nesta secção são apresentados os resultados experimentais obtidos para cada um dos compostos estudados pelas técnicas de calorimetria de combustão em bomba estática (ver *ponto 5.2*) e microcalorimetria Calvet (ver *ponto 5.3*). A técnica calorimétrica de combustão viabilizou a determinação das entalpias de formação molares padrão no estado cristalino ou líquido dos compostos (ver *ponto 5.2.1*), enquanto através da microcalorimetria Calvet determinaram-se as respectivas entalpias molares padrão de vaporização ou sublimação (ver *ponto 5.3*). A partir dos valores resultantes destes estudos experimentais, calcularam-se as entalpias de formação molares padrão, no estado gasoso, dos compostos, à temperatura de 298.15 K.

5.2. CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO EM BOMBA ESTÁTICA. DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO MOLARES PADRÃO, NO ESTADO CONDENSADO

5.2.1. ENERGIA MÁSSICA DE COMBUSTÃO PADRÃO

O calorímetro de combustão de bomba estática, tal como se referiu no ponto 3.4., foi calibrado com ácido benzóico NIST – Standard Reference Material 39j, cujo valor certificado da energia de combustão mássica, nas condições de bomba, é $(26434 \pm 3) \text{ J.g}^{-1}$. O equivalente energético do calorímetro sofreu alterações ao longo

do período em que os estudos experimentais decorreram. Assim, o equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia, ϵ_{cal} , no estudo dos compostos 4-aminoindano e 5-metoxiindano foi $(15553.3 \pm 0.9)\text{J.K}^{-1(4)}$, enquanto no estudo dos restantes compostos foi utilizado o valor $(15546.3 \pm 1.3)\text{J.K}^{-1(5)}$.

Nas tabelas 5.1 a 5.6, estão apresentados os resultados experimentais obtidos por calorimetria de combustão em bomba estática para cada um dos compostos estudados. Para cada ensaio, tais resultados conduzem, a um valor da energia mássica para o composto em estudo, estando o respectivo valor médio registado nas tabelas sob a forma $\bar{x} \pm \sigma$, em que \bar{x} é a média aritmética dos valores obtidos das energias mássicas padrão de combustão para o conjunto das n determinações ($n \geq 6$) e σ é o desvio padrão da média (ver *ponto 3.5.4*).

Tabela 5.1 – Energia mássica de combustão padrão do 4-aminoindano no calorímetro de bomba estática.

	1	3	4	5	6	7	8
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	1.95548	1.35139	(*)	1.51128	1.96408	1.70634	1.69376
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.61791	0.41518	0.50560	0.46872	0.62482	0.53534	0.53127
$m(\text{melinex})/\text{g}$	0.04993	0.04958	0.04946	0.04990	0.04474	0.04854	0.04818
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00221	0.00198	0.00183	0.00192	0.00219	0.00197	0.00218
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	1.60045	1.09953	1.32105	1.23204	1.60992	1.39156	1.38439
$\epsilon_i/\text{J.K}^{-1}$	14.80	14.28	14.53	14.41	14.89	14.62	14.61
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	- 2.7	- 2.2	- 1.6	- 2.7	- 1.7	5.1	- 1.3
$-\Delta U(\text{IBP})/\text{J}$	24897.76	17106.87	20557.01	19166.09	25052.04	21693.36	21544.48
$-\Delta U(\text{melinex})/\text{J}$	1143.61	1135.38	1132.64	1142.92	1024.59	1111.63	1103.40
$-\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	35.89	32.16	29.72	31.18	35.57	31.99	35.40
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	42.26	24.94	30.03	30.26	34.81	31.08	31.86
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	1.20	1.20	1.10	1.17	1.20	1.19	0.93
$\Delta U_f/\text{J}$	13.25	8.88	10.80	10.00	13.37	11.44	11.35
$-\Delta_c U(\text{composto})/\text{J.g}^{-1}$	38292.78	38307.42	38276.67	38296.83	38319.18	38304.78	38326.00

$$-\Delta_c U(\text{ácido benzóico}) = - (26434 \pm 3) \text{ J.g}^{-1} (\text{NIST, SRM} - 39\text{j})$$

$$\epsilon_{\text{calor}} = (15553.3 \pm 0.9) \text{ J.K}^{-1} (4)$$

$$\langle -\Delta_c U^\circ(4\text{-aminoindano}) \rangle = (38303.4 \pm 6.3) \text{ J.g}^{-1}$$

(*) No ensaio 4 considerou-se o valor em massa por ter havido fuga na recolha do CO₂.

Tabela 5.2 - Energia mássica de combustão padrão do 5-aminoindano determinada no calorímetro de bomba estática.

	2	3	4	5	6	8	10
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	1.47749	1.39411	1.34817	1.56025	1.69748	1.84085	1.79369
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.49545	0.45710	0.45220	0.52337	0.56966	0.61786	0.60191
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00255	0.00270	0.00211	0.00238	0.00211	0.00214	0.00231
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	1.22232	1.15444	1.11671	1.29218	1.40381	1.52402	1.48586
$\epsilon/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	14.46	14.35	14.31	14.51	14.92	14.69	14.71
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	- 0.8	- 1.2	- 2.0	- 0.4	0.1	0.4	- 0.5
$-\Delta U(\text{BP})/\text{J}$	19016.14	17958.04	17367.34	20105.20	21845.59	23717.80	23118.37
$-\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	41.41	43.85	14.31	38.65	34.27	34.75	37.51
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	24.72	26.00	24.90	29.70	2.95	33.39	36.76
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	1.19	0.75	0.71	0.82	0.68	0.95	0.86
$\Delta U_f/\text{J}$	9.64	9.03	8.70	10.23	11.30	12.32	11.94
$-\Delta_c U(\text{composto})/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	38226.23	38256.73	38254.68	38263.11	38261.79	38255.39	38263.94

$-\Delta_c U(\text{ácido benzóico}) = - (26434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (NIST, SRM - 39j)

$\epsilon_{\text{calor}} = (15546.3 \pm 1.3) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (5)

$\langle -\Delta_c U(\text{5-aminoindano}) \rangle = (38247.8 \pm 7.3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$

Tabela 5.3 – Energia mássica de combustão padrão do 5-metoxiindano determinada no calorímetro de bomba estática.

	1	2	4	5	6	9
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	(*)	(*)	1.58887	(*)	1.84872	1.80279
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.44348	0.46692	0.49652	0.61160	0.58317	0.56943
$m(\text{melinex})/\text{g}$	0.04965	0.04791	0.04862	0.04793	0.04964	0.04734
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00174	0.00209	0.00191	0.00209	0.00204	0.00211
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	1.13169	1.18452	1.25445	1.52943	1.46297	1.42905
$\epsilon/\text{J.K}^{-1}$	14.53	14.58	14.69	15.07	14.99	14.96
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	- 2.4	- 1.2	- 2.2	- 3.5	- 0.5	- 2.6
$-\Delta U(\text{BP})/\text{J}$	17606.56	18434.48	19517.68	23788.28	22772.83	22232.23
$-\Delta U(\text{melinex})/\text{J}$	1136.98	1097.23	1113.45	1097.69	1136.75	1084.21
$-\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	28.26	33.94	31.02	33.94	33.13	34.27
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	3.24	5.37	3.50	4.16	2.83	1.14
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	1.19	1.20	1.19	1.20	1.18	0.66
$\Delta U_f/\text{J}$	8.88	9.33	9.93	12.35	11.76	11.44
$-\Delta_c U(\text{composto})/\text{J.g}^{-1}$	37043.67	37024.30	36974.37	37015.97	37016.90	37055.19

$-\Delta_c U(\text{ácido benzóico}) = - (26434 \pm 3) \text{ J.g}^{-1}$ (NIST, SRM - 39i)

$\epsilon_{\text{valor}} = (15553.3 \pm 0.9) \text{ J.K}^{-1}(4)$

$\langle -\Delta_c U(5\text{-metoxiindano}) \rangle = (37021.7 \pm 11.4) \text{ J.g}^{-1}$

(*) Nos ensaios 1, 2 e 5 considerou-se o valor em massa por ter havido fuga na recolha de CO₂.

Tabela 5.4 - Energia mássica de combustão padrão do 1-Indanol determinada no calorímetro de bomba estática.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	2.02295	1.62848	1.25137	1.33381	2.15345	2.03929	1.95288	1.30130	1.71389
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.68397	0.55040	0.42258	0.45044	0.72832	0.68936	0.66015	0.43946	0.57939
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00240	0.00229	0.00243	0.00255	0.00214	0.00267	0.00255	0.00248	0.00219
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	1.56635	1.26359	0.96967	1.03170	1.66776	1.58112	1.51365	1.00664	1.32805
$\epsilon/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	15.07	14.69	14.30	14.31	15.13	15.04	15.09	14.28	14.70
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0.4	-0.7	4.1	1.39	0.00	-0.7	-1.4	-0.4	-0.2
$-\Delta U(\text{BP})/\text{J}$	24377.18	19659.01	15105.28	16059.88	25952.73	24599.71	23545.64	15662.22	20664.67
$-\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	38.98	37.19	39.46	41.41	34.75	43.36	41.41	40.28	35.57
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	3.54	1.00	0.30	7.73	11.39	9.20	11.79	7.19	8.98
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	0.69	0.68	0.74	0.67	0.68	0.73	0.67	0.68	0.68
$\Delta U_f/\text{J}$	13.21	10.32	7.67	8.25	14.20	13.35	12.68	8.01	10.93
$-\Delta_c U(\text{composto})/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	35558.15	35628.07	35631.50	35524.96	35549.86	35588.28	35566.17	35511.70	35569.27

$$-\Delta_c U(\text{ácido benzóico}) = - (26434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} \text{ (NIST, SRM - 39i)}$$

$$\langle -\Delta_c U(\text{1-indanol}) \rangle = (35559.4 \pm 8.7) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$$

$$\epsilon_{\text{calor}} = (15546.3 \pm 1.3) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \text{ (5)}$$

Tabela 5.5 - Energia mássica de combustão padrão do 2-Indanol determinada no calorímetro de bomba estática.

	1	2	3	5	7	8	9
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	1.96291	1.89485	1.82205	2.02789	2.05415	1.92177	2.01196
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.66378	0.64166	0.61607	0.68573	0.69470	0.64971	0.68018
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00214	0.00241	0.00212	0.00224	0.00211	0.00238	0.00253
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	1.52055	1.46769	1.41042	1.57012	1.59071	1.48833	1.55524
$\epsilon/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	14.95	14.87	14.78	15.01	15.03	14.91	14.98
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	-1.8	-0.9	-1.1	-1.7	-1.9	-2.2	1.9
$-\Delta U(\text{IBP})/\text{J}$	23650.21	22833.45	21941.18	24421.96	24740.91	23146.53	24213.89
$-\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	34.75	39.14	34.43	36.38	34.27	38.65	41.09
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	9.43	10.38	11.44	10.38	11.61	8.78	11.58
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	0.68	0.66	0.64	0.57	0.64	0.61	0.64
$\Delta U_{\text{f}}/\text{J}$	12.76	12.25	11.71	13.24	13.44	12.45	13.12
$-\Delta_c U^{\text{f}}(\text{composto})/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	35542.98	35547.95	35520.32	35526.03	35527.44	35532.89	35501.63
$-\Delta_c U(\text{ácido benzóico}) = -(26434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (NIST, SRM - 39j)							$\epsilon_{\text{calor}} = (15546.3 \pm 1.3) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1(6)}$
							$\left\langle -\Delta_c U^{\text{f}}(\text{2-indanol}) \right\rangle = (35532.9 \pm 4.3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$

Tabela 5.6 - Energia mássica de combustão padrão do 5-indanol determinada no calorímetro de bomba estática.

	2	3	5	6	8	9
$m(\text{CO}_2, \text{total})/\text{g}$	2.92353	2.18835	(*)	1.58179	1.64359	1.69971
$m(\text{composto})/\text{g}$	0.98916	0.74017	0.58143	0.53474	0.55569	0.57483
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0.00220	0.00210	0.00204	0.00226	0.00199	0.00198
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	2.26343	1.69590	1.33133	1.22581	1.27412	1.31648
$\epsilon_i/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	16.04	15.27	14.78	14.62	14.70	14.77
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	-2.6	-2.0	-2.8	-2.9	-2.8	-3.2
$-\Delta U(\text{BP})/\text{J}$	35199.64	26376.71	20701.33	19059.86	19811.66	20468.21
$-\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	35.73	34.10	33.13	36.70	32.32	32.16
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	1.60	1.29	1.29	2.78	0.93	0.58
$\Delta U(\text{carbono})/\text{J}$	0.00	0.00	0.00	3.63	0.00	3.30
$\Delta U(\text{ignição})/\text{J}$	0.87	0.71	1.05	0.67	0.95	0.97
$\Delta U/\text{J}$	20.42	14.46	10.96	9.99	10.41	10.85
$-\Delta_c U(\text{composto})/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	35526.12	35567.81	35524.07	35556.28	35 572.36	35535.78
$-\Delta_c U(\text{ácido benzóico}) = -(26434 \pm 3) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (NIST, SRM - 39)						$\epsilon_{\text{calor}} = (15546.3 \pm 1.3) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (5)

$$\leftarrow \Delta_c U(\text{5-indanol}) = (35547.1 \pm 8.7) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$$

* No ensaio 5 considerou-se o valor em massa por ter havido fuga na recolha de CO₂.

5.2.2. CÁLCULOS DE VALORES DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO MOLARES PADRÃO NO ESTADO CONDENSADO

Os valores das entalpias de formação molar padrão dos compostos no estado condensado, $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr, l})$, foram obtidos de acordo com o que foi descrito no ponto 3.5.3 do capítulo 3. Com base no valor médio da energia mássica de combustão padrão calculado para cada composto, determinou-se o respectivo valor da energia de combustão molar padrão, $\Delta_c U_m^\circ(\text{cr, l})$, e conseqüentemente o valor da entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^\circ$. Os valores das entalpias de formação padrão dos compostos no estado condensado, $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr, l})$, foram calculados com base na lei de Hess, sendo necessário o conhecimento dos valores da entalpia de formação padrão da $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ e do $\text{CO}_2(\text{g})$, disponíveis na literatura (ver *ponto 3.5.3*).

Os valores de energia interna de combustão mássica padrão, da energia interna e da entalpia de combustão molares padrão e das entalpias de formação molares padrão dos compostos, no estado cristalino ou líquido, bem como as incertezas associadas a cada um destes estão resumidos na tabela 5.7 (ver *ponto 3.5.4*).

Tabela 5.7 – Valores das energias mássicas de combustão e valores molares padrão no estado cristalino ou líquido, a $T = 298.15$ K, dos compostos estudados.

Composto	$\Delta_c U^\circ / \text{J.g}^{-1}$	$-\Delta_c U_m^\circ (\text{cr,l}) / \text{kJ.mol}^{-1}$	$-\Delta_c H_m^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta_t H_m^\circ (\text{cr, l}) / \text{kJ.mol}^{-1}$
4-aminoindano (l)	- 38303.4 \pm 6.3	5101.6 \pm 1.9	5107.2 \pm 1.9	- 6.5 \pm 2.2
5-aminoindano (cr)	- 38247.8 \pm 7.3	5094.2 \pm 2.2	5099.8 \pm 2.2	- 13.9 \pm 2.5
5-metoxiindano (l)	- 37021.7 \pm 11.4	5486.6 \pm 3.5	5492.8 \pm 3.5	- 157.3 \pm 3.7
1-indanol (cr)	- 35559.4 \pm 8.7	4771.4 \pm 2.5	4776.3 \pm 2.5	- 194.4 \pm 2.8
2-indanol (cr)	- 35532.9 \pm 4.3	4767.8 \pm 1.5	4772.8 \pm 1.5	- 197.9 \pm 1.9
5-indanol (cr)	- 35547.1 \pm 8.7	4769.71 \pm 2.6	4774.7 \pm 2.6	- 196.0 \pm 2.9

5.3. MICROCALORIMETRIA CALVET. DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS DE TRANSIÇÃO DE FASE MOLARES PADRÃO

O estudo microcalorimétrico efectuado para cada composto permitiu obter a entalpia do processo de sublimação/vaporização à temperatura de experiência, tendo sido efectuada a respectiva correcção, para a temperatura de referência $T = 298.15$ K, por aplicação de um método de adição de grupos. Para cada temperatura de estudo, procedeu-se à calibração do microcalorímetro, determinando-se as respectivas constantes de calibração usando os calibrantes adequados a cada caso. Foram vários os investigadores que participaram na determinação das constantes de calibração. A tabela 5.8 especifica a temperatura à qual cada composto foi estudado, o calibrante utilizado, o valor da constante de calibração e o(s) investigador(es) que procedeu à sua determinação. O valor da entalpia molar padrão de transição de fase de cada um dos calibrantes usados, à temperatura de referência ($T = 278.15$ K) é apresentado na tabela 5.9.

Tabela 5.8 – Resumo de elementos referentes às calibrações do sistema calorimétrico.

Composto	T / K	Calibrante usado	K	Investigador
4-aminoindano (l)	365	1-decano	1.011 ± 0.007	(1)
5-aminoindano (cr)	324	naftaleno	1.009 ± 0.003	(2)
5-metoxiindano (l)	324	decano	1.018 ± 0.002	(3)
1-indanol (cr)	324	naftaleno	1.001 ± 0.004	(2)
2-indanol (cr)	329	naftaleno	0.998 ± 0.005	*
5-indanol (cr)	329	naftaleno	0.986 ± 0.005	*

* *Este trabalho.***Tabela 5.9** – Entalpias molares de vaporização padrão do 1-decano e decano, e entalpia molar de sublimação padrão do naftaleno, à temperatura de referência, $T = 298.15 K$.

Calibrante	$\Delta_{cr,l} H_m^{\circ} (T = 298.15 K) / kJ.mol^{-1}$
1- decano (l)	$56.58 \pm 0.57^{(6)}$
Naftaleno (cr)	$72.51 \pm 0.12^{(6)}$
Decano (l)	$51.42 \pm 0.21^{(6)}$

Nas tabelas 5.10 e 5.11 são apresentados os resultados experimentais de calibração obtidos no âmbito deste trabalho, onde $m_{amostra}$, $\Delta_{cr,298.15K}^{g,T} H_m$, $\Delta_{cr,298.15K}^{g,T} H_m^{\circ}$ (naftaleno) e $k(T)$ se referem à massa de calibrante sujeito a estudo microcalorimétrico em cada ensaio, entalpia de sublimação registada no ensaio à temperatura de calibração, entalpia de sublimação naftaleno corrigida para as condições do ensaio e constante de calibração, respectivamente. É apresentado na última linha de cada uma das tabelas o valor $\bar{k} \pm \sigma$, onde \bar{k} representa o valor médio da constante calorimétrica e σ a respectiva incerteza associada.

Tabela 5.10 – Calibração do microcalorímetro Calvet com naftaleno a $T = 329$ K.

Ensaio	T/K	$m_{amostral}$ 10^{-3} g	$\Delta_{cr,298.15K}^{g,T} H_m/$ kJ.mol $^{-1}$	$\Delta_{cr,298.15K}^{g,T} H_m^o$ (naftaleno)/ kJ.mol $^{-1}$	$k(T)$
1	329.1	4.860	77.16	76.93	0.9970
2	329.2	4.213	78.55	76.94	0.9795
3	328.9	3.702	76.48	76.90	1.0054
4	329.2	4.749	77.41	76.94	0.9939
5	329.0	3.583	75.87	76.92	1.0138
6	329.2	4.617	76.89	76.94	1.0007
$\langle k(T = 329 \text{ K}) \rangle = 0.998 \pm 0.005$					

Tabela 5.11 – Calibração do microcalorímetro Calvet com naftaleno a $T = 329$ K.

Ensaio	T/K	$m_{amostral}$ 10^{-3} g	$\Delta_{cr,298.15K}^{g,T} H_m/$ kJ.mol $^{-1}$	$\Delta_{cr,298.15K}^{g,T} H_m^o$ (naftaleno)/ kJ.mol $^{-1}$	$k(T)$
1	328.9	3.016	79.22	76.91	0.9708
2	328.9	2.526	76.08	76.90	1.0108
3	328.9	3.468	78.28	76.90	0.9824
4	329.0	3.396	78.27	76.92	0.9827
5	329.0	3.419	77.96	76.92	0.9866
6	329.0	1.530	78.16	76.92	0.9841
$\langle k(T = 329 \text{ K}) \rangle = 0.986 \pm 0.005$					

Os valores obtidos para as entalpias de vaporização/sublimação molares padrão, $\Delta_{l,cr}^g H_m^o$, a $T = 298.15$ K, para os compostos estudados são apresentados nas tabelas 5.12 a 5.17. São apresentados, em cada tabela, os valores de

temperatura do ensaio calorimétrico, T , a massa de amostra de composto utilizada, m_{amostra} , a entalpia de vaporização/ sublimação à temperatura de trabalho, $\Delta_{l,298.15K}^{g,T} H_m$, a correcção entálpica, $\Delta_{298.15K}^T H_m^{\circ}(\text{g})$, para a temperatura 298.15 K, e a entalpia de vaporização/sublimação molar padrão à temperatura de referência, $\Delta_{l,\text{cr}}^g H_m^{\circ}(T=298.15\text{ K})$. Na última linha de cada tabela são ainda apresentados os valores médios da temperatura de trabalho, $\langle T \rangle$, $\langle \Delta_{l,298.15K}^{g,T} H_m \rangle$, e a entalpia de vaporização/sublimação molar padrão para $T=298.15\text{ K}$, $\langle \Delta_{l,\text{cr}}^g H_m^{\circ}(T=298.15\text{ K}) \rangle$ com a respectiva incerteza associada.

Os valores das entalpias molares padrão de vaporização/sublimação dos compostos à temperatura de 298.15 K, $\Delta_{l,\text{cr}}^g H_m^{\circ}(T=298.15\text{ K})$, foram determinados a partir dos valores de entalpia de vaporização/ sublimação obtidos à temperatura de trabalho e dos valores da correcção entálpica, $\Delta_{298.15K}^T H_m^{\circ}(\text{g})$, por aplicação da equação 4.9 (ver ponto 4.5 do capítulo 4). Os valores de $\Delta_{298.15K}^T H_m^{\circ}(\text{g})$ foram estimados pelo método de adição de grupos, recorrendo a valores disponíveis na literatura (ver *Apêndice A*). No final deste ponto é apresentada uma tabela de síntese, tabela 5.18, com o valor da entalpia de transição de fase para cada um dos compostos estudados, à temperatura de 298.15 K.

Tabela 5.12 – Resultados experimentais obtidos em microcalorimetria Calvet para o composto 4-aminoindano.

Ensaio	T/K	$m_{amostral}$ $10^{-3}g$	$\Delta_{l,298.15K}^{g,T} H_m /$ $kJ.mol^{-1}$	$\Delta_{298.15K}^T H_m^o (g) /$ $kJ.mol^{-1}$	$\Delta_l^g H_m^o (T = 298.15 K) /$ $kJ.mol^{-1}$
1	365.0	5.661	79.26	11.93	67.33
2	365.0	6.434	77.94	11.93	66.01
3	365.0	8.674	79.50	11.93	67.57
4	365.0	5.255	78.42	11.93	66.49
5	365.0	7.844	79.62	11.93	67.69
6	365.0	7.446	80.76	11.93	68.83

$\langle T \rangle = 365.0 K$;

$$\langle \Delta_l^g H_m^o (T = 298.15 K) \rangle = (67.3 \pm 1.8) kJ.mol^{-1}$$

Tabela 5.13 – Resultados experimentais obtidos em microcalorimetria Calvet para o composto 5-aminoindano.

Ensaio	T/K	$m_{amostral}$ $10^{-3}g$	$\Delta_{cr,298.15K}^{g,T} H_m /$ $kJ.mol^{-1}$	$\Delta_{298.15K}^T H_m^o (g) /$ $kJ.mol^{-1}$	$\Delta_{cr}^g H_m^o (T = 298.15 K) /$ $kJ.mol^{-1}$
1	324.0	3.867	89.68	4.59	85.09
2	324.0	3.197	87.57	4.59	82.98
3	324.0	2.710	89.78	4.59	85.19
4	324.2	3.294	86.83	4.63	82.20
5	324.2	3.107	89.19	4.63	84.56
6	324.2	3.618	90.23	4.63	85.60

$\langle T \rangle = 324.1 K$

$$\langle \Delta_{cr}^g H_m^o (T = 298.15 K) \rangle = (84.3 \pm 1.2) kJ.mol^{-1}$$

Tabela 5.14 – Resultados experimentais obtidos em microcalorimetria Calvet para o composto 5-metoxiindano.

Ensaio	T/K	$m_{amostra}/10^{-3}g$	$\Delta_{l,298.15K}^{g,T} H_m / kJ.mol^{-1}$	$\Delta_{298.15K}^T H_m^o (g) / kJ.mol^{-1}$	$\Delta_l^g H_m^o (T = 298.15 K) / kJ.mol^{-1}$
1	324.0	5.159	67.60	4.95	62.65
2	324.0	4.936	67.74	4.95	62.79
3	324.0	5.079	64.97	4.95	60.02
4	324.0	5.266	64.97	4.95	60.02
5	324.0	8.013	66.22	4.95	61.27
6	323.8	3.691	67.66	4.91	62.75

$\langle T \rangle = 324.0 K$;

$$\langle \Delta_l^g H_m^o (T = 298.15 K) \rangle = (61.6 \pm 1.1) kJ.mol^{-1}$$

Tabela 5.15 – Resultados experimentais obtidos em microcalorimetria Calvet para o composto 1-indanol.

Ensaio	T/K	$m_{amostra}/10^{-3}g$	$\Delta_{cr,298.15K}^{g,T} H_m / kJ.mol^{-1}$	$\Delta_{298.15K}^T H_m^o (g) / kJ.mol^{-1}$	$\Delta_{cr}^g H_m^o (T = 298.15 K) / kJ.mol^{-1}$
1	324.0	4.601	91.12	4.40	86.72
2	324.0	3.783	91.83	4.40	87.43
3	324.2	2.756	92.04	4.43	87.61
4	324.0	3.702	92.79	4.40	88.39
5	324.0	4.307	91.79	4.40	87.39
6	324.2	4.067	90.46	4.43	86.03

$\langle T \rangle = 324.1 K$

$$\langle \Delta_{cr}^g H_m^o (T = 298.15 K) \rangle = (87.3 \pm 1.0) kJ.mol^{-1}$$

Tabela 5.16 – Resultados experimentais obtidos em microcalorimetria Calvet para o composto 2-indanol.

Ensaio	T/K	$m_{amostra}/$	$\Delta_{cr,298.15K}^{g,T} H_m/$	$\Delta_{298.15K}^T H_m^o (g)/$	$\Delta_{cr}^g H_m^o (T=298.15 K)/$
		$10^{-3}g$	$kJ.mol^{-1}$	$kJ.mol^{-1}$	$kJ.mol^{-1}$
1	329.2	4.544	93.27	5.29	87.98
2	329.2	3.005	93.93	5.29	88.64
3	329.2	3.959	93.73	5.29	88.44
4	329.0	4.918	94.16	5.26	88.90
5	329.2	3.506	93.40	5.29	88.11
6	329.2	3.630	92.54	5.29	87.25

$\langle T \rangle = 329.2 K;$

$\langle \Delta_{cr}^g H_m^o (T=298.15 K) \rangle = (88.2 \pm 1.0) kJ.mol^{-1}$

Tabela 5.17 – Resultados experimentais obtidos em microcalorimetria Calvet para o composto 5-indanol.

Ensaio	T/K	$m_{amostra}/$	$\Delta_{cr,298.15K}^{g,T} H_m/$	$\Delta_{298.15K}^T H_m^o (g)/$	$\Delta_{cr}^g H_m^o (T=298.15 K)/$
		$10^{-3}g$	$kJ.mol^{-1}$	$kJ.mol^{-1}$	$kJ.mol^{-1}$
1	329.0	3.140	90.88	5.30	85.58
2	328.8	3.399	92.97	5.27	87.70
3	328.8	4.017	94.70	5.27	89.43
4	329.0	4.589	99.98	5.30	94.68
5	329.0	3.292	96.79	5.30	91.49
6	329.0	2.481	91.20	5.30	85.90

$\langle T \rangle = 328.9 K;$

$\langle \Delta_{cr}^g H_m^o (T=298.15 K) \rangle = (89.1 \pm 2.0) kJ.mol^{-1}$

Tabela 5.18 – Resumo dos valores da temperatura de trabalho e da entalpia de vaporização/sublimação molar padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, $\Delta_{l,cr}^g H_m^o$ para cada composto estudado.

Composto	T / K	$\Delta_{l,cr}^g H_m^o (T = 298.15 \text{ K}) / \text{kJ.mol}^{-1}$
4-aminoindano (l)	365.0	67.3 ± 1.8
5-aminoindano (cr)	324.1	84.3 ± 1.2
5-metoxiindano (l)	324.0	61.6 ± 1.1
1-indanol (cr)	324.1	87.3 ± 1.0
2-indanol (cr)	329.2	88.2 ± 1.0
5-indanol (cr)	328.9	89.1 ± 2.0

5.4. REFERÊNCIAS

- (1) C. Lima, R.A. Ribeiro Monteiro, *Comunicação Pessoal* (2005).
- (2) J. Cabral, *Comunicação Pessoal* (2006).
- (3) V. Freitas, *Comunicação Pessoal* (2006).
- (4) A.I.M.C. Ferreira Lobo, *Comunicação Pessoal* (2007).
- (5) V. Freitas, *Comunicação Pessoal* (2007).
- (6) R. Sabbah, A. Xu-wu, J. S. Chickos, M. L. Planas Leitão, M. V. Roux, Torres, L. A.,
Thermochim. Acta **331** (1999) 93-204.

Capítulo 6

6. Considerações Gerais sobre os Resultados

6.1. Entalpias de Formação Padrão no Estado Gasoso

6.2. Crítica dos Resultados

6.3. Referências

6. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS RESULTADOS

6.1. ENTALPIAS DE FORMAÇÃO PADRÃO NO ESTADO GASOSO

A entalpia de formação molar padrão no estado gasoso, $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, à temperatura de 298.15 K, para cada um dos compostos estudados, foi calculada a partir das correspondentes entalpias molares de formação padrão no estado condensado, $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr, l})$, e de vaporização/sublimação padrão, $\Delta_{l,\text{cr}}^g H_m^\circ$, à referida temperatura, apresentados nas tabelas 5.7 e 5.18 (ver *Capítulo 5*), respectivamente. Com base na Lei de Hess, estabelece-se a relação (6.1), utilizada no cálculo das entalpias de formação padrão no estado gasoso, $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$, a 298.15 K, dos derivados do indano em estudo.

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{g}) = \Delta_f H_m^\circ(\text{cr, l}) + \Delta_{l,\text{cr}}^g H_m^\circ(T = 298.15 \text{ K}) \quad (6.1)$$

Os valores calculados são apresentados na tabela 6.1., assim como os da entalpia de formação molares padrão no estado cristalino/líquido e das entalpias de sublimação/vaporização molares padrão, a $T = 298.15 \text{ K}$, utilizados no cálculo.

Na literatura existem estudos que descrevem a determinação dos valores da entalpia de formação molar padrão do indano, $\Delta_f H_m^\circ(\text{indano, l})^{(1)}$, e da entalpia de vaporização molar padrão do indano, $\Delta_l^g H_m^\circ(\text{indano})^{(2)}$, apresentando-se também na tabela (6.1) o valor de entalpia de formação molar padrão no estado gasoso, $\Delta_f H_m^\circ(\text{indano, g})$, calculado com base em (6.1).

Tabela 6.1 – Valores das entalpias de formação molar padrão no estado cristalino/líquido, $\Delta_f H_m^\circ$ (cr, l)/ kJ.mol⁻¹, de sublimação/vaporização molar padrão, e da entalpia de formação padrão no estado gasoso, $\Delta_f H_m^\circ$ (g), a 298.15 K, para cada composto.

Composto	$\Delta_f H_m^\circ$ (cr, l)/ kJ.mol ⁻¹	$\Delta_{l,cr}^g H_m^\circ$ (T = 298.15 K)/ kJ. mol ⁻¹	$\Delta_f H_m^\circ$ (g)/ kJ.mol ⁻¹
indano	11.7 ± 1.5 ⁽¹⁾	49.0 ± 0.2 ⁽²⁾	60.7 ± 1.5
4-aminoindano	-(6.5 ± 2.2)	67.3 ± 1.8	60.8 ± 2.8
5-aminoindano	-(13.9 ± 2.5)	84.3 ± 1.2	70.4 ± 2.8
5-metoxiindano	-(157.3 ± 3.7)	61.6 ± 1.1	-(95.7 ± 3.9)
1-indanol	-(194.4 ± 2.8)	87.3 ± 1.0	-(107.1 ± 3.0)
2-indanol	-(197.9 ± 1.9)	88.2 ± 1.0	-(109.7 ± 2.1)
5-indanol	-(196.0 ± 2.9)	89.1 ± 2.0	-(106.9 ± 3.5)

6.2. CRÍTICA DOS RESULTADOS

O estudo aqui apresentado e os existentes na literatura para o indano e alguns dos seus derivados alquilsustituídos^(1, 2) disponibilizam o conjunto dos valores termoquímicos conhecidos para esta classe de compostos. Enquanto os valores disponíveis na literatura se referem a derivados com dois ou quatro substituintes alquilo nos anéis pentagonal e/ou hexagonal, o trabalho aqui apresentado refere-se a derivados do indano com outros substituintes (-NH₂, -OCH₃ e -OH) num dos anéis, pelo que não se dispõe de dados que permitam uma interpretação mais fundamentada dos resultados.

Numa primeira tentativa de avaliar a coerência dos resultados obtidos, a tabela 6.2 apresenta os incrementos δ , para a substituição de diferentes grupos nos anéis benzénico ou pentagonal do indano, de acordo com a expressão (6.2),

comparando-os com idênticas substituições no benzeno ou ciclopentano (não há valores disponíveis na literatura de $\Delta_f H_m^\circ$ (g) para derivados do ciclopenteno).

$$\bar{\delta}_{\text{grupo}} = \Delta_f H_m^\circ (\text{indano substituído, g}) - \Delta_f H_m^\circ (\text{indano, g})$$

(6.2)

Tabela 6.2 – Valores dos incrementos, δ , de diferentes grupos funcionais no indano, no benzeno e no ciclopentano.

Composto	Fórmula de Estrutura	ΔH_m° (g)/kJ.mol ⁻¹	δ grupo/ kJ.mol ⁻¹	Composto	Fórmula de Estrutura	ΔH_m° (g)/ kJ.mol ⁻¹ (3)	δ grupo/ kJ.mol ⁻¹
indano		60.7 ± 1.5 ^(1,2)	—	benzeno		83.0 ± 0.5 ⁽³⁾	—
4-aminoindano		60.8 ± 2.8	0.1 ± 3.2	aminobenzeno		87.1 ± 0.8 ⁽³⁾	4.1 ± 0.9
5-aminoindano		70.4 ± 2.8	9.7 ± 3.2	metoxibenzeno		-(72.3 ± 3.9) ⁽³⁾	-(155.3 ± 3.9)
5-metoxiindano		-(95.7 ± 3.9)	-(156.4 ± 4.2)	fenol		-(96.4 ± 0.9) ⁽³⁾	-(179.4 ± 1.0)
5-indanol		-(106.9 ± 3.5)	-(167.2 ± 3.8)	ciclopentano		-(77.2 ± 0.8) ⁽³⁾	—
indano		60.7 ± 1.5 ^(1,2)	—	ciclopentano		-(77.2 ± 0.8) ⁽³⁾	—
1-indanol		-(107.1 ± 3.0)	-(167.8 ± 3.4)	ciclopentanol		-(242.5 ± 1.3) ⁽³⁾	-(165.3 ± 1.5)
2-indanol		-(109.7 ± 2.1)	-(170.4 ± 2.6)	ciclopentanol		-(242.5 ± 1.3) ⁽³⁾	-(165.3 ± 1.5)

No que se refere ao 4-aminoindano observa-se uma atenuação do efeito entálpico no anel relativamente ao verificado para idêntica substituição no benzeno, o que poderá ser explicado pela eventual formação de uma ligação de hidrogénio no 4-aminoindano. Por sua vez, no caso do 5-aminoindano há uma ligeira instabilidade relativa pela substituição de NH_2 na posição 5, para o que de momento não se encontra justificação.

No composto 5-metoxiindano não se verifica uma alteração significativa relativamente ao efeito do grupo metoxi no benzeno. O mesmo não se verifica no fenol, em que o efeito do grupo OH no anel benzénico provoca uma maior “estabilidade” do que na posição 5 do indano. No que se refere à introdução do grupo OH no anel pentagonal do indano, não há legitimidade para fazer uma comparação directa desse efeito com o provocado pela “entrada” de $-\text{OH}$ no anel do ciclopentano. Contudo, os valores δ encontrados para 1-indanol e 2-indanol não se afastam significativamente do do ciclopentanol, apontando para influências muito idênticas.

6.3. REFERÊNCIAS

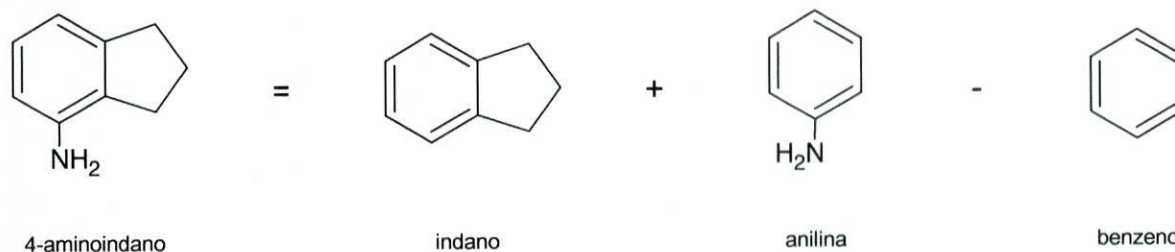
- (1) W. D. Good, *J. Chem. Thermodyn.* **3** (1971) 711-717.
- (2) A. G. Osborn, D. W. Scott, *J. Chem. Thermodyn.* **10** (1978), 619-628.
- (3) G. Pilcher, J.D. Cox, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.

APÊNDICE A

Esquemas utilizados no cálculo da correcção entálpica, da temperatura de trabalho

para a temperatura de 298.15 K, $\Delta_{298.15K}^T H_m^\circ(g)$

□ 4-Aminoindano e 5-Aminoindano:



Correcções entálpicas do 4-aminoindano e do 5-aminoindano de algumas temperaturas para a temperatura de $T = 298.15$ K.

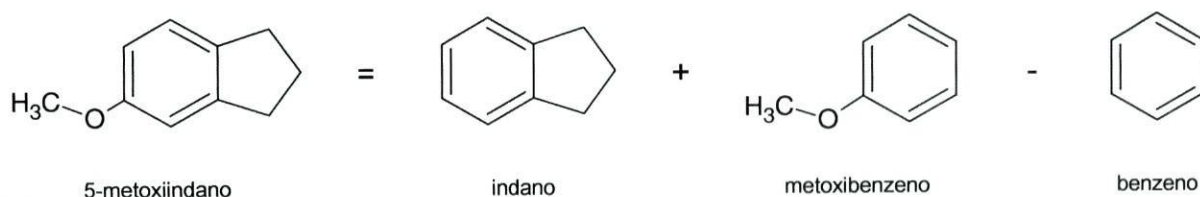
T/K	$[H_T^\circ(g, T) - H_T^\circ(g, 298.15\text{ K})]^{(1)}/\text{kcal.mol}^{-1}$			$\Delta_{298.15K}^T H_m^\circ(g)/\text{kcal.mol}^{-1}$
298	[0.00]	[0.00]	[0.00]	0.00
300	[0.06]	[0.05]	[0.04]	0.07
400	[3.64]	[3.08]	[2.37]	4.35

Correcção entálpica do 4-aminoindano e do 5-aminoindano da temperatura de trabalho, $T = 365$ K e $T = 324$ K, para a temperatura de $T = 298.15$ K.




T/K	$\Delta_{298.15K}^T H_m^\circ(g)/\text{kcal.mol}^{-1}$	$\Delta_{298.15K}^T H_m^\circ(g)/\text{kJ.mol}^{-1}$
324	1.097 (*)	4.59
365	2.852 (*)	11.93

(*) Valor calculado por interpolação.

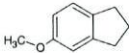
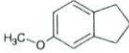
▫ 5-Metoxiindano:



Correcção entálpica do 5-metoxiindano de algumas temperaturas para a temperatura de $T = 298.15 \text{ K}$.

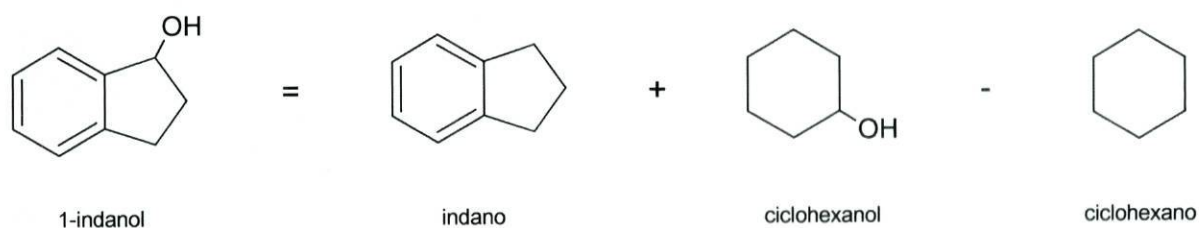
T/K	$[H_T^\circ(\text{g}, T) - H_T^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K})]^{(1)}/\text{kcal.mol}^{-1}$			$\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^\circ(\text{g})/\text{kcal.mol}^{-1}$
				
298	[0.00]	[0.00]	[0.00]	0.00
300	[0.06]	[0.05]	[0.04]	0.07
400	[3.64]	[3.44]	[2.37]	4.71

Correcção entálpica do 5-metoxiindano da temperatura de trabalho, $T = 324 \text{ K}$, para a temperatura de $T = 298.15 \text{ K}$.

T/K	$\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^\circ(\text{g})/\text{kcal.mol}^{-1}$	$\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^\circ(\text{g})/\text{kJ.mol}^{-1}$
		
324	1.184 (*)	4.95

(*) Valor calculado por interpolação.

▫ 1-Indanol e 2-Indanol:



Correcção entálpica do 1-indanol e do 2-indanol de algumas temperaturas para a temperatura de $T = 298.15$ K.

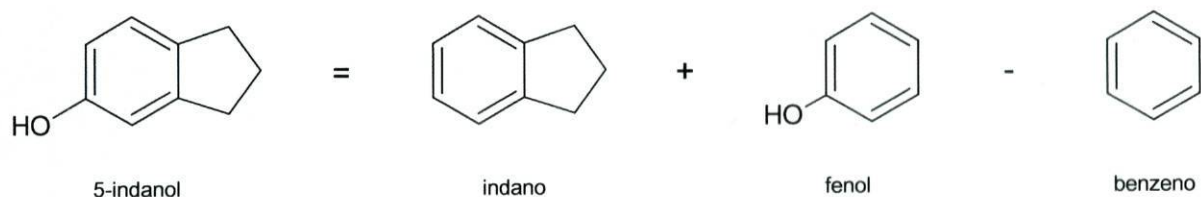
T/K	$[H_T^\circ(g, T) - H_T^\circ(g, 298.15\text{ K})]^{(1)}/\text{kcal.mol}^{-1}$			$\Delta_{298.15\text{ K}}^T H_m^\circ(g)/\text{kcal.mol}^{-1}$
298	[0.00]	[0.00]	[0.00]	0.00
300	[0.06]	[0.06]	[0.05]	0.07
400	[3.64]	[3.65]	[3.13]	4.16

Correcção entálpica do 1-indanol e do 2-indanol para a temperatura de trabalho, $T = 324$ K e $T = 329$ K, para a temperatura de $T = 298.15$ K.




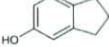
T/K	$\Delta_{298.15\text{ K}}^T H_m^\circ(g)/\text{kcal.mol}^{-1}$	$\Delta_{298.15\text{ K}}^T H_m^\circ(g)/\text{kJ.mol}^{-1}$
324	1.052 (*)	4.40
329	1.256 (*)	5.26

(*) Valor calculado por interpolação.

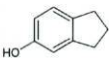
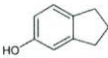
□ 5-Indanol:



Correcção entálpica do 5-indanol de algumas temperaturas para a temperatura de $T = 298.15$ K.

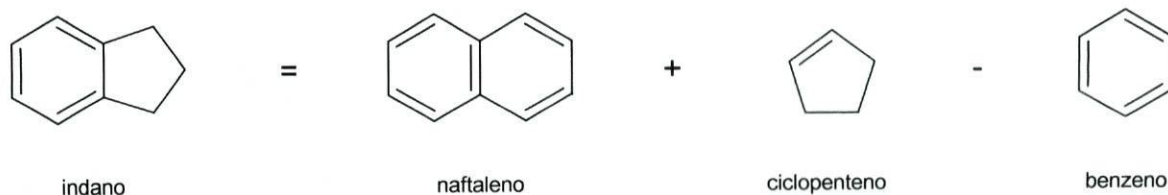
T/K	$[H_T^\circ(\text{g}, T) - H_T^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K})]^{(1)}/\text{kcal.mol}^{-1}$			$\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^\circ(\text{g})/\text{kcal.mol}^{-1}$
				
298	[0.00]	[0.00]	[0.00]	0.00
300	[0.06]	[0.05]	[0.04]	0.07
400	[3.64]	[2.93]	[2.37]	4.20

Correcção entálpica do 5-indanol para a temperatura de trabalho, $T = 329$ K, para a temperatura de $T = 298.15$ K.




T/K	$\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^\circ(\text{g})/\text{kcal.mol}^{-1}$	$\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^\circ(\text{g})/\text{kJ.mol}^{-1}$
		
329	1.27 (*)	5.30
328.8	1.26 (*)	5.27

(*) Valor calculado por interpolação.

▫ Indano:

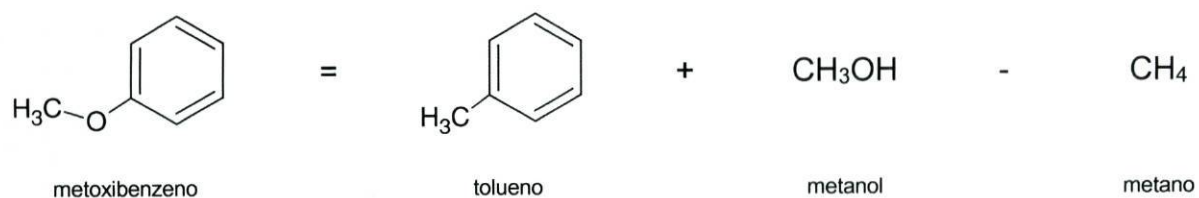


Correcção entálpica do indano de algumas temperaturas para a temperatura de $T = 298.15$ K.


T/K	$[H_T^\circ(\text{g}, T) - H_T^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K})]^{(1)}/\text{kcal.mol}^{-1}$			$\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^\circ(\text{g})/\text{kcal.mol}^{-1}$
				
298	[0.00]	[0.00]	[0.00]	0.00
300	[0.06]	[0.04]	[0.04]	0.06
400	[3.81]	[2.20]	[2.37]	3.64

Nota: Para calcular o valor das correcções entálpicas de cada um dos compostos estudados, da temperatura de trabalho para a temperatura de $T = 298.15$ K, foi necessário o valor da correcção entálpica do indano, valor não disponível na literatura, e que foi estimado por um esquema de aditividade de grupos.

▫ Metoxibenzeno:



Correcção entálpica do metoxibenzeno de algumas temperaturas para a temperatura de $T = 298.15 \text{ K}$.

T/K	$[H_T^\circ(\text{g}, T) - H_T^\circ(\text{g}, 298.15 \text{ K})]^{(1)}/\text{kcal.mol}^{-1}$			$\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^\circ(\text{g})/\text{kcal.mol}^{-1}$
		CH_3OH	CH_4	
298	[0.00]	[0.00]	[0.00]	0.00
300	[0.05]	[0.02]	[0.02]	0.05
400	[3.21]	[1.16]	[0.93]	3.44

Nota: Para calcular o valor da correcção entálpica do 5-metoxiindano, da temperatura de trabalho para a temperatura de $T = 298.15 \text{ K}$, foi necessário o valor da correcção entálpica do metoxibenzeno, valor não disponível na literatura, e que foi estimado por um esquema de aditividade de grupos.

REFERÊNCIAS

- (1) D.R. Stull, E.F. Westrum, G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York (1969).