

# Propriedades Físico-Químicas de Compostos Policíclicos

Tânia Sofia da Mota Oliveira

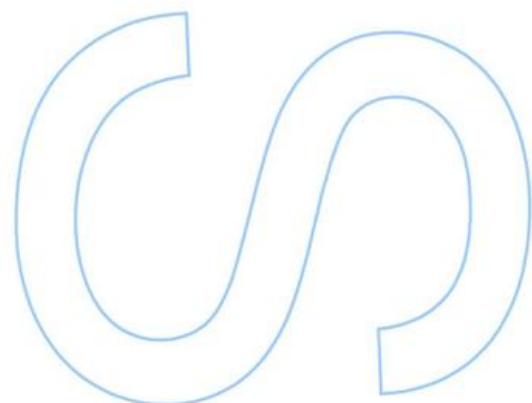
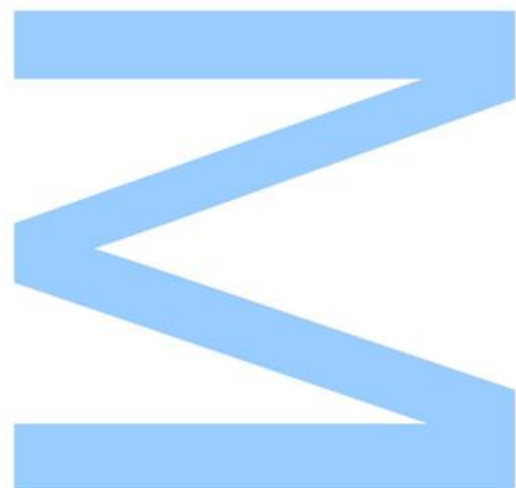
Mestrado em Química  
Departamento de Química e Bioquímica  
2013

**Orientador**

Maria das Dores Melo da Cruz Ribeiro da Silva, Professora Associada, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

**Coorientador**

Manuel João dos Santos Monte, Professor Associado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

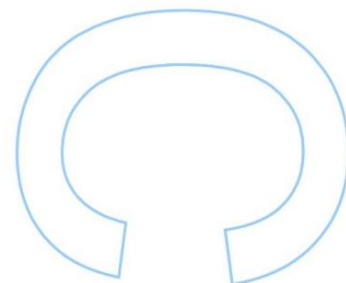
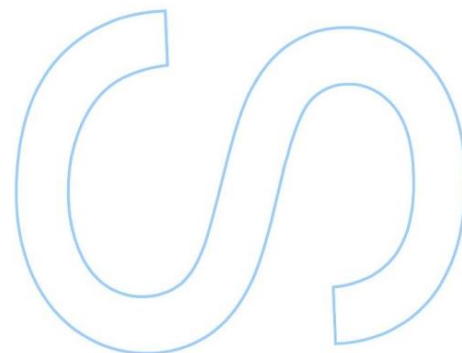
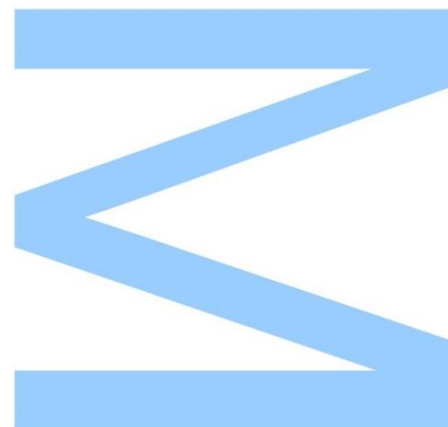






Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas. O Presidente do Júri,

Porto, \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_





# Agradecimentos

Os meus sinceros agradecimentos...

À Doutora Maria das Dores M. C. Ribeiro da Silva pela orientação, e apoio incondicional neste trabalho, assim como a oportunidade de desenvolver o presente trabalho. Também, pela sua amizade e carinho durante este ano.

Ao Professor Doutor Manuel J. S. Monte pela coorientação e por toda a ajuda dispensada na utilização do sistema de efusão de Knudsen.

À Doutora Vera Freitas pelo apoio e disponibilidade, não só no laboratório mas ao longo de toda esta dissertação, pela transmissão de saberes científicos e, pela sua amizade e companheirismo.

À Juliana Oliveira pela ajuda e partilha de trabalho experimental.

A todos os membros do Grupo de Termoquímica, pela ajuda, apoio e companheirismo.

À minha mãe pelo apoio incondicional, amor e coragem com que me incentivou em toda a minha carreira académica. Às minhas irmãs, Ana e Sissi, ao meu cunhado Nuno, ao Daniel e à minha afilhada Maria por todo o apoio, carinho e incentivo.

A todos os meus amigos, sem exceção, que me apoiaram nesta etapa, pela sua amizade e dedicação, por todos os momentos partilhados, que me fizeram rir e chorar pelas mais variadas razões, que me fizeram crescer como pessoa e me tornar em quem eu sou hoje. A todos um agradecimento muito especial. Não posso deixar de referir alguns deles: Marisa Oliveira, Mónica Silva, Rui Silva, ANTI, Sonhadores, José Dias, Cláudia Alves, Ana Plácido, Diana Rocha.

E a todos aquele que de forma direta ou indireta contribuíram para este trabalho.



## Resumo

Este projeto objetiva-se no estudo de propriedades termodinâmicas de compostos pertencentes a duas famílias de compostos policíclicos: derivados da fenotiazina e derivados do fluoreno. No estudo desenvolvido, usou-se a calorimetria de combustão e a microcalorimetria Calvet na determinação de entalpias de formação no estado cristalino e de sublimação dos compostos, respetivamente. A técnica de efusão de Knudsen foi usada para determinar pressões de vapor, a diferentes temperaturas, para alguns dos compostos, o que permitiu também calcular os correspondentes valores de entalpia de sublimação.

Os resultados obtidos permitiram calcular as entalpias de formação molar padrão ( $p^\circ = 0,1 \text{ MPa}$ ) dos compostos, no estado gasoso, a  $T = 298,15 \text{ K}$ . Com o conhecimento deste parâmetro é possível avaliar a estabilidade energética das moléculas, e proceder à comparação dos valores obtidos com as entalpias de formação de compostos afins, permitindo caracterizar as contribuições energéticas inerentes a alterações estruturais entre espécies.

O estudo das propriedades energéticas dos derivados da fenotiazina foi complementado por cálculos computacionais, o que permitiu comparar os resultados obtidos por esta via com os determinados experimentalmente.





## Abstract

This project aims the study of thermodynamic properties of two kinds of polycyclic compounds: phenothiazine and fluorene derivatives. In the study, the enthalpies of formation in the crystalline state and sublimation of the compounds have been determined using combustion calorimetry and Calvet microcalorimetry, respectively. The Knudsen effusion technique was used to determine vapor pressures at different temperatures for some of the compounds, allowing also to calculate the corresponding values of the enthalpies of sublimation.

The results obtained were used to calculate the standard molar enthalpies of formation ( $p^\circ = 0.1$  MPa) of the compounds in the gaseous state, at  $T = 298.15$  K. The knowledge of this parameter contributes to evaluate the energetic stability of the molecules, as well as to make a comparison of the values obtained with the enthalpies of formation of related compounds, with the consequent characterization of the energetic contributions inherent to structural changes among species.

The study of the energetic properties of phenothiazine derivatives was complemented by computational calculations, allowing the comparison of the results obtained with those determined experimentally.



# Índice geral

Agradecimentos .....	I
Resumo.....	III
Abstract.....	V
Índice geral.....	VII
Índice de tabelas .....	XI
Índice de figuras .....	XIII
Símbolos .....	XV
1. Introdução.....	1
1.1. A Termoquímica.....	3
1.2. Âmbito do Trabalho.....	5
1.3. Unidades.....	8
Bibliografia .....	9
2. Caraterização de Compostos.....	131
2.1. Derivados da Fenotiazina.....	14
2.2. Derivados do Fluoreno.....	16
2.3. Purificação dos compostos .....	17
2.4. Compostos Auxiliares .....	19
Bibliografia .....	20
3. Calorimetria de Combustão – Determinação de entalpias de formação no estado cristalino .....	21
3.1. Princípios Gerais.....	23
3.2. Calibração.....	26

3.3.	Equipamento.....	31
3.3.1.	Bomba rotativa de combustão .....	31
3.3.2.	Sistema calorimétrico.....	32
3.3.3.	Banho termostatizado .....	33
3.4.	Procedimento.....	35
3.4.1.	Preparação do banho termostatizado .....	35
3.4.2.	Preparação das amostras .....	35
3.4.3.	Montagem do vaso e do sistema calorimétrico .....	36
3.4.4.	Registo de temperatura e ignição da amostra.....	37
3.4.5.	Análise dos produtos de combustão .....	38
3.4.6.	Análise de ácido nítrico.....	38
3.5.	Tratamento de resultados .....	39
3.5.1.	Cálculo do $\Delta T_{ad}$ .....	39
3.5.2.	Correções para o estado padrão .....	43
3.5.3.	Variação de energia no processo de bomba isotérmico .....	44
3.5.4.	Energias de combustão e de formação de reações laterais.....	44
3.5.5.	Equivalentes energéticos dos conteúdos da bomba .....	46
3.5.6.	Energia mássica de combustão padrão .....	47
3.5.7.	Energia de formação molar padrão.....	48
3.6.	Resultados experimentais.....	50
	Bibliografia.....	55
4.	Determinação de entalpias de transição de fase.....	57
4.1.	Princípios gerais .....	59
4.1.1.	Métodos de determinação de entalpias de transição de fase.....	60
4.1.2.	Correções para o estado padrão .....	66
4.2.	Equipamento.....	70
4.2.1.	Microcalorímetro Calvet .....	70
4.2.2.	Método de Efusão de Knudsen.....	73

4.3.	Procedimento.....	78
4.3.1.	Microcalorimetria Calvet.....	78
4.3.2.	Método de efusão de Knudsen .....	79
4.4.	Tratamento de resultados .....	81
4.4.1.	Microcalorimetria Calvet.....	81
4.4.2.	Método de efusão de Knudsen .....	83
4.5.	Resultados experimentais.....	86
4.5.1.	Microcalorimetria Calvet.....	86
4.5.2.	Efusão de Knudsen.....	89
	Bibliografia .....	93
5.	Estimativas de entalpias de formação no estado gasoso por via computacional 975	
5.1.	Descrição do método G3(MP2)//B3LYP .....	97
5.2.	Resultados.....	99
	Bibliografia .....	102
6.	Conclusões .....	103
6.1.	Entalpias de formação molares padrão, no estado gasoso .....	105
6.2.	Análise de resultados s derivados da fenotiazina.....	108
	Bibliografia .....	111
	ANEXOS.....	113
	Anexo 1.....	114



## Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Unidades fundamentais do SI utilizadas. ....	8
Tabela 1.2 - Unidades derivadas do SI utilizadas. ....	8
Tabela 2.1 - Condições de recristalização do composto 2-clorofenotiazina. ....	17
Tabela 2.2 - Propriedades características dos compostos auxiliares utilizados. ....	19
Tabela 3.1 - Determinação da energia mássica de combustão padrão da 10-metilfenotiazina. ....	51
Tabela 3.2 - Determinação da energia mássica de combustão padrão da 2-metoxifenotiazina. ....	52
Tabela 3.3 - Determinação da energia mássica de combustão padrão da 2-metiltiofenotiazina. ....	53
Tabela 3.4 - Determinação da energia mássica de combustão padrão da 2-fluorofluoreno. ....	54
Tabela 3.5 - Energia mássica de combustão padrão, $\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ , energia de combustão molar padrão, $\Delta_c U_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , entalpia de combustão molar padrão, $\Delta_c H_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , e entalpia de formação molar padrão, $\Delta_f H_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , para os compostos estudados, à temperatura de 298,15 K. ....	54
Tabela 4.1 - Substâncias padrão para a medição de entalpias de sublimação. ....	63
Tabela 4.2 - Valores do diâmetro, da área e do fator de Clausing de cada uma das células de efusão. ....	74
Tabela 4.3 - Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro Calvet, com naftaleno à temperatura de 391-392 K, para a determinação da entalpia de sublimação da 10-metilfenotiazina. ....	87
Tabela 4.4 - Resultados experimentais obtidos no estudo de sublimação da 10-metilfenotiazina por microcalorimetria Calvet. ....	87
Tabela 4.5 - Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro Calvet, com antraceno à temperatura de 447-448 K, para a determinação da entalpia de sublimação da 2-metoxifenotiazina. ....	88
Tabela 4.6 - Resultados experimentais obtidos no estudo de sublimação da 2-metoxifenotiazina por microcalorimetria Calvet. ....	88
Tabela 4.7 - Resultados experimentais obtidos pelo método de efusão de Knudsen para o composto 2-metiltiofenotiazina. ....	89

Tabela 4.8 - Resultado experimentais obtidos pelo método de efusão de Knudsen para o composto 2-iodofluoreno.....	91
Tabela 4.9 - Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, obtidos a partir de regressões lineares, e valores calculados para a entalpia e entropia de sublimação à temperatura média, para cada um dos compostos.....	92
Tabela 4.10 - Valores de pressão de vapor e correspondentes temperaturas para cada um dos compostos. ....	92
Tabela 4.11 - Entalpia, entropia e energia de Gibbs de sublimação molares padrão, à temperatura de 298,15 K, para cada um dos compostos. ....	92
Tabela 5.1 - Níveis de cálculo do método G3(MP2)//B3LYP. ....	98
Tabela 5.2 - Reações de trabalho para a 10-metilfenotiazina e as correspondentes entalpias de reação e de formação no estado gasoso, a $T=298,15$ K. ....	99
Tabela 5.3 - Reações de trabalho para o 2-metoxifenotiazina e as correspondentes entalpias de reação e de formação no estado gasoso, a $T=298,15$ K. ....	100
Tabela 5.4 - Reações de trabalho para o 2-metiltiofenotiazina e as correspondentes entalpias de reação e de formação no estado gasoso, a $T=298,15$ K. ....	101
Tabela 5.5 - Valores médios e intervalos de valores de entalpia de formação molar padrão, no estado gasoso, estimados via cálculos computacionais. ....	101
Tabela 6.1 - Valores de entalpias de formação molares padrão, nos estados cristalino e gasoso, e entalpias de sublimação, a 298,15 K.....	106
Tabela 6.2 - Valores de entalpias de formação molares padrão, no estado gasoso, estimadas por via computacional. ....	107



## Índice de figuras

Figura 1.1 - Ciclos termoquímicos da relação entre entalpias de formação e de transição de fase.....	5
Figura 2.1 - Fórmulas moleculares dos compostos estudados e numeração das estruturas fundamentais (fenotiazina e fluoreno).....	13
Figura 3.1 - Esquema da bomba rotativa de combustão (vista de topo da bomba, corte longitudinal e respetiva cabeça) <sup>[7]</sup> .....	32
Figura 3.2 - Vaso calorimétrico: a) vaso calorimétrico com tampa (corte longitudinal); b) sistema de suspensão <sup>[7]</sup> .....	33
Figura 3.3 - Imagens do banho termostatizado <sup>[7]</sup> .....	34
Figura 3.4 - Curva típica da variação de temperatura da água do calorímetro em função do tempo, para uma experiência de combustão. ....	39
Figura 3.5 - Ciclo termodinâmico para aplicação de correção de <i>Washburn</i> .....	43
Figura 4.1 - Curva típica obtida num processo de transição de fase endotérmico (adaptado de <sup>[2]</sup> ). ....	61
Figura 4.2 - Ciclo termodinâmico da relação entre entalpias de sublimação a diferentes pressões. ....	66
Figura 4.3 - Ciclo termodinâmico da dependência das entalpias de sublimação com a temperatura.....	68
Figura 4.4 - Representação esquemática do sistema de microcalorimetria Calvet <sup>[6]</sup> .70	
Figura 4.5 - Representação esquemática de uma das células do microcalorímetro Calvet com ampliação da mesma (adaptado de <sup>[6]</sup> ). ....	71
Figura 4.6 - Representação esquemática do sistema de efusão de Knudsen <sup>[12]</sup> . ....	73
Figura 4.7 - Esquema da célula de efusão vista de topo e de lado <sup>[12]</sup> . ....	75
Figura 4.8 - Representação esquemática da câmara de sublimação, vista de topo e de lado <sup>[12]</sup> . ....	75
Figura 4.9 - Representação esquemática dos blocos de alumínio, vista de topo e de lado <sup>[12]</sup> . ....	77
Figura 4.10 - Representação gráfica de $\ln p$ em função de $(1/T)$ , para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos, para o composto 2-metilfenotiazina. ....	90
Figura 4.11 - Representação gráfica de $\ln p$ em função de $(1/T)$ , para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios médios, para o composto 2-metilfenotiazina. ....	90

Figura 4.12 - Representação gráfica de $\ln p$ em função de $(1/T)$ , para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios grandes, para o composto 2-metiltiofenotiazina. ....	90
Figura 4.13 - Representação gráfica de $\ln p$ em função de $(1/T)$ , para o conjunto de valores obtidos para o composto 2-metiltiofenotiazina. ....	90
Figura 4.14 - Representação gráfica de $\ln p$ em função de $(1/T)$ , para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos, para o composto 2-iodofluoreno. ....	91
Figura 4.15 - Representação gráfica de $\ln p$ em função de $(1/T)$ , para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios médios, para o composto 2-iodofluoreno. ....	91
Figura 4.16 - Representação gráfica de $\ln p$ em função de $(1/T)$ , para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios grandes, para o composto 2-iodofluoreno. ....	91
Figura 4.17 - Representação gráfica de $\ln p$ em função de $(1/T)$ , para o conjunto de valores obtidos para o composto 2-iodofluoreno. ....	91
Figura 6.1 - Efeito entálpico (valores em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) da introdução do grupo metilo em compostos cíclicos. <sup>a</sup> Este trabalho. ....	108
Figura 6.2 - Efeito entálpico (valores em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) da introdução do grupo metoxi em compostos cíclicos. <sup>a</sup> Este trabalho. ....	109
Figura 6.3 - Efeito entálpico (valores em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) da introdução do grupo metiltio a compostos cíclicos. <sup>a</sup> Este trabalho. ....	109

# Símbolos

AB	- ácido benzoico
alg	- algodão
am	- amostra
$A_0$	- área do orifício de efusão
Q	- calor
C	- capacidade
$c_p$	- capacidade calorífica mássica a pressão constante
$C_v$	- capacidade calorífica mássica a volume constante
carb	- carbono
S	- coeficiente de sensibilidade
$\nu$	- coeficiente estequiométrico
comp	- composto
$\kappa$	- constante
R	- constante dos gases
$\Delta U_\Sigma$	- correção de energia para o estado padrão
$\Delta T_{\text{corr}}$	- correção de temperatura
$\sigma$	- desvio padrão
$\Delta U$	- energia de combustão
$\Delta_c U_m^\circ$	- energia de combustão molar padrão
$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^\circ$	- energia de Gibbs de sublimação molar padrão
$\Delta_c u$	- energia mássica de combustão
$\Delta_c u^\circ$	- energia mássica de combustão padrão
$\Delta_c H_m^\circ$	- entalpia de combustão molar padrão
$\Delta_f H_m^\circ$ (g)	- entalpia de formação molar padrão
$\Delta_f H_m^\circ$ (cr,l)	- entalpia de formação molar padrão no estado condensado
$\Delta_r H$	- entalpia de reação
$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^\circ$	- entalpia de sublimação molar padrão
$\Delta_f^g H_m^\circ$	- entalpia de vaporização molar padrão
$H_m^\circ$	- entalpia molar padrão
$\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^\circ$	- entalpias de transição de fase molares padrão
$\Delta_{\text{cr}}^g S_m^\circ$	- entropia de sublimação molar padrão
$\varepsilon$	- equivalente energético

$\varepsilon_{\text{cal}}$	- equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia
$\varepsilon_{\text{c}}$	- equivalente energético do conteúdo da bomba
$\varepsilon_{\text{cf}}$	- equivalente energético do conteúdo da bomba para o estado final
$\varepsilon_{\text{ci}}$	- equivalente energético do conteúdo da bomba para o estado inicial
$\varepsilon_{\text{f}}$	- equivalente energético nas condições finais
$\varepsilon_{\text{i}}$	- equivalente energético nas condições iniciais
$l$	- espessura
$\omega_{\text{o}}$	- fator de <i>Clausing</i>
$f$	- fator de correção
$\phi$	- fluxo de calor
ign	- ignição
$m$	- massa
$M$	- massa molar
$C$	- número de componentes
observ	- observado
plat	- platina
$p$	- pressão
$p_{\text{m}}$	- pressão média
$n$	- quantidade de substância
$n_{\text{f}}$	- quantidade final
$n_{\text{i}}$	- quantidade inicial
$r$	- raio
fsol	- solução final
isol	- solução inicial
$\Sigma$	- somatório
$T_{\text{v}}$	- temperatura da vizinhança
$T_{\text{c}}$	- temperatura de convergência
$T_{\text{R}}$	- temperatura de referência
$T_{\text{f}}$	- temperatura final
$T_{\text{i}}$	- temperatura inicial
$T_{\text{mf}}$	- temperatura média do período final
$T_{\text{mi}}$	- temperatura média do período inicial
$T_{\text{mp}}$	- temperatura média do período principal
$\theta$	- temperatura na escala Celsius
$T$	- temperatura na escala termodinâmica absoluta

$t$	- tempo
$t_f$	- tempo final
$t_i$	- tempo inicial
$X_i$	- valor individual
$\bar{X}$	- valor médio
$\Delta U(\text{PBI})$	- variação de energia do processo de bomba isotérmica
$\Delta U_i(\text{corr})$	- variação de energia dos conteúdos da bomba, entre os estados reais e os estados padrão, para os reagentes
$\Delta U_f(\text{corr})$	- variação de energia dos conteúdos da bomba, entre os estados reais e os estados padrão, para os produtos
$\Delta m$	- variação de massa
$\Delta n$	- variação de quantidade de substância
$\Delta T_{\text{ad}}$	- variação de temperatura adiabática
$u$	- variação de temperatura devido ao calor de agitação
$g_f$	- variação de temperatura por unidade de tempo no período final
$g_i$	- variação de temperatura por unidade de tempo no período inicial
$V_f$	- voltagem final
$V_i$	- voltagem inicial
$V$	- volume
$V_m$	- volume molar



# **Capítulo 1**

## **INTRODUÇÃO**

### **1. Introdução**

---

**1.1. A Termoquímica**

**1.2. Âmbito do Trabalho**

**1.3. Unidades**

**Bibliografia**





## 1.1. A Termoquímica

As experiências de Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) e Joseph Black (1728-1799), criaram um extraordinário impulso na Química Moderna com a tentativa de interpretação da natureza do calor. Surgiu, entretanto, o primeiro calorímetro, o calorímetro de gelo, criado por Antoine Lavoisier e Pierre-Simon Laplace (1749-1827), para determinar o “calor” envolvido em várias transformações químicas, com base em cálculos anteriores sobre “calor latente” efetuados por Joseph Black<sup>[1]</sup>. Inicia-se, assim, o nascimento da Termoquímica, dando à definição de calor outra dimensão na história da Química. Desde essa época até agora, podemos definir calor como uma forma de energia, que vem sempre associada a um fluxo inerente a um gradiente de temperaturas.

Em traços gerais, a Termoquímica está relacionada com a troca de energia que acompanha as transformações, como misturas, transições de fase e reações químicas, abrangendo conceitos como capacidade calorífica, energia interna, entalpia ou energia de Gibbs. Uma grande contribuição para esta área foi dada por Washburn<sup>[2]</sup>, que deu a conhecer a primeira análise termodinâmica detalhada dos processos que ocorrem num calorímetro de combustão de bomba<sup>[3]</sup>.

Englobando todos estes conceitos existe a Termodinâmica Química, uma área que se pode destacar a *Primeira Lei da Termodinâmica* como suporte às Leis Fundamentais da Termoquímica. Com base no enunciado da *Primeira Lei da Termodinâmica*, “Há conservação de energia total do universo, sendo o calor uma forma de energia”, é possível estabelecer as Leis Fundamentais da Termoquímica:

- *Lei de Lavoisier e Laplace* (1780) – O calor necessário para decompor um composto nos seus elementos é igual, e de sinal contrário, ao calor libertado quando o mesmo composto é formado a partir dos seus elementos. Esta lei aplica-se essencialmente no estudo da ligação química.

- *Lei de Hess* (1840) – A entalpia total da reação é a soma das entalpias de reação das etapas, ainda que hipotéticas, em que a reação pode ser dividida. Esta lei aplica-se no estudo de reações, reação total ou intermediárias, que não podem ser estudadas experimentalmente.

O conceito de “calor” desenvolveu-se associado ao do calorímetro como instrumento para o estudo experimental. Este, frequentemente denominado pelo nome do seu inventor, foi desenvolvido, com a finalidade de medir o calor associado a um processo. Contudo, o avanço da tecnologia permitiu a adaptação para fins específicos,

de modo a possibilitar a medição de outras propriedades, com base nos princípios básicos descobertos inicialmente. A Termoquímica tem, de facto, aumentado o seu interesse prático na indústria de combustíveis convencionais ou espaciais, nas indústrias farmacêutica e alimentar, em problemas ambientais, na produção e caracterização de novos materiais, em metalurgia, no estudo de processos biológicos, entre outros.

O conhecimento dos dados termoquímicos tem elevada importância na área da Química, pois permite caracterizar compostos do ponto de vista energético. Mais do que determinar os valores de entalpia associados a todos os compostos, esta área pretende focar-se em compostos "chave" para que a partir desses seja possível extrapolar os correspondentes valores para compostos cujo estudo não seja possível experimentalmente.

Hoje em dia, ainda é possível associar este estudo a uma vertente de cálculos teóricos, que complementam o estudo experimental, permitindo criar uma base de dados de larga extensão.

## 1.2. Âmbito do Trabalho

Na caracterização termoquímica de um composto é essencial eliminar a interação das moléculas com a vizinhança, de modo a conhecermos a energética do composto sem efeitos provocados por interações entre as moléculas. Para isso, é necessário dispor de dados termoquímicos do composto no estado gasoso, determinando a correspondente entalpia de formação molar padrão,  $\Delta_f H_m^o(g)$ . Não sendo possível determinar este parâmetro experimentalmente de forma direta, é possível obtê-lo por conjugação de outros dois parâmetros energéticos, a entalpia de formação do composto na sua forma condensada e a respetiva entalpia de transição de fase, determinadas por técnicas calorimétricas e/ou de efulsão.

Assim, o estudo de um composto na fase condensada permite a determinação da entalpia de formação molar padrão, no estado condensado,  $\Delta_f H_m^o(cr,l)$ , que engloba as interações intermoleculares e intramoleculares das moléculas do referido composto. Para obter a entalpia de formação de um composto no estado gasoso é necessário remover o efeito das forças intermoleculares à entalpia de formação no estado condensado; para tal, podemos recorrer à determinação de entalpias de transição de fase,  $\Delta_{cr,l}^g H_m^o$ .

Na figura 1.1 estão representados diagramas representativos das relações entre entalpias de formação, em fase condensada e gasosa, e de transição de fase para um composto em estudo.

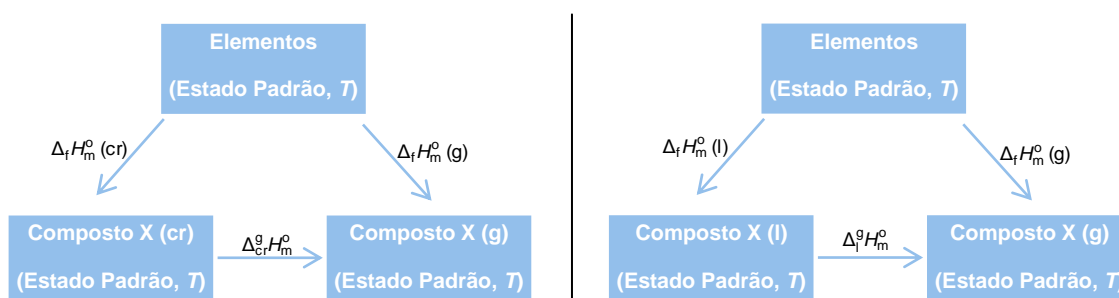


Figura 1.1 - Ciclos termoquímicos da relação entre entalpias de formação e de transição de fase.

Em consequência da *Lei de Hess*, é possível estabelecer as equações (1.1) e (1.2), referentes à relação entre os vários parâmetros usados no cálculo de entalpia de formação de um composto, em fase gasosa, a uma dada temperatura  $T$ .

$$\Delta_f H_m^o (g) = \Delta_f H_m^o (cr) + \Delta_{cr}^g H_m^o \quad (1.1)$$

$$\Delta_f H_m^o (g) = \Delta_f H_m^o (l) + \Delta_l^g H_m^o \quad (1.2)$$

O estudo de compostos policíclicos (homo e heterocíclicos) tem vindo a ser desenvolvido neste Laboratório da FCUP (Grupo de Energética Molecular, Colóides e Bio-interfaces), há alguns anos, surgindo esta dissertação com o objetivo de alargar o estabelecimento de relações entre características energéticas, estruturais e de reatividade nesse tipo de compostos. Para além da caracterização termoquímica dos compostos estudados, neste trabalho também se pretende avaliar o efeito de diferentes substituintes na respetiva estrutura base.

Nesse sentido, foram estudados vários compostos derivados da fenotiazina e do fluoreno de modo a determinar os respetivos valores de entalpias molares de formação padrão no estado gasoso. Neste estudo, recorreu-se às seguintes técnicas experimentais:

- a calorimetria de combustão de bomba rotativa (devido à presença de enxofre e halogéneos) para medir as energias de combustão e, posteriormente, por cálculo, obter a entalpia de formação molar padrão dos compostos no estado cristalino;
- a microcalorimetria de Calvet ou a efusão de Knudsen, respetivamente, para a determinação direta das entalpias de transição de fase ou de pressões de vapor, a várias temperaturas, conducentes ao cálculo de entalpias de transição de fase (sublimação).

A fim de complementar os resultados experimentais também foram desenvolvidos estudos computacionais para todos os compostos derivados da fenotiazina, que permitiram calcular as respetivas entalpias de formação molares padrão, no estado gasoso.

Para proporcionar um melhor entendimento da estrutura desta dissertação, segue-se uma breve descrição do conteúdo dos vários capítulos. Após uma apresentação do trabalho desenvolvido neste primeiro capítulo, no capítulo dois descreve-se a caracterização e a aplicação dos compostos estudados, bem como os métodos utilizados para a sua purificação. As técnicas experimentais utilizadas, a calorimetria de combustão em bomba rotativa e os métodos de determinação de entalpias de transição de fase, encontram-se nos capítulos três e quatro, respetivamente. No capítulo cinco apresenta-se os valores das entalpias de formação, no estado gasoso, desenvolvidos por meio de estudos computacionais. No capítulo seis, são apresentados e interpretados os valores de entalpias de formação, no estado gasoso, dos compostos estudados.

## 1.3. Unidades

Neste trabalho utilizaram-se as unidades do Sistema Internacional (SI). A tabela 1.1 resume as unidades fundamentais SI utilizadas, enquanto as unidades derivadas surgem na tabela 1.2.

Tabela 1.1 - Unidades fundamentais do SI utilizadas.

Grandeza	Unidade	Símbolo
Massa	quilograma	kg
Quantidade de substância	mole	mol
Temperatura	kelvin	K
Tempo	segundo	s

Tabela 1.2 - Unidades derivadas do SI utilizadas.

Grandeza	Unidade	Símbolo	Derivação*
Pressão	pascal	Pa	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$
Energia	joule	J	$\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$
Volume	decímetro cúbico	$\text{dm}^3$	$10^{-3}\cdot\text{m}^3$

\*Explicitação das unidades de derivação da grandeza em termos das unidades de grandezas fundamentais SI.

Na literatura, alguns dos valores de energia surgem expressos em calorias (cal), tendo sido convertidos em joules pela relação (1.3).

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J} \quad (1.3)$$

A equação que estabelece a relação entre a temperatura na escala Celsius,  $\theta$ , e na escala absoluta,  $T$ , é a seguinte:

$$T / \text{K} = \theta / ^\circ\text{C} + 273,15 \quad (1.4)$$

Os valores das massas atômicas utilizados foram os recomendados pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)<sup>[4]</sup>.

## Bibliografia

- [1] – Palavra A. M. F., Castro C. A. N., *Boletim SPQ* 31 (1988) 11.
- [2] - Washburn E. W., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 10 (1933) 525.
- [3] - Cox J. D., Pilcher G., *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- [4] – Wieser M. E., Coplen T. B., *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 359.





# **Capítulo 2**

## **CARATERIZAÇÃO DE COMPOSTOS**

### **2. Caraterização de Compostos**

---

- 2.1. Derivados da Fenotiazina**
  - 2.2. Derivados do Fluoreno**
  - 2.3. Purificação dos compostos**
  - 2.4. Compostos auxiliares**
- Bibliografia**



## 2. Caraterização de Compostos

Os compostos objeto de estudo nesta dissertação, são compostos poli-heterocíclicos e policíclicos, derivados da fenotiazina e derivados do fluoreno, respetivamente, cujas estruturas moleculares se encontram representadas na figura 2.1.

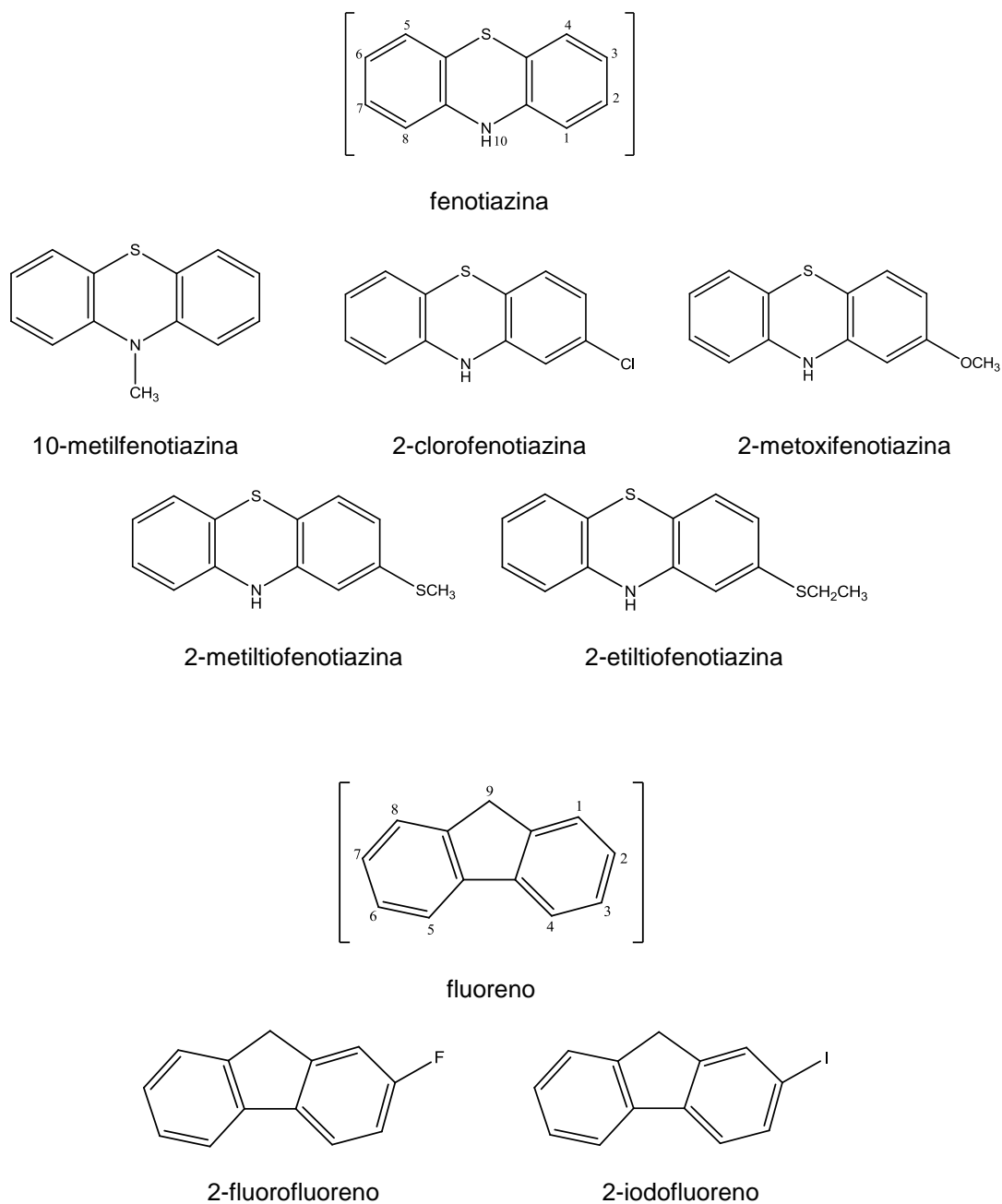


Figura 2.1 - Fórmulas moleculares dos compostos estudados e numeração das estruturas fundamentais (fenotiazina e fluoreno).

## 2.1. Derivados da Fenotiazina

Os compostos estudados apresentam um substituinte (metoxi, metílio, etílio e cloro) na posição 2 da fenotiazina e o hidrogénio na posição 10 do anel heterocíclico está substituído por um grupo metilo.

A fenotiazina é uma molécula que está presente num importante grupo de medicamentos denominados tranquilizantes. Esta classe de compostos foi introduzida na psiquiatria clínica, através da clorpromazina e os seus análogos, por Delay, Deniker & Harl (1952), revolucionando o tratamento de doenças psicóticas e mentais<sup>[1]</sup>. As fenotiazinas também são compostos conhecidos pelas suas propriedades fotoquímicas, sendo utilizados como sensores fotoeletroquímicos e bioquímicos<sup>[2]</sup>. As aplicações diversificadas destes compostos fazem com que seja importante o seu estudo, nomeadamente a sua caracterização termoquímica.

Todos os compostos estudados foram adquiridos comercialmente e apresentam as seguintes características:

**Composto:** 10-metilfenotiazina

**Fórmula molecular:** C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NS

**Número de registo:** 1207-72-3

**Massa Molecular:** 213,30 g·mol<sup>-1</sup>

**Fabricante:** Alfa Aeser

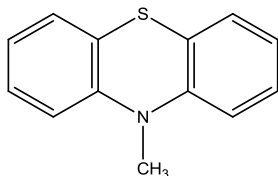
**Ponto de fusão:** [100,0 – 103,0] °C<sup>[3]</sup>

**Pureza:** 98,8%

**Densidade:** 1,266<sup>[4]</sup>

**Estado físico à T<sub>ambiente</sub>:** sólido

**Estrutura:**



**Composto:** 2-clorofenotiazina

**Fórmula molecular:** C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>ClNS

**Número de registo:** 92-39-7

**Massa Molecular:** 233,72 g·mol<sup>-1</sup>

**Fabricante:** Alfa Aeser

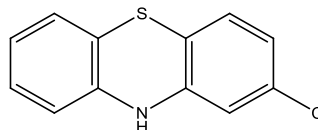
**Ponto de fusão:** [200,2 – 202,9] °C<sup>[3]</sup>

**Pureza:** 99,2%

**Densidade:** 1,3 ± 0,1<sup>[5]</sup>

**Estado físico à T<sub>ambiente</sub>:** sólido

**Estrutura:**



**Composto:** 2-metoxifenotiazina

**Fórmula molecular:** C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NOS

**Número de registo:** 1771-18-2

**Massa Molecular:** 229,30 g·mol<sup>-1</sup>

**Fabricante:** TCI Europe

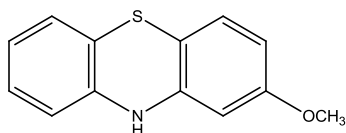
**Ponto de fusão:** 189,2 °C<sup>[6]</sup>

**Pureza:** 99,0%

**Densidade:** 1,40<sup>[7]</sup>

**Estado físico à T<sub>ambiente</sub>:** sólido

**Estrutura:**



**Composto:** 2-metiltiofenotiazina

**Fórmula molecular:** C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub>

**Número de registo:** 7643-08-05

**Massa Molecular:** 245,36 g·mol<sup>-1</sup>

**Fabricante:** TCI Europe

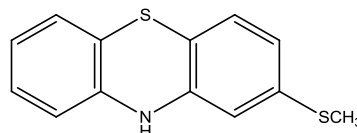
**Ponto de fusão:** 141,6 °C<sup>[6]</sup>

**Pureza:** 99,8%

**Densidade:** 1,344<sup>[5]</sup>

**Estado físico à T<sub>ambiente</sub>:** sólido

**Estrutura:**



**Composto:** 2-etiltiofenotiazina

**Fórmula molecular:** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>2</sub>

**Número de registo :** 46815-10-5

**Massa Molecular:** 259,39 g·mol<sup>-1</sup>

**Fabricante:** TCI Europe

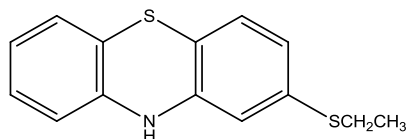
**Ponto de fusão:** 99,0 °C<sup>[6]</sup>

**Pureza:** 99,8%

**Densidade:** 1,304<sup>[5]</sup>

**Estado físico à T<sub>ambiente</sub>:** sólido

**Estrutura:**



## 2.2. Derivados do Fluoreno

Os fluorenos são hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH's do inglês Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) provenientes de efeitos antropogénicos, representando uma classe complexa de poluentes ambientais<sup>[8]</sup>. A pressão de vapor baixa e a resistência a reações químicas fazem com que estes compostos persistam no meio ambiente e se acumulem em seres vivos, solos e sedimentos.

Alguns destes compostos são também conhecidos por exibirem propriedades óticas<sup>[9]</sup>, com possível utilização em díodos orgânicos emissores de luz<sup>[10]</sup> (OLEDs do inglês Organic Light Emitting Diode) e células fotovoltaicas orgânicas<sup>[11]</sup> (OPVCs do inglês Organic Photovoltaic Cells).

Os compostos estudados no âmbito deste trabalho foram adquiridos comercialmente e apresentam as seguintes características:

**Composto:** 2-fluorofluoreno

**Fórmula molecular:** C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>F

**Número de registo:** 343-43-1

**Massa Molecular:** 184,21 g·mol<sup>-1</sup>

**Fabricante:** TCI Europe

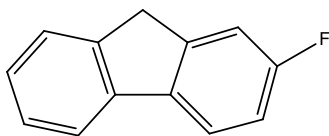
**Ponto de fusão:** 98 °C<sup>[6]</sup>

**Pureza:** 98,0%

**Densidade:** 1,208<sup>[5]</sup>

**Estado físico à T<sub>ambiente</sub>:** sólido

**Estrutura:**



**Composto:** 2-iodofluoreno

**Fórmula molecular:** C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>I

**Número de registo:** 2523-42-4

**Massa Molecular:** 292,12 g·mol<sup>-1</sup>

**Fabricante:** Sigma-Aldrich

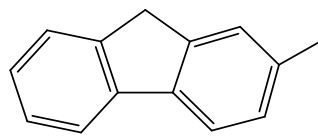
**Ponto de fusão:** [126 – 129] °C<sup>[12]</sup>

**Pureza:** 99,3%

**Densidade:** 1,714<sup>[7]</sup>

**Estado físico à T<sub>ambiente</sub>:** sólido

**Estrutura:**



## 2.3. Purificação dos compostos

O estado de pureza de um composto sujeito a estudos calorimétricos é de fundamental importância, pois afeta significativamente os resultados obtidos em termos de exatidão<sup>[13]</sup>.

As técnicas utilizadas na purificação dos compostos em estudo foram a sublimação a pressão reduzida e a recristalização. O controlo de pureza foi efetuado por cromatografia gás-líquido (cromatógrafo Agilent, modelo HP 4890; coluna HP-5, com 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxano; azoto a pressão de 21 kPa; temperatura  $T = 423$  K).

Os compostos 10-metilfenotiazina, 2-metoxifenotiazina, 2-metiltiofenotiazina, 2-fluorofluoreno e 2-iodofluoreno foram submetidos a sucessivas sublimações a pressão reduzida, até se obter um estado de pureza adequado (neste caso, fração molar maior do que 0,999).

O composto 2-clorofenotiazina foi submetido a sucessivas sublimações a pressão reduzida, não tendo sido possível obter a pureza desejada. Em alternativa à ineficácia do processo anterior recorreu-se à purificação por recristalização, sendo realizadas quatro tentativas individuais, variando o solvente (ver tabela 2.1). Foram colocadas, em refluxo, porções de composto com o solvente adequado a este tipo de compostos (neste caso, metanol e acetona) durante um certo intervalo de tempo. Após a formação de cristais por arrefecimento, a solução foi filtrada e analisada a pureza do composto. Os resultados apontam para uma pureza inadequada ao estudo termoquímico.

Tabela 2.1 - Condições de recristalização do composto 2-clorofenotiazina.

Ensaio	1	2	3	4
massa / g	1,05	3,55	12,73	5,70
solvente(s)	metanol/acetona	metanol	acetona	metanol
volume de solvente / cm <sup>3</sup>	45/20	200	70	305
tempo / min	80	150	120	150
temperatura / K	313	318	318	343
rendimento / %	95,2	83,4	37,8	74,6
pureza / fração molar	0,996	0,995	0,996	0,996

O composto 2-etiltiofenotiazina foi sujeito a sublimação sob pressão reduzida, no entanto, devido à sua baixa velocidade de sublimação não foi possível purificar quantidades suficientes para prosseguir o estudo.



## 2.4. Compostos Auxiliares

As propriedades características dos compostos auxiliares utilizados no presente estudo estão apresentadas na tabela 2.2.

O naftaleno e o antraceno foram utilizados, como substâncias padrão, recomendadas na calibração do microcalorímetro Calvet.

O ácido benzoico e o *n*-hexadecano foram utilizados como calibrante e auxiliar de combustão, respetivamente, em calorimetria de combustão.

Tabela 2.2 - Propriedades características dos compostos auxiliares utilizados.

	naftaleno	antraceno	ácido benzoico	<i>n</i> -hexadecano
fórmula molecular	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
número de registo	91-20-3	120-12-7	65-85-0	544-76-3
massa molecular / g·mol <sup>-1</sup>	128,17	178,23	122,12	226,44
ponto de fusão / °C	[80 - 82]	216,85 <sup>[14]</sup>	[121 - 125]	-
ponto de ebulição / °C	-	-	-	287 <sup>[12]</sup>
estado físico à $T_{\text{ambiente}}$	sólido	sólido	sólido	líquido

## Bibliografia

- [1] - McDowell J. J. H., *Acta Cryst.* B32 (1976) 5.
- [2] - Kim Y. H., Kim H. S., Lee K. H., Kwon S. K., Kim S. H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 444:1 (2006) 257.
- [3] - <http://www.alfa.com> (consulta em Agosto de 2013).
- [4] - Chu S. S. C., Van der Helm D., *Acta Cryst.* B.30 (1974) 2489.
- [5] - <http://www.chemspider.com> (consulta em Agosto de 2013).
- [6] - <http://www.tcichemicals.com> (consulta em Agosto de 2013).
- [7] - Phelps D. W., Cordes A. W., *Acta Cryst.* B.31 (1975) 2542.
- [8] - Monte M. J. S., Pinto S. P., Ferreira A. I. M. C. L., Amaral L. M. P. F., Freitas V. L. S., Ribeiro da Silva M. D. M. C., *J. Chem. Thermodynamics* 45 (2012) 53.
- [9] - Biczók L., Bérces T., Inoue H., *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 3837.
- [10] - Zhang X., Lee S. T., *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 2165.
- [11] - Fakis M., Doria M., Stathatos E., Chouc Hsien-Hsin, Yenc Yung-Sheng, Linc J. T., Giannetasa V., Persephonisa P., *J. Photochem. Photobiol. A* 251 (2013) 18.
- [12] - <http://www.sigmaaldrich.com> (consulta em Agosto de 2013).
- [13] - Cox J. D., Pilcher G., *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- [14] - <http://webbook.nist.gov> (consulta em Agosto de 2013).

# Capítulo 3

## CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO

### DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO NO ESTADO CRISTALINO

#### **3. Calorimetria de Combustão – Determinação de entalpias de formação no estado cristalino**

---

3.1. Princípios gerais

3.2. Calibração

3.3. Equipamento

3.4. Procedimento

3.5. Tratamento de resultados

3.6. Resultados experimentais

Bibliografia



## 3.1. Princípios Gerais

A entalpia de formação molar padrão de um composto é definida como a energia libertada ou absorvida pela reação de formação desse composto a partir dos seus elementos no estado padrão, a uma dada temperatura de referência. Assim, é possível estabelecer a equação (3.1) para qualquer composto, em condições padrão e a uma dada temperatura,

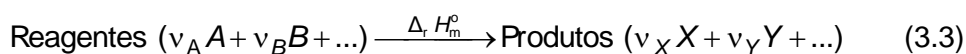
$$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{composto}) = H_m^{\circ}(\text{composto}) - \sum_i \nu_i H_m^{\circ}(\text{elementos}) \quad (3.1)$$

onde  $H_m^{\circ}(\text{composto})$  é a entalpia molar padrão do composto e  $\sum_i \nu_i H_m^{\circ}(\text{elementos})$  é o somatório das entalpias molares dos elementos que o compõem, cada uma delas multiplicadas pelo correspondente coeficiente estequiométrico.

No entanto sabemos que, convencionalmente, o valor de entalpia molar de qualquer elemento no estado padrão, a uma temperatura de referência de 298,15 K, é igual a zero e, portanto, o termo  $\sum_i \nu_i H_m^{\circ}(\text{elementos})$  na equação (3.1) é nulo, verificando-se, assim, a simplificação da equação (3.1), do que resulta a relação (3.2).

$$\Delta_f H_m^{\circ}(\text{composto}) = H_m^{\circ}(\text{composto}) \quad (3.2)$$

Uma reação química, a pressão constante, pode ser escrita, na forma geral, como



e, de acordo com a *Lei de Hess*, o cálculo da entalpia de reação é possível com base na equação (3.4).

$$\Delta_r H_m^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^{\circ}(\text{produtos}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^{\circ}(\text{reagentes}) \quad (3.4)$$

O contributo dos investigadores até à atualidade, já possibilitou a existência de uma base de dados termoquímicos bastante alargada. Contudo, esta não suporta todos os tipos de compostos, pois o estudo de muitos deles é difícil ou até impossível.

A escolha do método experimental para a determinação de  $\Delta_f H_m^0$  para compostos orgânicos depende da reatividade do composto. Assim, para compostos de baixa reatividade, a calorimetria de combustão em seio de oxigénio é a mais recomendada e a mais utilizada, revelando intervalos de incertezas menores que 0.15%<sup>[1]</sup>.

A determinação de entalpias de combustão de compostos orgânicos por calorimetria de combustão em bomba proporcionou um grande avanço para estudos termoquímicos e foi introduzida por Berthelot, em 1869. Este equipamento foi considerado de grande utilidade para compostos que contenham carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto<sup>[1]</sup>. No entanto, se compostos organossulfurados fossem estudados numa bomba estática de combustão, o enxofre produziria ácido sulfúrico em pequenas gotas de composição variável, o que não permitia a caracterização termodinâmica rigorosa do estado final do processo. Para solucionar este problema foi introduzida por Popoff e Schirokich, em 1933, o primeiro calorímetro de combustão em bomba rotativa<sup>[2]</sup>. Neste, depois da combustão, a bomba é rodada em torno de dois eixos ortogonais e permite que as paredes da bomba sejam “lavadas” com uma solução apropriada, a fim de que todo o ácido sulfúrico formado se encontre no mesmo estado de oxidação. No caso de compostos organossulfurados coloca-se no interior da bomba aproximadamente, 10 cm<sup>3</sup> de água desionizada.

A calorimetria de combustão permite determinar a energia interna de combustão molar padrão  $\Delta_c U_m^0$ , para um dado composto, a partir da respetiva reação de combustão, a uma dada temperatura  $T$  e a volume constante.

Após a experiência obtemos o valor de  $\Delta_c U_m^0$  e conhecendo a variação de quantidade de substância em fase gasosa,  $\Delta n$ , envolvida na reação de combustão, podemos calcular a entalpia de combustão molar padrão,  $\Delta_c H_m^0$ , à mesma temperatura, tendo em conta a relação:

$$\Delta_c H_m^0 = \Delta_c U_m^0 + \Delta nRT \quad (3.5)$$

onde  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura de referência (298,15 K).

Além da elevada pureza da amostra, para a determinação das energias de combustão também é necessário uma rigorosa definição dos estados físicos de todas as espécies presentes nos estados inicial e final do processo.

Assim, para compostos líquidos à temperatura  $T$ , todo o composto presente inicialmente na bomba deverá estar no estado líquido, ou seja, não vaporizar durante a preparação da experiência<sup>[1]</sup>. O mesmo acontece para compostos sólidos. Se o composto for volátil ou se reagir com oxigénio e vapor de água antes da ignição, é necessário colocá-lo num invólucro adequado, normalmente em sacos de um polímero. A energia de combustão de qualquer composto auxiliar deve ser subtraída ao do valor obtido na experiência.

## 3.2. Calibração

A calibração de um calorímetro é realizada adicionando ao sistema uma quantidade conhecida de energia,  $Q$ , que provoca uma elevação da temperatura,  $\Delta T_{ad}$ . Assim, podemos definir o equivalente energético do sistema calorimétrico,  $\varepsilon$ , como a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura do calorímetro de uma unidade, de acordo com o traduzido pela equação (3.6).

$$\varepsilon = \frac{Q}{\Delta T_{ad}} \quad (3.6)$$

Neste trabalho o equivalente energético foi determinado pela combustão de uma substância padrão, o ácido benzoico.

Se a massa de ácido benzoico,  $m_{AB}$ , é queimada na bomba, a uma temperatura  $T$ , os valores dos equivalentes energéticos do calorímetro, nas condições iniciais e finais, são dados, respetivamente, por:

$$\varepsilon_i = \frac{m_{AB} (-\Delta_c u_{AB_{(T_i + \Delta T_{corr})}}) + \Delta U_{ign} + \Delta U(\text{HNO}_3) + \Delta U_{alg} - \Delta U_{carb}}{\Delta T_{ad}} \quad (3.7)$$

$$\varepsilon_f = \frac{m_{AB} (-\Delta_c u_{AB_{(T_f)}}) + \Delta U_{ign} + \Delta U(\text{HNO}_3) + \Delta U_{alg} - \Delta U_{carb}}{\Delta T_{ad}} \quad (3.8)$$

em que

$\Delta_c u_{AB_{(T)}}$  é a energia mássica de combustão, por grama, de ácido benzoico, à temperatura  $T$ , nas condições de processo de bomba;

$\Delta U_{ign}$  é a energia elétrica de ignição;

$\Delta U(\text{HNO}_3)$  é a energia produzida pela formação de ácido nítrico;

$\Delta U_{alg}$  é a energia de combustão do fio de algodão;

$\Delta U_{carb}$  é a energia associada à formação do carbono.



Todas estas contribuições energéticas que ocorrem dentro da bomba podem ser englobadas na variação de energia interna associada ao processo de bomba isotérmico,  $\Delta U(\text{PBI})$ . Assim, as expressões anteriores podem ser simplificadas, dando origem às expressões (3.9) e (3.10) para os equivalentes energéticos, nas condições iniciais e finais, respetivamente.

$$\varepsilon_i = \frac{\Delta U(\text{PBI})_{(T_i + \Delta T_{\text{corr}})}}{\Delta T_{\text{ad}}} \quad (3.9)$$

$$\varepsilon_f = \frac{\Delta U(\text{PBI})_{(T_f)}}{\Delta T_{\text{ad}}} \quad (3.10)$$

Estes termos resultam das contribuições dos equivalentes energéticos do vaso calorimétrico contendo água e da bomba vazia ( $\varepsilon_{\text{cal}}$ ), e bem como do equivalente energético do conteúdo da bomba para o respetivo estado ( $\varepsilon_c$ ). É um facto que os equivalentes energéticos num ensaio de calibração ou no do composto em estudo são diferentes, tanto no estado inicial como no estado final, devido aos diferentes produtos de combustão formados. Por esta razão, é conveniente definir um equivalente energético para um sistema calorimétrico padrão, com a bomba vazia ( $\varepsilon_{\text{cal}}$ ), sendo necessário também determinar o equivalente energético do conteúdo da bomba.

A partir do equivalente energético para o estado inicial, referente à temperatura final, é possível calcular ( $\varepsilon_{\text{cal}}$ ) por meio da expressão (3.11), em que  $\varepsilon_i$  é o valor do equivalente energético obtido numa experiência de calibração (expressão 3.7 ou 3.9) e  $\varepsilon_{\text{ci}}$  é o equivalente energético do conteúdo da bomba para o estado inicial.

$$\varepsilon_{\text{cal}} = \varepsilon_i - \varepsilon_{\text{ci}} \quad (3.11)$$

E do mesmo modo, a partir do equivalente energético para o estado final, referente à temperatura inicial, é possível calcular  $\varepsilon_{\text{cal}}$  por meio da expressão (3.12), em que  $\varepsilon_f$  é o valor do equivalente energético obtido numa experiência de calibração (expressão 3.8 ou 3.10) e  $\varepsilon_{\text{cf}}$  é o equivalente energético do conteúdo da bomba para o estado final.

$$\varepsilon_{\text{cal}} = \varepsilon_f - \varepsilon_{\text{cf}} \quad (3.12)$$

Para cada experiência de combustão, os equivalentes energéticos dos conteúdos da bomba nos estados iniciais e finais, são calculados somando as capacidades caloríficas de todos os conteúdos da bomba.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ci} = C_V(O_2)n_i(O_2) + c_p(H_2O,l)m(H_2O,l) + C_V(H_2O,g)n_i(H_2O,g) + \\ + c_p(alg)m_{alg} + c_p(plat)m_{plat} + c_p(AB)m_{AB} \end{aligned} \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{cf} = C_V(O_2)n_f(O_2) + C_V(H_2O,g)n_f(H_2O,g) + C_V(CO_2,g)n_f(CO_2,g) + \\ + c_p(plat)m_{plat} + c_p(fsol)m_{fsol} \end{aligned} \quad (3.14)$$

onde

- $C_V(O_2)$ ,  $C_V(H_2O)$  e  $C_V(CO_2,g)$  representam, a capacidade calorífica molar, a volume constante, do oxigénio, da água e do dióxido de carbono na fase gasosa, respetivamente;
- $c_p(H_2O,l)$ ,  $c_p(alg)$ ,  $c_p(plat)$ ,  $c_p(AB)$  e  $c_p(fsol)$  representam, a capacidade calorífica mássica a pressão contante, respetivamente, da água na fase líquida, do fio de algodão, do fio de platina, do ácido benzoico e da solução final;
- $n_i(O_2)$  e  $n_f(O_2)$  representam a quantidade de oxigénio gasoso existente na bomba, respetivamente, antes e depois da combustão;
- $n_i(H_2O,g)$  e  $n_f(H_2O,g)$  representam a quantidade de vapor de água existente na bomba, antes e depois da combustão, respetivamente;
- $n_f(CO_2,g)$  representa a quantidade formada de dióxido de carbono;
- $m(H_2O,l)$ ,  $m_{alg}$ ,  $m_{plat}$ ,  $m_{AB}$  e  $m_{fsol}$  representam as massas de água na fase líquida, do fio de algodão, do cadinho de platina, do ácido benzoico e da solução final, respetivamente.

Para determinar os equivalentes energéticos dos calorímetros com as bombas vazias ( $\varepsilon_{cal}$ ), foram realizadas combustões de ácido benzoico, *NBS Standard References Material* 39j, com uma energia mássica de combustão, sob condições de bomba, de  $\Delta_c u_{AB} = -(26434 \pm 3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ .

As condições de bomba consistem no uso de uma atmosfera de oxigénio, sob pressão de 3,04 MPa, a uma temperatura de 298,15 K, quando a massa da amostra,

$m_{AB}$ , e a massa de água,  $m(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ , adicionada à bomba, expressa em gramas, forem iguais ao triplo do volume interno da bomba,  $V$ , expresso em decímetros cúbicos.

$$m_{AB} / g = m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) / g = 3 V / \text{dm}^3 \quad (3.15)$$

No caso de pequenos desvios a estas condições, é possível corrigir o valor mássico de energia de combustão,  $-\Delta_c U_{AB}(T)$ , por um fator  $f$  dado pela seguinte expressão<sup>[3]</sup>

$$f = 1 + 10^{-6} \left\{ 197(p - 3,04) + 42 \left( \frac{m_{AB}}{V} - 3 \right) + 30 \left( \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{V} - 3 \right) - 45(T - 298,15) \right\} \quad (3.16)$$

onde  $p$  é a pressão inicial de oxigénio (Pa),  $m_{AB}$  é a massa de ácido benzoico (g),  $m(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$  é a massa de água colocada na bomba (g),  $V$  é o volume interno da bomba ( $\text{dm}^3$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K).

Para que o erro deste fator  $f$  não seja superior a  $10^{-6}$ , é necessário que as condições experimentais se encontrem dentro destes limites:

$$\begin{aligned} 2,03 \text{ MPa} &< p < 4,05 \text{ MPa} \\ 2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} &< \left( \frac{m_{AB}}{V} \right) < 4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \\ 2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} &< \left( \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{V} \right) < 4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \\ 293,15 \text{ K} &< T < 313,15 \text{ K} \end{aligned}$$

É, então, possível calcular o equivalente energético do calorímetro, de acordo com a temperatura à qual se fez a ignição, utilizando a seguinte expressão:

$$\varepsilon_{\text{cal}} = \frac{-\Delta U(\text{PBI}) + (T_i - 298,15) \varepsilon_{\text{ci}} + (298,15 - T_f - \Delta T_{\text{corr}}) \varepsilon_{\text{cf}}}{\Delta T_{\text{ad}}} \quad (3.17)$$

É de salientar, como já foi referido anteriormente, que a reação de combustão é iniciada a uma temperatura inferior a 298,15 K, de modo que a temperatura final da reação seja de  $(T_f + \Delta T_{\text{corr}}) = 298,15 \text{ K}$ .

Na determinação das energias de combustão padrão dos compostos a estudar será usado o valor do equivalente energético ( $\epsilon_{\text{cal}}$ ), que corresponde a uma massa de referência de água introduzida no vaso calorimétrico. Essa massa varia ligeiramente para cada ensaio daí ser necessário corrigir esse valor. Para o calorímetro de bomba rotativa usado, a massa de água de referência é de 5217,0 g.

## 3.3. Equipamento

O calorímetro de combustão de bomba rotativa utilizado neste trabalho foi construído na Universidade de Lund, Suécia, de acordo com o modelo desenvolvido por Stig Sunner<sup>[4]</sup> e foi instalado inicialmente no Departamento de Química da Universidade de Keele, Inglaterra. Mais tarde, foi transferido para este laboratório, onde foi montado, modificado, calibrado e testado<sup>[5-6]</sup>.

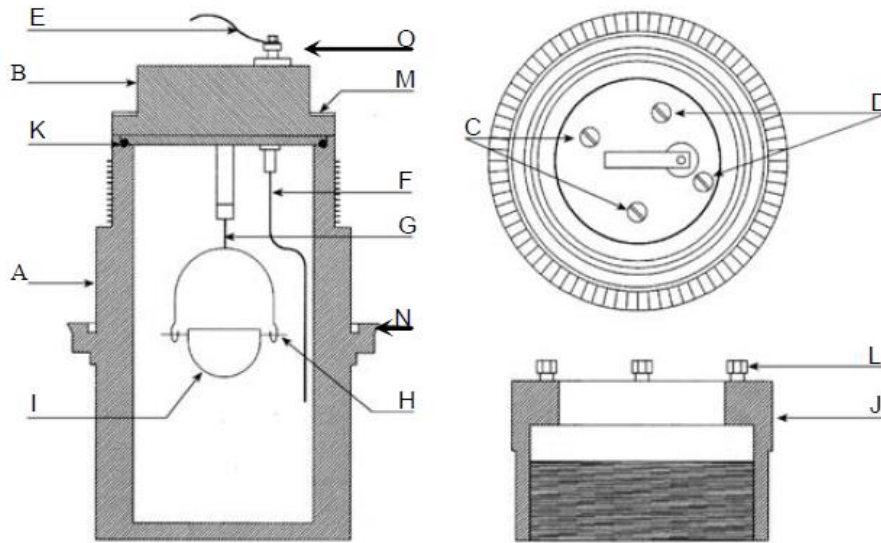
O sistema calorimétrico pode ser considerado como constituído por três partes distintas: bomba de combustão, vaso calorimétrico e banho termostatzado.

### 3.3.1. Bomba rotativa de combustão

Na figura 3.1 está representado, esquematicamente, a bomba rotativa de combustão (vista de topo, corte longitudinal e respetiva cabeça). A bomba construída em aço inoxidável e revestida de platina, com um volume interno de 0,258 dm<sup>3</sup> e 1 cm de espessura de parede. Na cabeça da bomba (B) encontram-se duas válvulas para gases (C) com os respetivos orifícios de acesso (D) e uma palheta metálica (E) que permite a descarga elétrica através do correspondente eletrodo no interior (F). O eletrodo (G) tem como função o suporte do aro de platina (H), no qual é colocado o cadinho de platina (I).

Os eletrodos (F e G) são postos em contacto por meio de um fio de platina, que por descarga de um condensador de capacidade 1400  $\mu$ F, aquando a ignição, provoca um aquecimento de fusão, ocorrendo a combustão do fio de algodão e consequentemente a combustão da amostra existente no interior do cadinho.

A bomba (A) é fechada e ajustada por meio de um colar (J) que enrosca ao corpo da bomba. A vedação é garantida por um *O-ring* (K) e pelo aperto de seis parafusos (L), contra um anel metálico (M), a fim de minimizar os danos no corpo da bomba.



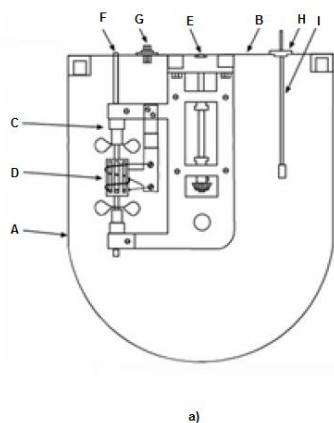
- |  |  |
|--|--|
| A – corpo da bomba de combustão          | I – cadinho de platina                 |
| B – cabeça da bomba                      | J – colar de aperto da cabeça da bomba |
| C – válvulas de entrada e saída de gases | K – O-ring                             |
| D – orifícios de acesso às válvulas      | L – parafusos de aperto                |
| E – palheta metálica                     | M – anel metálico                      |
| F – eletrodo isolado                     | N – engrenagem para movimento axial    |
| G – eletrodo não isolado                 | O – terminal do eletrodo isolado       |
| H – aro de platina                       |  |

Figura 3.1 - Esquema da bomba rotativa de combustão (vista de topo da bomba, corte longitudinal e respetiva cabeça)<sup>[7]</sup>.

### 3.3.2. Sistema calorimétrico

O vaso calorimétrico (A), esquematizado na figura 3.2, é construído em aço inoxidável com um volume de, aproximadamente, 5 dm<sup>3</sup>. A colocação de quatro parafusos na tampa do vaso (B) faz com que este sistema se mantenha fechado. Na mesma tampa, podemos encontrar na parte interior, o agitador de pás (C), a resistência de aquecimento (D) e o sistema de suspensão da bomba (b). Através dos orifícios (E e F) é possível adaptar os veios do motor para a rotação da bomba e agitação da água do vaso, respetivamente. O dispositivo representado em (G) permite estabelecer os contactos elétricos para a ignição e aquecimento da água, enquanto o orifício (H) permite a introdução da sonda do termómetro de quartzo (I).

A temperatura da água do calorímetro é medida com precisão de  $\pm 10^{-4}$  K, em intervalos de 10 segundos, usando um termómetro de quartzo Hewlett-Packard (HP-2804 A), interfaciado a um computador.



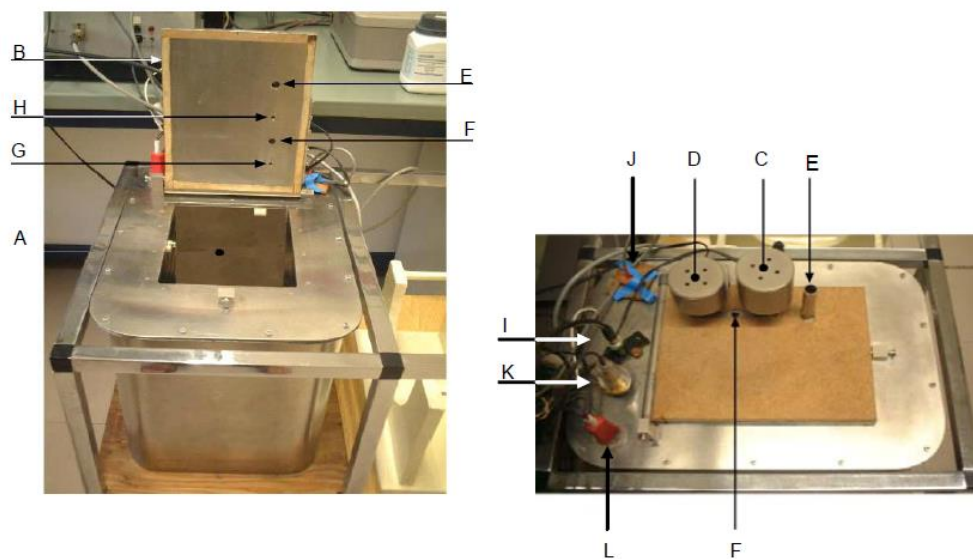
- A – vaso calorimétrico
- B – tampa
- C – agitador de pás
- D – resistência auxiliar de aquecimento
- E – orifício para a introdução do veio de rotação da bomba
- F – orifício para a introdução do veio de agitação da água calorimétrica
- G – contactos elétricos
- H – orifício para a introdução da sonda do termómetro de quartzo
- I – sonda do termómetro

Figura 3.2 - Vaso calorimétrico: a) vaso calorimétrico com tampa (corte longitudinal); b) sistema de suspensão<sup>[7]</sup>.

### 3.3.3. Banho termostatzado

A figura 3.3 apresenta o banho termostatzado que consiste num tanque em aço inoxidável, com um volume aproximado de 36 dm<sup>3</sup>, contendo uma cavidade (A) com a forma do vaso calorimétrico (Figura 3.2 (a)) mas com dimensões 0,9 cm superiores. A cavidade é fechada com uma tampa móvel (B) sobre o qual se encontram os motores dos sistemas de rotação da bomba (C) e agitação da água do calorímetro (D), possuindo quatro orifícios que permitem a passagem da sonda do termómetro (E), dos contactos elétricos (F), dos veios dos motores do agitador da água do calorímetro (G) e da rotação da bomba (H).

A agitação da água do banho termostatzado é assegurada por um agitador de pás, acoplado a um motor (Sand Blom STOHNE AB, modelo WKN 90-40). O banho de água é termostatzado à temperatura de 298,7 K, com precisão de  $\pm 10^{-3}$  K, por um controlador de temperatura TRONAC PTC 41 (sensor do controlador de temperatura (J)). A temperatura do banho de água é mantida pelo controlador e, ainda por uma fonte fria (K). Para um aquecimento mais rápido inicialmente da água do banho, utiliza-se uma resistência de aquecimento (L).



A – cavidade do banho termostático  
 B – tampa móvel  
 C – motor do sistema de rotação da bomba  
 D – motor do sistema de agitação da água do calorímetro  
 E – orifício para passagem do termómetro  
 F – orifício para passagem dos contactos elétricos  
 G – orifícios para a passagem do veio do motor do sistema de agitação da água calorimétrica

H – orifício para a passagem do veio do motor do sistema de rotação da bomba  
 I – agitador de pás  
 J – sensor do controlador de temperatura  
 K – fonte fria  
 L – resistência de aquecimento rápido

Figura 3.3 - Imagens do banho termostatizado<sup>[7]</sup>.



## 3.4. Procedimento

Seguidamente serão descritos os procedimentos necessários à execução de um ensaio calorimétrico:

- Preparação do banho termostatizado
- Preparação das amostras
- Montagem do vaso e do sistema calorimétrico
- Registo de temperaturas e ignição da amostra
- Análise dos produtos de combustão

### 3.4.1. Preparação do banho termostatizado

Para um aquecimento rápido até uma temperatura próxima daquela a que o banho vai ser termostatizado ( $298,700 \pm 10^{-3}$  K), é usada uma resistência metálica de aquecimento (L) e um agitador (I). A temperatura do banho será mantida pelo controlador de temperatura (TRONAC PTC 41), com o auxílio de uma fonte fria (K), pelo que estes devem ser ligados logo de seguida (ver figura 3.3).

### 3.4.2. Preparação das amostras

Os compostos estudados recorrendo a esta técnica foram: 10-metilfenotiazina, 2-metoxifenotiazina, 2-metiltiofenotiazina e 2-fluorofluoreno. As amostras foram pulverizadas e prensadas em forma de pastilha. Nas primeiras experiências de combustão do 10-metilfenotiazina e do 2-metoxifenotiazina verificou-se a formação de carbono no final da experiência, pelo que foi necessário usar *n*-hexadecano como auxiliar de combustão.

### 3.4.3. Montagem do vaso e do sistema calorimétrico

Antes da montagem da bomba, é necessário proceder às seguintes operações de pesagem (Mettler AE240, precisão  $\pm 10^{-5}$  g):

- fio de algodão;
- cadinho de platina com anel de suporte;
- cadinho de platina com anel de suporte + amostra;
- cadinho de platina com anel de suporte + amostra + auxiliar de combustão.

Para iniciar a montagem é necessário colocar a cabeça da bomba (B) (ver figura 3.1) em posição invertida, num suporte apropriado existente no laboratório. O cadinho, contendo a amostra, e o anel de suporte são colocados no suporte de platina (H) existente na cabeça da bomba. Entre os elétrodos (F e G) coloca-se um fio de platina ao qual se prende uma extremidade do fio de algodão que servirá de rastilho colocando a outra extremidade sob a amostra. Para que seja possível definir o estado final, coloca-se no interior da bomba uma dada quantidade de água desionizada de modo a garantir a homogeneização dos produtos de combustão. Com o *O-ring* colocado no rebordo do corpo da bomba e o anel metálico (M) na cabeça da bomba ajustam-se os dois por um colar (J), que enrosca no corpo da bomba e, por fim, aperta-se com seis parafusos. É feito o enchimento da bomba, com oxigénio, até à pressão de 3,04 MPa, à temperatura ambiente.

De seguida, efetuam-se os seguintes procedimentos:

- colocar a bomba no sistema de suspensão (b) que se encontra adaptado à tampa (B) do vaso calorimétrico (ver figura 3.2) ;
- fazer o contacto da palheta metálica (E, figura 3.1) com os contactos elétricos (G, figura 3.2), que permitem a ligação do eléctrodo isolado (F, figura 3.1) ao exterior;
- inverter cuidadosamente a bomba;
- colocar a tampa do vaso, que contém a bomba, no vaso calorimétrico (A, figura 3.2); por sua vez o vaso calorimétrico é colocado na cavidade do banho termostaticado (A, figura 3.3);
- colocar 5217,0 g (Mettler PM 11-N, precisão  $\pm 10^{-1}$  g) de água destilada dentro do vaso calorimétrico;

- fechar a cavidade (A) com a tampa móvel (B), colocar a sonda do termómetro e estabelecer os contactos elétricos através dos orifícios (E) e (F), respetivamente, adaptar os motores do sistema de rotação da bomba (C) e de agitação da água do calorímetro (D) ao vaso calorimétrico (ver figura 3.3);

- por fim ligar o motor de agitação da água contida no vaso calorimétrico.

#### 3.4.4. Registo de temperatura e ignição da amostra

Nas experiências de combustão realizadas em bomba rotativa pretende-se que a temperatura final seja 298,15 K, sendo para isso necessário estimar a temperatura inicial ( $T_i$ ). Para tal, deve ter-se em conta a quantidade de energia libertada pela amostra e, aquando do seu uso, pelo auxiliar de combustão. O registo de temperatura da água do vaso calorimétrico deve ser iniciado de modo a obter o número de pontos suficientes para definir o período inicial. As leituras das temperaturas são registadas em intervalos de dez segundos, utilizando o programa “Labtermo”<sup>[9]</sup> para aquisição de dados.

Posteriormente, à temperatura prevista é feita a ignição da amostra, por descarga de um condensador, registando-se as voltagens inicial e final. A descarga é realizada através de um fio de platina, provocando o seu súbito aquecimento e fazendo com que o fio de algodão arda, propagando a chama até à amostra e queimando-a.

A rotação da bomba é iniciada no momento em que se atinge 63% da variação de temperatura observada no período inicial, e é mantida até ao final da experiência. Quando se atinge o número suficiente de pontos para definir o estado final então deve-se terminar o registo de temperaturas. O sistema é, então, desmontado e a bomba é retirada do interior do calorímetro para se proceder às análises dos produtos de combustão.

### 3.4.5. Análise dos produtos de combustão

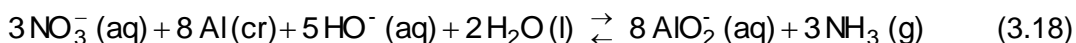
Em primeiro lugar deve verificar-se a existência de resíduos de carbono no interior da bomba. Se isto se verificar, e o carbono se encontrar na solução da bomba ou a quantidade presente no cadinho for superior a 1 mg, a experiência é rejeitada. Caso o carbono só exista no cadinho e a sua quantidade seja inferior a 1 mg, pode fazer-se a correção energética correspondente.

A solução da bomba e as águas de lavagem de todos os componentes da bomba são transferidas para um balão de 250 cm<sup>3</sup>.

O cadinho e o anel de suporte são calcinados no final de cada experiência.

### 3.4.6. Análise de ácido nítrico

Para determinar o ácido nítrico presente na solução final é utilizado o método de Devarda, que se baseia na redução do ião nitrato a amoníaco, reagindo com a liga de Devarda, em meio alcalino. A liga de Devarda é constituída por 50% de cobre, 45% de alumínio e 5% de zinco. A equação química seguinte descreve a respetiva reação de redução:



Ao balão contendo as águas de lavagem da bomba é adicionada água desionizada até perfazer aproximadamente 250 cm<sup>3</sup> e é adicionado cerca de 3 g de liga de Devarda. Fecha-se o circuito da destilação recolhendo o destilado num matraz com 50,00 cm<sup>3</sup> de HCl≈0,1 mol.dm<sup>-3</sup>. Adiciona-se, inicialmente, ao balão de destilação uma solução saturada de hidróxido de potássio e deixa-se decorrer a destilação cerca de duas horas.

Ao destilado adiciona-se 30,00 cm<sup>3</sup> de uma solução de NaOH≈0,2 mol.dm<sup>-3</sup>, de seguida é feita a titulação com uma solução padrão de HCl=0,1000 mol.dm<sup>-3</sup>, utilizando como indicador o vermelho de metilo.

O volume de titulante gasto é comparado com o mesmo volume de titulante, gasto num ensaio de branco, no qual se faz uma titulação de uma solução de 50,00 cm<sup>3</sup> de HCl≈0,1 mol.dm<sup>-3</sup> e 30,00 cm<sup>3</sup> de NaOH≈0,2 mol.dm<sup>-3</sup>.

## 3.5. Tratamento de resultados

### 3.5.1. Cálculo do $\Delta T_{ad}$

Experimentalmente, não se pode considerar o sistema calorimétrico adiabático, pois há trocas de calor e produção de trabalho devido à agitação, logo estas contribuições devem ser quantificadas e corrigidas no cálculo da variação de temperatura em condições de adiabaticidade,  $\Delta T_{ad}$ .

O método de cálculo de  $\Delta T_{ad}$  foi descrito por Coops, Jessup e van Nes<sup>[3]</sup> e consiste em considerar três períodos no registo de temperaturas em cada experiência calorimétrica (figura 3.4):

- períodos inicial e final onde a variação de temperatura é devida unicamente ao calor de agitação, à transferência de calor entre o calorímetro e o banho termostatizado e ao calor devido à rotação da bomba;

- período principal onde a elevação da temperatura é, fundamentalmente, o resultado da reação de combustão no interior da bomba, embora a contribuição dos efeitos térmicos já referidos continue durante este período.

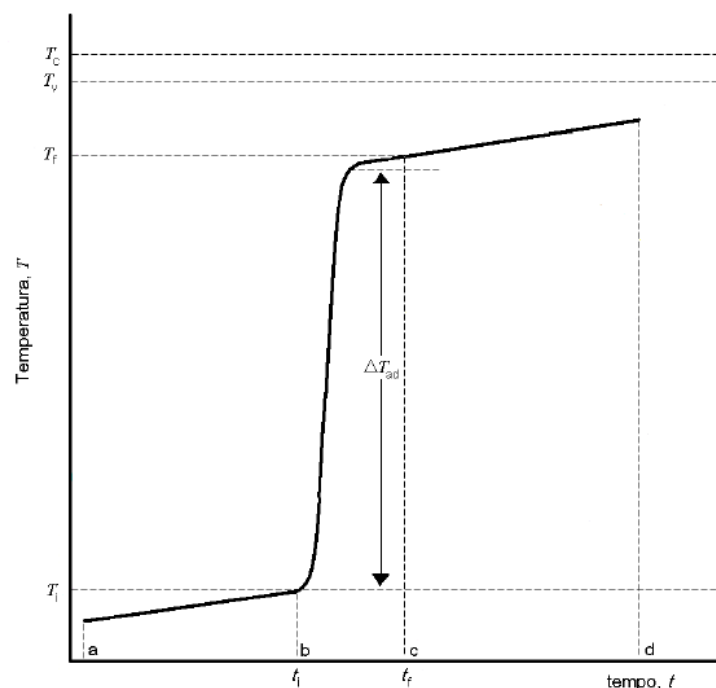


Figura 3.4 - Curva típica da variação de temperatura da água do calorímetro em função do tempo, para uma experiência de combustão.

Na figura 3.4 está representada uma curva típica de variação de temperatura,  $T$ , da água do calorímetro em função do tempo,  $t$ , para uma experiência de combustão. As abcissas  $t_i$  e  $t_f$  representam os tempos inicial e final do período principal bc. As ordenadas  $T_i$  e  $T_f$  representam as temperaturas inicial e final do mesmo período bc;  $T_v$  traduz a temperatura da vizinhança e  $T_c$  a temperatura de convergência. Os segmentos ab, bc e cd representam as relações temperatura/tempo dos períodos inicial, principal e final, respetivamente. No período principal a elevação de temperatura observada no calorímetro pode ser expressa por  $(T_f - T_i)$ , sendo necessário introduzir uma correção para se calcular  $\Delta T_{ad}$ .

Nos períodos inicial e final, a elevação da temperatura, tendo em conta todos os efeitos referidos, é dada por:

$$\frac{dT}{dt} = u + \kappa(T_v - T) \quad (3.19)$$

onde  $\kappa$  é a constante de arrefecimento do calorímetro;  $u$  é a variação de temperatura do calorímetro devida ao calor de agitação;  $T$  é a temperatura do calorímetro considerada uniforme e  $T_v$  é a temperatura do banho termostatizado.

Considerando que  $(dT/dt) = 0$  quando  $T = T_c$ , sendo  $T_c$  a temperatura de convergência, ou seja a temperatura que o calorímetro atingiria ao fim de um tempo infinito, considerando constantes  $u$  e  $T_v$ , resulta a expressão (3.20) equivalente à (3.19):

$$T_v = T_c - \frac{u}{\kappa} \quad (3.20)$$

substituindo esta expressão na equação (3.19), obtém-se:

$$\frac{dT}{dt} = \kappa(T_c - T) \quad (3.21)$$

Atendendo às equações (3.19) e (3.21) e considerando que  $g_i$  e  $g_f$  representam os valores de  $(dT/dt)$  às temperaturas médias,  $T_{mi}$  e  $T_{mf}$ , dos períodos inicial e final, respetivamente, obtemos as seguintes equações:

$$g_i = u + \kappa(T_v - T_{mi}) \quad (3.22)$$

$$g_f = u + \kappa(T_v - T_{mf}) \quad (3.23)$$

$$g_i = \kappa(T_c - T_{mi}) \quad (3.24)$$

$$g_f = \kappa(T_c - T_{mf}) \quad (3.25)$$

Com base nestas expressões é possível calcular a constante de arrefecimento do calorímetro:

$$\kappa = \frac{(g_i - g_f)}{(T_{mf} - T_{mi})} \quad (3.26)$$

Se combinarmos as equações (3.19) e (3.23) ou as expressões (3.21) e (3.25), obtém-se a seguinte expressão para  $(dT/dt)$ :

$$\frac{dT}{dt} = g_f + \kappa(T_{mf} - T) \quad (3.27)$$

Assim, por integração de qualquer uma das equações (3.19), (3.21) e (3.27) resultam as equações (3.28), (3.29) e (3.30), respetivamente, que correspondem à correção,  $\Delta T_{corr}$ , que deve de ser adicionada à elevação de temperatura observada,  $(T_f - T_i)$ , para eliminar os efeitos indesejáveis,

$$\Delta T_{corr} = -u(t_f - t_i) - \kappa \int_{t_i}^{t_f} (T_v - T) dt = -[u + \kappa(T_v - T_{mp})](t_f - t_i) \quad (3.28)$$

$$\Delta T_{corr} = -\kappa \int_{t_i}^{t_f} (T_c - T) dt = -\kappa(T_c - T_{mp})(t_f - t_i) \quad (3.29)$$

$$\Delta T_{corr} = -g_f(t_f - t_i) - \kappa \int_{t_i}^{t_f} (T_{mf} - T) dt = -[g_f + \kappa(T_{mf} - T_{mp})](t_f - t_i) \quad (3.30)$$

onde  $T_{mp}$  representa a temperatura média do calorímetro no período principal.

A determinação de  $T_{mp}$  implica o conhecimento da função  $T=f(t)$  no período principal de uma experiência de combustão. Uma vez que não existe nenhuma relação simples que o traduza, este deve ser determinado por integração numérica ou gráfica.

Neste trabalho foi utilizado o método *Regnault-Pfaundler* que pode ser usado quando  $n$  registos de temperaturas,  $T_r$ , são efetuados em intervalos de tempo iguais,  $\Delta t$ , durante o período principal, sendo a temperatura média,  $T_{mp}$ , dada pela equação (3.31)<sup>[3]</sup>:

$$T_{mp} = \left\{ \sum_{r=2}^{n-1} T_r + \frac{T_i + T_f}{2} \right\} \frac{\Delta t}{t_f - t_i} = \left\{ \sum_{r=2}^{n-1} T_r + \frac{T_i + T_f}{2} \right\} \frac{1}{n-1} \quad (3.31)$$

Neste caso, em calorimetria de combustão em bomba rotativa, tem de se ter em conta a energia associada à rotação da bomba, que não é constante ao longo de toda a experiência, uma vez que só se inicia após a ignição. Good e co-autores demonstram que, se a rotação da bomba se iniciar no instante em que se atinge 63% da variação total da temperatura,  $(T_f - T_i)$ , e se for mantida até ao final da experiência, a variação de temperatura provocada pela bomba está incluída na expressão (3.31). Assim, a rotação da bomba deve ser iniciada no instante do período principal, correspondente à temperatura  $[0,63(T_f - T_i)]$ .

Considerando todos estes aspetos, é possível definir a elevação da temperatura corrigida para efeitos alheios à reação em estudo, que é dada por (3.32).

$$\Delta T_{ad} = (T_f - T_i) + \Delta T_{corr} \quad (3.32)$$

Para a aquisição automática de dados e cálculo do  $\Delta T_{ad}$  foi utilizado um computador com um programa desenvolvido especificamente para cálculos deste tipo – Labtermo<sup>[8,9]</sup>.



### 3.5.2. Correções para o estado padrão

Numa experiência de combustão, os reagentes e os produtos de combustão não se encontram no estado padrão, mas nas condições usadas experimentalmente, ou seja, nas condições de bomba. É necessário, então, que o valor medido seja convertido para o estado padrão, para o que se procede a correções.

Neste trabalho foram utilizadas as correções de *Washburn* cujo princípio deste método está representado no ciclo termoquímico da figura 3.5, para uma dada temperatura de referência  $T$  ( $T=298,15$  K), a partir do qual se pode estabelecer a expressão (3.33).

$$\Delta_c U_m^o = \Delta U(\text{PBI}) + [\Delta U_f(\text{corr}) - \Delta U_i(\text{corr})] \quad (3.33)$$

em que  $\Delta U(\text{PBI})$  é a variação de energia interna no processo de bomba isotérmico.

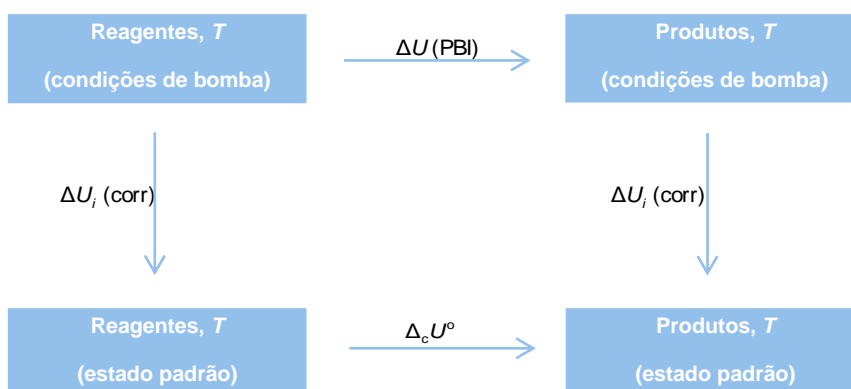


Figura 3.5 - Ciclo termodinâmico para aplicação de correção de *Washburn*.

A correção de energia para o estado padrão é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta U_{\Sigma} = [\Delta U_f(\text{corr}) - \Delta U_i(\text{corr})] \quad (3.34)$$

onde  $\Delta U_i(\text{corr})$  é a variação de energia dos conteúdos da bomba, entre os estados reais e os estados padrão para os reagentes e  $\Delta U_f(\text{corr})$  variação de energia dos conteúdos da bomba, entre os estados reais e os estados padrão para os produtos.

### 3.5.3. Variação de energia no processo de bomba isotérmico

É possível estabelecer a expressão do cálculo da variação de energia no processo de bomba isotérmico,  $\Delta U(PBI)$ , à temperatura de referência de 298,15 K.

$$\Delta U(PBI) = - [\epsilon_{cal} + \Delta m(H_2O) c_p(H_2O, l)] \Delta T_{ad} + \epsilon_{ci} (T_i - 298,15) + \epsilon_{cf} (298,15 - T_i - \Delta T_{corr}) \quad (3.35)$$

onde  $\epsilon_{cal}$  é o equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia;  $c_p(H_2O, l)$  a capacidade calorífica mássica a pressão constante da água líquida;  $\Delta m(H_2O)$  o desvio de massa de água, adicionada ao calorímetro, da massa utilizada na determinação de  $\epsilon_{cal}$ ;  $\epsilon_{ci}$  e  $\epsilon_{cf}$  o equivalente energético dos conteúdos da bomba nos estados inicial e final, respetivamente, e  $\Delta T_{ad}$  é a variação de temperatura corrigida para condições de adiabaticidade.

### 3.5.4. Energias de combustão e de formação de reações laterais

É necessário contabilizar devidamente as quantidades de energia que provêm de reações laterais, como as energias de formação padrão da solução de ácido nítrico, energia de combustão do fio de algodão, energia de combustão do carbono formado por combustão incompleta, energia de combustão de compostos auxiliares (*n*-hexadecano) e energia de ignição.

#### Energia de formação da solução de ácido nítrico

Durante a experiência de combustão há formação de uma solução de ácido nítrico consequente da presença de azoto no interior da bomba (proveniente do composto, do oxigénio de enchimento da bomba e até do ar uma vez que não se faz desarejamento da bomba), que reage com o oxigénio e a água. A quantidade de ácido nítrico formado é determinada pelo método de Devarda<sup>[10]</sup> como já foi abordado anteriormente.

A correção,  $\Delta U(\text{HNO}_3)$ , energia de formação da solução de ácido nítrico, traduzida em (3.36), é, igual ao produto da energia molar de formação padrão de uma solução de  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , com a quantidade de ácido nítrico,  $n(\text{HNO}_3)$ .

$$\Delta U(\text{HNO}_3) = \Delta U_m^o(\text{HNO}_3) n(\text{HNO}_3) \quad (3.36)$$

em que,  $\Delta U_m^o(\text{HNO}_3) = -59,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [11].

### Energia de combustão do fio de algodão

A energia de combustão do fio de algodão,  $\Delta U_{\text{alg}}$ , é calculada por

$$\Delta U_{\text{alg}} = m_{\text{alg}} \Delta_c u^o(\text{alg}) \quad (3.37)$$

em que  $m_{\text{alg}}$  é a massa de algodão usada e  $\Delta_c u^o(\text{alg})$  é a energia mássica de combustão padrão de algodão cujo valor é de  $\Delta_c u^o(\text{alg}) = -16240 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [3].

### Energia de combustão do carbono

Aquando de uma combustão incompleta, a energia de combustão do carbono,  $\Delta U_{\text{carb}}$ , é calculada pela expressão (3.38).

$$\Delta U_{\text{carb}} = m_{\text{carb}} \Delta_c u^o(\text{carb}) \quad (3.38)$$

em que  $m_{\text{carb}}$  é a massa do carbono formada e  $\Delta_c u^o(\text{carb})$  é a energia mássica de combustão padrão do carbono,  $\Delta_c u^o(\text{carb}) = -33 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ [3].

Energia de combustão do *n*-hexano

A energia de combustão do óleo auxiliar (*n*-hexadecano),  $\Delta U(n\text{-hexadecano})$ , usado sob as amostras é calculado por

$$\Delta U(n\text{-hexadecano}) = m(n\text{-hexadecano}) \Delta_c u^o(n\text{-hexadecano}) \quad (3.39)$$

em que  $m(n\text{-hexadecano})$  é a massa de óleo usada e  $\Delta_c u^o(n\text{-hexadecano})$  é a energia mássica de combustão padrão do hexano, cujo valor é de  $\Delta_c u^o(n\text{-hexadecano}) = (-47136,7 \pm 2,3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Energia de ignição

A energia de ignição,  $\Delta U_{\text{ign}}$ , é determinada a partir da variação de potencial provocada pela descarga de um condensador, utilizando a expressão (3.40). Em que  $C$  é a capacidade do condensador ( $C = 1400 \times 10^{-6} \text{ F}$ ),  $V_i$  e  $V_f$  são as voltagens registadas antes e depois da ignição, respetivamente.

$$\Delta U_{\text{ign}} = -\frac{1}{2} C (V_f^2 - V_i^2) \quad (3.40)$$

**3.5.5. Equivalentes energéticos dos conteúdos da bomba**

Somando as capacidades caloríficas de todos os conteúdos da bomba podemos calcular os equivalentes energéticos dos mesmos nos estados inicial e final,  $\varepsilon_{\text{ci}}$  e  $\varepsilon_{\text{cf}}$ , respetivamente, expressos pelas expressões (3.41) e (3.42).

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ci} = & C_V(O_2)n_i(O_2) + c_p(\text{isol})m_{\text{isol}} + C_V(H_2O, g)n_i(H_2O, g) + \\ & + c_p(\text{comp})m_{\text{comp}} + c_p(\text{alg})m_{\text{alg}} + c_p(\text{plat})m_{\text{plat}} + c_p(\text{AC})m_{\text{AC}} \end{aligned} \quad (3.41)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{cf} = & C_V(O_2)n_f(O_2) + C_V(H_2O, g)n_f(H_2O, g) + C_V(CO_2, g)n_f(CO_2, g) + \\ & C_V(N_2, g)n_f(N_2, g) + c_p(\text{plat})m_{\text{plat}} + c_p(\text{fsol})m_{\text{fsol}} \end{aligned} \quad (3.42)$$

onde

- $C_V(O_2)$ ,  $C_V(H_2O, g)$ ,  $C_V(CO_2, g)$  e  $C_V(N_2, g)$  representam, a capacidade calorífica molar a volume constante, do oxigénio, da água, do dióxido de carbono e do azoto molecular na fase gasosa, respetivamente;
- $c_p(\text{comp})$ ,  $c_p(\text{alg})$ ,  $c_p(\text{plat})$ ,  $c_p(\text{AC})$ ,  $c_p(\text{isol})$  e  $c_p(\text{fsol})$  representam, a capacidade calorífica mássica a pressão contante, respetivamente, do composto, do fio de algodão, do fio de platina, do auxiliar de combustão, da solução inicial e da solução final;
- $n_i(O_2)$  e  $n_f(O_2)$  representam a quantidade de oxigénio gasoso existente na bomba, respetivamente, antes de depois da combustão;
- $n_i(H_2O, g)$  e  $n_f(H_2O, g)$  representam a quantidade de vapor de água existente na bomba antes e depois da combustão, respetivamente;
- $n_f(CO_2, g)$  e  $n_f(N_2, g)$  representam as quantidades formadas de dióxido de carbono e de azoto molecular;
- $m_{\text{comp}}$ ,  $m_{\text{alg}}$ ,  $m_{\text{plat}}$ ,  $m_{\text{AC}}$ ,  $m_{\text{isol}}$  e  $m_{\text{fsol}}$  representam as massas de composto, do fio de algodão, do cadinho de platina, do auxiliar de combustão, da solução inicial e da solução final, respetivamente.

### 3.5.6. Energia mássica de combustão padrão

Para cada ensaio, recorrendo às correções podemos calcular a energia mássica de combustão padrão,  $\Delta_c u^0$ . Para determinar este valor recorreremos à seguinte expressão:

$$\Delta_c u^0 = [\Delta U(\text{PBI}) - \Delta U(\text{HNO}_3) - \Delta U_{\text{ign}} - \Delta U_{\Sigma} - \Delta U_{\text{alg}} - \Delta U_{\text{AC}} + \Delta U_{\text{carb}}] / m_{\text{comp}} \quad (3.43)$$

onde

$\Delta U(\text{PBI})$  é a energia de combustão no processo de bomba isotérmico;

$\Delta U(\text{HNO}_3)$  é a energia de formação da solução de ácido nítrico;

$\Delta U_{\text{ign}}$  é a energia de ignição;

$\Delta U_{\Sigma}$  é a energia para o estado padrão;

$\Delta U_{\text{alg}}$  é a energia de combustão do fio de algodão;

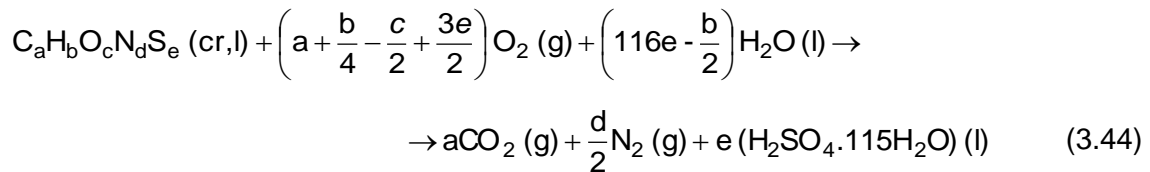
$\Delta U_{\text{AC}}$  é a energia de combustão do auxiliar de combustão utilizado;

$\Delta U_{\text{carb}}$  é a energia de combustão do carbono;

$m_{\text{comp}}$  é a massa de amostra de composto.

### 3.5.7. Energia de formação molar padrão

A reação de combustão de um composto de fórmula geral  $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{S}_e$  é traduzida pela equação química (3.44), com uma determinada energia molar de combustão padrão,  $\Delta_c U_m^0$ , à temperatura de referência  $T$ .



Para determinar a correspondente entalpia molar de combustão padrão,  $\Delta_c H_m^0$ , é necessário conhecer  $\Delta_c U_m^0$  do composto e a variação da quantidade de substância, em fase gasosa,  $\Delta n$ , envolvidas na referida reação.

Assim, aplicando a *Lei de Hess*, a entalpia molar de formação padrão dos compostos em estudo, com fórmula geral  $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{S}_e$ , podem ser calculados por

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^0 (\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{S}_e) = a \Delta_f H_m^0 (\text{CO}_2, \text{g}) + e \Delta_f H_m^0 (\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 115\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \\ - \left( 116e - \frac{b}{2} \right) \Delta_f H_m^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_c H_m^0 \end{aligned} \quad (3.45)$$

sendo

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,51 \pm 0,13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[12]}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 115\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -887,81 \pm 0,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[11]}$$

$$\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,83 \pm 0,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[12]}$$

### 3.6. Resultados experimentais

Nas tabelas 3.1 a 3.4 são apresentados os resultados das experiências de calorimetria de combustão em bomba rotativa. Em cada tabela é apresentado o valor médio da energia mássica padrão, calculado para o composto orgânico em estudo. É de referir que o calorímetro de bomba rotativa foi calibrado com ácido benzoico (*NIST, NBS Standard Reference Material 39j*). O equivalente energético do sistema calorimétrico, com a bomba vazia, é  $\varepsilon(\text{cal}) = (25146.4 \pm 1.3) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  [13]. No caso do 2-fluorofluoreno, não foi possível terminar o estudo: os ensaios foram interrompidos por falta de composto e, quando já se dispunha deste, o calorímetro estava inoperacional por um problema surgido no revestimento interior da bomba.

O intervalo de incertezas associado a cada valor de energia mássica de combustão padrão, é determinado pela relação (3.46), onde  $n$  é o número de ensaios,  $\bar{X}$  é o valor médio e  $X_i$  é o valor individual.

$$\sigma = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)} \right]^{1/2} \quad (3.46)$$

Na tabela 3.5 são resumidos os valores de energia de combustão molar padrão e os valores de entalpias de combustão e formação molares padrão dos compostos estudados, no estado condensado, a 298,15 K.

Os intervalos de confiança associados a estes valores são, de acordo com a prática termoquímica, duas vezes o desvio padrão da média do conjunto de determinações e incluem, as incertezas associadas à calibração e incertezas associadas aos parâmetros termoquímicos auxiliares, como mostra a relação (3.74).

$$\sigma_{\text{total}} = \left[ \sigma_{\Delta_c U^\circ}^2(\text{composto}) + \sigma_{\Delta_c U^\circ}^2(\text{ácido benzoico}) + \sigma_{\Delta_c U^\circ}^2(\text{calibração}) + \sigma_{\Delta_c U^\circ}^2(\text{auxiliar}) \right]^{1/2} \quad (3.74)$$



Tabela 3.1 - Determinação da energia mássica de combustão padrão da 10-metilfenotiazina.

	1	2	3	4	5
$m(\text{composto}) / \text{g}$	0,57332	0,51570	0,46537	0,35571	0,34628
$m(n\text{-hexadecano}) / \text{g}$	-	0,16106	0,21531	0,22923	0,21897
$m(\text{algodão}) / \text{g}$	0,00344	0,00283	0,00316	0,00296	0,00278
$(T_i / \text{K}) - 273,15$	24,19909	23,98862	23,96122	24,08936	24,12081
$(T_f / \text{K}) - 273,15$	25,01478	25,02449	25,02971	25,03143	25,03159
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0,79989	1,02067	1,05231	0,92590	0,89415
$\epsilon_{\text{ci}} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	51,15	51,44	51,50	51,41	51,38
$\epsilon_{\text{cf}} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	50,72	50,95	50,96	50,77	50,72
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	-1,8	0,1	-0,3	-0,3	-0,9
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	20149,24	25719,10	26514,67	23329,48	22527,09
$\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	45,19	53,67	53,91	45,31	51,46
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	0,63	0,72	0,82	0,86	0,88
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	27,36	24,44	22,24	17,94	17,57
$\Delta U(n\text{-hexadecano}) / \text{J}$	-	7591,81	10148,84	10805,33	10321,58
$\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	55,87	45,96	51,32	48,07	45,15
$-\Delta_c u^0(\text{composto}) / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	34919,75	34908,86	34891,68	34893,51	34915,62
$\langle \Delta_c u^0(\text{composto}) \rangle = (-34905,9 \pm 5,7) \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$					

Tabela 3.2 - Determinação da energia mássica de combustão padrão da 2-metoxifenotiazina.

	1	2	3	4	5	6
$m(\text{composto})/\text{g}$	0,57496	0,58515	0,58676	0,52698	0,55471	0,49086
$m(n\text{-hexadecano})/\text{g}$	0,19950	0,20246	0,18334	0,19814	0,14745	0,19841
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0,00310	0,00327	0,00307	0,00277	0,00303	0,00272
$(T_i/\text{K}) - 273,15$	23,90961	23,89227	23,92448	23,97372	24,03009	24,01853
$(T_f/\text{K}) - 273,15$	25,02958	25,03040	25,02875	25,02900	25,02607	25,02842
$\Delta T_{\text{ad}}/\text{K}$	1,10391	1,12260	1,08812	1,04003	0,97900	0,99392
$\varepsilon_{\text{ci}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	51,59	51,61	51,57	51,53	51,45	51,49
$\varepsilon_{\text{cf}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	51,10	51,13	51,09	51,00	50,98	50,96
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	-0,2	-1,8	0,2	-0,6	-0,1	-0,2
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	27815,38	28278,82	27419,30	26203,98	24668,28	25043,85
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	57,79	56,12	53,91	51,76	29,97	32,36
$\Delta U(\text{ign})/\text{J}$	0,62	1,09	1,06	0,87	0,94	0,67
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	25,55	25,95	26,09	23,78	25,21	22,56
$\Delta U(n\text{-hexadecano})/\text{J}$	9403,63	9543,33	8641,9	9339,45	6950,43	9352,19
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	50,34	53,10	49,86	44,98	49,21	44,17
$-\Delta_c u^0(\text{composto})/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	31789,10	31785,41	31778,75	31771,91	31750,90	31764,47
$\langle \Delta_c u^0(\text{composto}) \rangle = (-31773,4 \pm 5,8)\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$						

Tabela 3.3 - Determinação da energia mássica de combustão padrão da 2-metiltiofenotiazina.

	1	2	3	4	5	6
$m(\text{composto})/\text{g}$	0,52659	0,76485	0,75385	0,76615	0,76260	0,76125
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0,00291	0,00339	0,00278	0,00298	0,00249	0,00302
$(T_i / \text{K}) - 273,15$	24,21992	24,00034	24,01492	23,99914	24,00327	24,00531
$(T_f / \text{K}) - 273,15$	24,92596	25,01485	25,01440	25,01507	25,01436	25,01425
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0,68812	0,99851	0,98395	0,99981	0,99517	0,99375
$\epsilon_{\text{ci}} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	30,36	51,32	51,31	51,32	51,32	51,32
$\epsilon_{\text{cf}} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	29,71	50,75	50,73	50,75	50,75	50,75
$\Delta m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	0,6	-1,0	0,2	0,2	-0,5	-1,1
$-\Delta U(\text{PBI})/\text{J}$	17326,42	25156,00	24794,11	25193,77	25073,93	25035,66
$\Delta U(\text{HNO}_3)/\text{J}$	36,66	53,49	51,16	51,76	51,70	50,92
$\Delta U(\text{ign})/\text{J}$	0,73	0,94	0,41	0,58	0,60	0,61
$\Delta U_{\Sigma}/\text{J}$	8,68	23,83	23,65	23,86	23,79	23,79
$\Delta U(\text{algodão})/\text{J}$	47,26	55,05	45,15	48,40	40,44	49,04
$-\Delta_c u^0(\text{composto})/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	32725,82	32715,81	32730,30	32720,97	32726,72	32724,20
$\langle \Delta_c u^0(\text{composto}) \rangle = (-32724,0 \pm 2,1) \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$						

Tabela 3.4 - Determinação da energia mássica de combustão padrão da 2-fluorofluoreno.

	1	2	3	4
$m(\text{composto})/\text{g}$	0,69565	0,69022	0,68930	0,69761
$m(\text{algodão})/\text{g}$	0,00339	0,00249	0,00300	0,00249
$(T_i / \text{K}) - 273,15$	24,0168	24,0422	24,0315	24,0194
$(T_f / \text{K}) - 273,15$	25,0081	25,0256	25,0137	25,0131
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0,97511	0,96766	0,96572	0,97740
$\varepsilon_{\text{ci}} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	51,17	51,16	51,16	51,17
$\varepsilon_{\text{cf}} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	53,03	53,01	53,00	53,04
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	1,1	0,6	-0,3	-1,0
$-\Delta U(\text{PBI}) / \text{J}$	24574,88	24385,12	24332,57	24624,01
$\Delta U(\text{HNO}_3) / \text{J}$	1,91	0,72	0,96	2,51
$\Delta U(\text{ign}) / \text{J}$	0,62	1,02	0,79	0,79
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	36,34	36,24	36,21	36,35
$\Delta U(\text{algodão}) / \text{J}$	55,05	48,72	42,06	40,44
$-\Delta_c u^0(\text{composto}) / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	35191,48	35203,87	35184,32	35182,87
$\langle \Delta_c u^0(\text{composto}) \rangle = (-35190,6 \pm 4,8) \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$				

Tabela 3.5 - Energia mássica de combustão padrão,  $\Delta_c u^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ , energia de combustão molar padrão,  $\Delta_c U_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , entalpia de combustão molar padrão,  $\Delta_c H_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , e entalpia de formação molar padrão,  $\Delta_f H_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , para os compostos estudados, à temperatura de 298,15 K.

Composto	$\Delta_c u^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta_c U_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_c H_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
10-metilfenotiazina	$-34905,9 \pm 5,7$	$-7445,4 \pm 2,7$	$-7454,7 \pm 2,7$	$165,0 \pm 3,3$
2-metoxifenotiazina	$-31773,4 \pm 5,8$	$-7285,6 \pm 2,9$	$-7293,6 \pm 2,9$	$3,9 \pm 3,4$
2-metilfenotiazina	$-32724,0 \pm 2,1$	$-8029,3 \pm 1,6$	$-8042,3 \pm 1,6$	$150,6 \pm 5,3$

## Bibliografia

- [1] – Cox J. D., Pilcher G., *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- [2] – Popoff M. M., Schirokich P. K., *Z. Phys. Chem.* 167 (1933) 183 (citado em Minas da Piedade M. E., em *Energetics of Stable Molecules and Reactive Intermediates*, Capítulo 2, Minas da Piedade M. E. editor; NATO Science Séries, Portugal, 1998).
- [3] – Coops J., Jessup R.S., van Nes K., em *Experimental Thermochemistry*, Vol. I, Capítulo 3, Rossini F. D. editor; Interscience, New York, 1956.
- [4] – Sunner S., em *Experimental Chemical Thermodynamics*, Vol. I, Capítulo 2, em Sunner, S., Mansson, M. editors, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [5] – Vale M. L. C., Seminário em Termoquímica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 1989.
- [6] – Ribeiro da Silva M. A. V., Ferrão M. L. C. H, Jiye F., *J. Chem. Thermodyn.* 26 (1994) 839.
- [7] – Ferreira A. I. M. C. L., Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 2005.
- [8] – Santos L. M. N. B. F., Silva M. T., Schröder B., Gomes L., *J. Therm. Anal. Calorim.* 89 (2007) 175.
- [9] – Santos L. M. N. B. F., Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 1995.
- [10] – Vogel A. I., *Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans, London, 1978.
- [11] – The NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11 (1982) Suplemento 2.
- [12] – CODATA, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 903.
- [13] – L. M. P. F. Amaral, comunicação pessoal (Março de 2011).



# Capítulo 4

## DETERMINAÇÃO DE ENTALPIAS DE TRANSIÇÃO DE FASE

### 4. Determinação de entalpias de transição de fase

---

4.1. Princípios gerais

4.2. Equipamento

4.3. Procedimento

4.4. Tratamento de resultados

4.5. Resultados experimentais

Bibliografia





## 4.1. Princípios gerais

Algumas das propriedades de uma substância dependem do estado físico em que se encontra. Dependendo das condições de pressão e temperatura, uma grande parte das substâncias pode existir em qualquer um dos estados físicos da matéria – sólido, líquido e gasoso.

A presença ou ausência de forças atrativas entre as moléculas, influenciadas pela distância entre elas, é um fator determinante na caracterização do estado físico de uma substância.

Os equilíbrios referentes às transições de fase entre os estados cristalino e líquido (fusão/solidificação), os estados líquido e gasoso (vaporização/condensação) e os estados sólido e gasoso (sublimação/condensação), em determinadas condições de pressão e temperatura, podem ser traduzidos, respetivamente, pelas equações (4.1), (4.2) e (4.3), sendo os processos de fusão, vaporização e sublimação transformações endotérmicas. É possível determinar a entalpia de fusão,  $\Delta_{cr}^l H$ , a entalpia de vaporização,  $\Delta_{cr}^g H$ , e a entalpia de sublimação,  $\Delta_{cr}^g H$ , com base no conhecimentos da quantidade de calor absorvida em cada uma das correspondentes transformações.



Em Termoquímica, é importante o conhecimento das entalpias de sublimação e vaporização para caracterizar estados condensados, pois estas permitem conhecer propriedades termodinâmicas que nos possibilitam interpretar as forças intermoleculares existentes nos diferentes estados condensados.

Como já foi referido, o estudo das relações entre energética, estrutura e reatividade é realizado em fase gasosa, daí a necessidade do conhecimento dos valores de entalpias de formação em fase gasosa. No entanto, nem sempre é viável determinar experimental e diretamente estes parâmetros. Alternativamente, podemos conjugar os valores de entalpia de formação no estado condensado com a correspondente entalpia de transição entre as fases condensada e gasosa, obtidos experimentalmente.

Atendendo a esta limitação, para um composto orgânico, é determinado o valor da respetiva entalpia de formação em fase condensada,  $\Delta_f H_m^0(\text{cr,l})$ , para avaliar o efeito das forças intermoleculares e intramoleculares; complementarmente recorreremos à determinação da entalpia de transição de fase,  $\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^0$ , para avaliar o efeito energético das interações intermoleculares. A partir do conhecimento destes dois parâmetros experimentais, e atendendo à *Lei de Hess*, é possível calcular a entalpia de formação do mesmo composto no estado gasoso,  $\Delta_f H_m^0(\text{g})$ , como mostram as equações (1.1) e (1.2) anteriormente descritas.

O conhecimento destas propriedades termodinâmicas, e em particular da dependência de pressões de vapor com a temperatura, também é de grande importância noutras áreas, nomeadamente, a nível ambiental<sup>[1]</sup>.

#### 4.1.1. Métodos de determinação de entalpias de transição de fase

Os métodos experimentais de determinação de entalpias de sublimação e vaporização podem agrupar-se em: métodos diretos e indiretos<sup>[2]</sup>. Num método direto é determinada a quantidade de calor absorvida pela substância, sólida ou líquida, durante a volatilização isotérmica. Num método indireto é medida a pressão de vapor da substância, a diversas temperaturas, ou uma propriedade relacionada com essa pressão de vapor.

Neste trabalho foram utilizados os dois métodos experimentais: a microcalorimetria Calvet (método direto) e o método de efusão de Knudsen (método indireto) na determinação de entalpias de sublimação.

##### 4.1.1.1. Microcalorimetria Calvet

*Calvet*, em 1948, desenvolveu um calorímetro de células gémeas, que é a base da microcalorimetria Calvet nos dias de hoje<sup>[3,4]</sup>. No entanto, a sua descoberta sofreu alterações e adaptações ao longo dos anos, a fim de melhorar a precisão e a exatidão dos resultados experimentais.

Este equipamento foi denominado de microcalorímetro devido ao facto deste aparelho permitir o estudo de um grande número de fenómenos lentos e a medição de efeitos caloríficos pequenos, associados a processos de adsorção, dissolução,

mudanças de fase, processos biológicos, entre outros<sup>[3]</sup>. Com este calorímetro é possível realizar um estudo termocinético de um fenómeno, a partir da medição do fluxo de calor com o tempo, por meio da relação (4.4), onde  $q$  representa o calor e  $t$  o tempo. Esta relação permite obter um termograma, cuja integração conduz à quantidade total de calor inerente a uma dada transformação, possibilitando obter uma variação de energia ou uma variação do conteúdo energético do sistema<sup>[3]</sup>.

$$\frac{dq}{dt} = f(t) \quad (4.4)$$

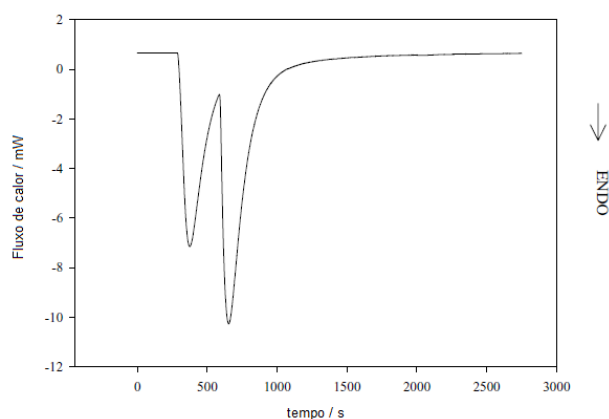


Figura 4.1 - Curva típica obtida num processo de transição de fase endotérmico (adaptado de <sup>[2]</sup>).

A constituição do calorímetro baseia-se principalmente em duas células idênticas, colocadas simetricamente em duas cavidades existentes num bloco metálico com elevada capacidade calorífica, controlado para se manter com grande precisão, a uma dada temperatura seleccionada  $T$ .

As paredes externas da célula constituem a vizinhança interna (temperatura variável) dos elementos calorimétricos, enquanto as paredes internas do bloco metálico constituem a vizinhança externa (temperatura constante e uniforme) dos mesmos. Entre a célula e o bloco metálico existem duas termopilhas constituídas por um elevado número de termopares idênticos, colocados sob uma distribuição regular, cobrindo completamente a parede da célula, de modo a proporcionar uma elevada sensibilidade e condutividade térmica. Uma das termopilhas vai permitir detetar qualquer diferença de temperatura entre as duas vizinhanças; a outra termopilha é utilizada para compensar, por *efeito de Peltier* (processos exotérmicos) ou de *Joule* (processos endotérmicos), as variações de energia na célula, de modo a que a temperatura seja sempre constante<sup>[3,4]</sup>.

Neste trabalho, para determinar as entalpias de sublimação da maior parte dos compostos em estudo, foi utilizada a técnica de microcalorimetria Calvet. Neste laboratório, o uso desta técnica foi iniciada por Ribeiro da Silva e seus colaboradores, com resultados bastante satisfatórios<sup>[5]</sup>, tendo o equipamento usado neste trabalho sido instalado e posto em funcionamento por Santos e colaboradores<sup>[6]</sup>.

Para cada ensaio são utilizados dois tubos capilares de massas muito próximas, com uma diferença máxima de 10 µg. A amostra é colocada no capilar denominado capilar da amostra enquanto o outro, vazio e de massa superior, é designado capilar de referência. Os capilares são lançados simultaneamente, à temperatura ambiente, nas respectivas células calorimétricas, colocadas na zona quente do calorímetro que se encontra à temperatura selecionada  $T$ . O fenómeno térmico irá ocorrer apenas na célula onde se lançou o capilar da amostra, a célula de referência apenas vai permitir compensar os efeitos irregulares de calor<sup>[2]</sup>.

Na zona quente do calorímetro, após os dois tubos capilares atingirem a termoestabilidade, a amostra é removida dessa zona do calorímetro, por vácuo. No decorrer deste processo, o fluxo de calor que ocorre nas duas células é registado ao longo do tempo, dando origem a um termograma. Por integração desse termograma obtém-se, então, a quantidade total de calor inerente à transformação em que há sublimação,  $\Delta H_{observ}$ .

A partir da variação entálpica total,  $\Delta_{cr,298,15K}^{g,T} H_m^0$ , medida no processo de transição de fase, é possível determinar a respetiva entalpia de transição de fase à temperatura de 298,15 K,  $\Delta_{cr}^g H_m^0(298,15 K)$ , considerando uma correção para as capacidades caloríficas de fase gasosa.

#### 4.1.1.1.1. Ensaio de branco

Para cada ensaio é utilizado um par de tubos capilares com massas tão próximas quanto possível. Existem diferenças de massa entre os capilares e diferentes sensibilidades devido a perturbações térmicas, daí a necessidade de proceder a correções de branco para ter em conta o efeito energético da queda dos capilares em cada ensaio experimental. A expressão de cálculo da correção entálpica dos brancos,  $\Delta H_{corr}(\text{brancos})/\text{mJ}$ , traduzida em (4.5), foi obtida por outros investigadores<sup>[6]</sup>, utilizando tubos capilares com massas compreendidas entre 20 e 30 mg.

$$\Delta H_{\text{corr}} (\text{brancos}) = a + (b m_{\text{cap\_am}} + c m_{\text{cap\_ref}} + d)(T - T_{\text{amb}}) \quad (4.5)$$

onde

$$a = - 20,3902$$

$$b = - 0,88204$$

$$c = 0,816818$$

$$d = 1,814894$$

$m_{\text{cap\_am}}$  – massa do capilar da amostra (mg)

$m_{\text{cap\_ref}}$  – massa do capilar de referência (mg)

$T$  – temperatura selecionada para a zona quente do calorímetro (K)

$T_{\text{amb}}$  – temperatura ambiente (K)

#### 4.1.1.1.2. Calibração

O calorímetro é calibrado à temperatura a que é realizado o estudo, utilizando substâncias padrão, e condições o mais idênticas possível das utilizadas no estudo do composto em causa.

Para a determinação da constante de calibração,  $K$ , a escolha da substância padrão deve atender ao intervalo de temperaturas para o qual esse calibrante é adequado (tabela 4.1). Neste trabalho utilizaram-se as substâncias naftaleno e antraceno.

O método de cálculo da constante de calibração é apresentado em (4.4.1.1.). Esse valor é posteriormente utilizado no cálculo de entalpias de sublimação.

Tabela 4.1 - Substâncias padrão para a medição de entalpias de sublimação.

Fórmula molecular	Composto	Temperatura de fusão / K	Intervalo de temperaturas / K	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{q}} H_{\text{m}} (298,15\text{K}) / \text{kJ.mol}^{-1}$	Classificação
$\text{C}_{10}\text{H}_8$	naftaleno	353,35 <sup>[7]</sup>	250 - 353	72,6 ± 0,6 <sup>[7]</sup>	Primária
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	antraceno	490,0±3,0 <sup>[8]</sup>	338 - 360	100,4 ± 0,4 <sup>[7]</sup>	Primária

#### 4.1.1.2. Efusão de Knudsen

O método de efusão de Knudsen foi introduzido em 1909 por *M. Knudsen*<sup>[9-11]</sup>, e a partir daí tem sido utilizado na medição de pressões de vapor de compostos orgânicos, para pressões de vapor inferiores a 1 Pa<sup>[12]</sup>.

Numa experiência de efusão utilizando esta técnica, uma amostra sólida, está em equilíbrio com o seu vapor no interior de uma célula, em condições ideais e a uma temperatura conhecida e constante, comunicando com o sistema de vácuo através de um pequeno orifício existente na tampa. A velocidade com que as moléculas atravessam o orifício é igual à velocidade de colisão dessas moléculas com as paredes da célula e com a superfície da fase condensada. De acordo com estas condições, a pressão de saturação de vapor,  $p$ , da amostra, pode ser calculada a partir da quantidade de vapor que atravessa o orifício durante um intervalo de tempo conhecido, utilizando a seguinte equação:

$$p = \frac{m}{A_0 t} \left( \frac{2\pi RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

onde,

$m$  – massa de vapor que se efunde

$A_0$  – área do orifício de efusão

$t$  – tempo de efusão

$R$  – constante dos gases

$T$  – temperatura da célula de efusão

$M$  – massa molar do composto

Foram vários os contributos dos investigadores para a compreensão da influência do afastamento das condições ideais, em experiências de efusão utilizando células e amostras “reais”. A existência de um orifício nas células faz com que um processo ideal de equilíbrio se transforme num processo irreversível de transporte de massa, o que leva a fazer correções para nos aproximarmos o mais possível da realidade.

Com base nos estudos efetuados, considerando que, para um orifício de raio  $r$  e de espessura  $l$ , uma fração  $(1 - \omega_0)$  das moléculas que entram no orifício regressa à célula, a equação (4.6) pode ser corrigida com a introdução de um fator relativo à

probabilidade de transmissão das moléculas de vapor através do orifício, denominado de fator de Clausing,  $\omega_o$ , originando a equação (4.7).

$$p = \frac{m}{\omega_o A_o t} \left( \frac{2\pi RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

Este fator,  $\omega_o$ , pode ser calculado para  $(l/r) < 0,1$ , a partir da equação (4.8), deduzida por Dushman<sup>[13]</sup>.

$$\omega_o = \left[ 1 + \frac{3l}{8r} \right]^{-1} \quad (4.8)$$

Neste trabalho, de modo a evitar fontes de erros experimentais, a medição das pressões de vapor dos compostos estudados foi realizada a pressões compreendidas entre 0,1 e 1 Pa, utilizando orifícios das células de efusão de diâmetro compreendido entre 0,8 e 1,2 mm.

Numa típica experiência de efusão, a amostra cristalina em estudo é colocada na base da célula a uma temperatura  $T$ , conhecida e constante, e o vapor da amostra efunde-se através do pequeno orifício existente no topo da célula para um espaço de pressão muito baixa. A pressão do vapor que se encontra em equilíbrio com a amostra pode ser determinada a partir da quantidade de vapor que atravessa o orifício, num conhecido intervalo de tempo, utilizando a equação (4.7).

No tratamento dos resultados experimentais obtidos, se se considerar a equação de *Clausius-Clapeyron*, as correções para o estado padrão e a equação de *Kirchhoff*, podemos determinar a entalpia de sublimação molar padrão à temperatura de 298,15 K.

### 4.1.2. Correções para o estado padrão

A entalpia de sublimação padrão à temperatura de referência,  $T_R$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_R)$ , de um composto cristalino X, é definida como a variação da entalpia associada à sublimação de uma mole de X, descrita pelo processo isotérmico traduzido em (4.9) onde X (cr) e X (g) se encontram nos respetivos estados padrão. Estes definem-se para um sólido, como o estado referente à sua forma cristalina mais estável à pressão de  $10^5$  Pa, à temperatura de referência  $T_R$ .



É possível estabelecer uma relação entre a entalpia de transição de fase medida à pressão de saturação do vapor da substância sólida,  $p_v$ , à temperatura  $T_R$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(T_R)$ , e o correspondente valor padrão,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_R)$ , através do ciclo termodinâmico representado pela figura 4.2.

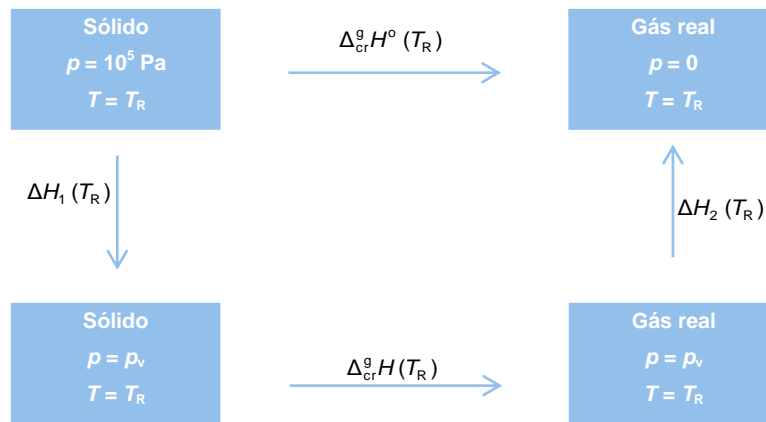


Figura 4.2 - Ciclo termodinâmico da relação entre entalpias de sublimação a diferentes pressões.

De acordo com a *Primeira Lei da Termodinâmica*, é possível obter a expressão de cálculo da entalpia de transição de fase padrão, à temperatura  $T_R$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^{\text{o}}(T_R)$ , a partir da entalpia de transição de fase medida à mesma temperatura e à pressão de vapor de saturação da substância,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H(T_R)$  :

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^{\text{o}}(T_R) = \Delta H_1(T_R) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H(T_R) + \Delta H_2(T_R) \quad (4.10)$$



As quantidades  $\Delta H_1(T_R)$  e  $\Delta H_2(T_R)$  podem ser estimadas a partir da integração da equação (4.11), tendo em conta os limites de integração de cada um dos termos traduzidos nas expressões (4.12) e (4.13).

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p + V_m \quad (4.11)$$

onde  $T = T_R$

$$\Delta H_1(T_R) = \int_{10^5}^{p_v} \left[ -T_R \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p + V_m \right] dp \quad (4.12)$$

$$\Delta H_2(T_R) = \int_{p_v}^0 \left[ -T_R \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p + V_m \right] dp \quad (4.13)$$

Nas expressões (4.12) e (4.13),  $V_m$  representa o volume molar na fase sólida e na fase gasosa, respetivamente.

Para a obtenção da expressão (4.12) consideramos que, para uma mole de um composto orgânico sólido, o valor do integrando é da ordem de, aproximadamente,  $10^{-4} \text{ m}^3$ , podendo ser considerado independente da pressão, resultando assim a expressão (4.14) [2].

$$\Delta H_1(T_R) = (10^{-4})(10^5 - p_v) \quad (4.14)$$

De modo idêntico, para obtenção da expressão (4.13), considera-se que para uma mole de composto orgânico gasoso, o valor do integrando é da ordem de, aproximadamente,  $10^{-3}$  e  $10^{-2} \text{ m}^3$ , podendo ser considerado independente da pressão, resultando assim a expressão (4.15) que apresenta um intervalo para o valor do termo  $\Delta H_2(T_R)$  [2].

$$(-10^{-3} p_v) < \Delta H_2(T_R) < (-10^{-2} p_v) \quad (4.15)$$

A contribuição dos termos  $\Delta H_1(T_R)$  e  $\Delta H_2(T_R)$  depende da grandeza do valor de  $p_v$ . Assim, o termo  $\Delta H_1(T_R)$  (expressão 4.14) terá um valor máximo na ordem dos 10 J, para  $p_v = 0$ . No entanto, para a maioria dos compostos orgânicos, a ordem de grandeza para  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H(T_R)$  é de  $10^5$  J, e a incerteza associada aos erros experimentais

situa-se entre  $10^1$  J e  $10^3$  J, o que torna a contribuição do termo  $\Delta H_1(T_R)$  desprezável. A contribuição do termo  $\Delta H_2(T_R)$ , para substâncias com  $p_v < 10^4$  Pa é desprezável, embora para substâncias com  $10^4 < p_v < 10^5$  Pa, a grandeza de  $\Delta H_2(T_R)$  esteja compreendida entre -100 e -10 J.

Atendendo ao facto de que a maioria dos compostos orgânicos tem pressões de vapor inferiores a  $10^4$  Pa, à temperatura de 298,15 K, os termos  $\Delta H_1(T_R)$  e  $\Delta H_2(T_R)$  podem ser desprezados, e sem a introdução de erros significativos podemos reescrever a equação (4.10) dando origem à relação (4.16).

$$\Delta_{cr}^g H^o(T_R) \approx \Delta_{cr}^g H(T_R) \quad (4.16)$$

#### 4.1.2.1. Variação da entalpia de sublimação com a temperatura

Normalmente as entalpias de sublimação são medidas a uma temperatura superior à temperatura de referência,  $T_R = 298,15$  K, de acordo com a volatilidade da substância em estudo, tornando o efeito da temperatura num parâmetro de elevada importância.

Por meio do ciclo termodinâmico apresentado na figura 4.3 podemos relacionar a entalpia de sublimação padrão à temperatura de 298,15 K e a entalpia de sublimação molar padrão, determinada experimentalmente, à temperatura média de trabalho,  $T_m$ .

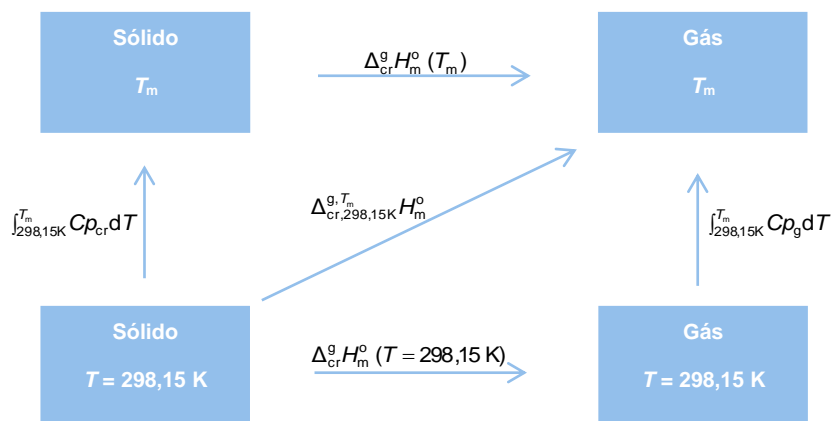


Figura 4.3 - Ciclo termodinâmico da dependência das entalpias de sublimação com a temperatura.

De acordo com o ciclo termodinâmico, obtém-se a equação (4.17), geralmente referida como *equação de Kirchhoff*. Esta permite o cálculo da entalpia de sublimação à temperatura de 298,15 K, aquando do conhecimento da entalpia de sublimação à temperatura média de trabalho,  $T_m$ , e das capacidades caloríficas padrão, das fases sólida e gasosa,  $C_{p,cr}^o$  e  $C_{p,g}^o$ , respetivamente.

$$\Delta_{cr}^g H_m^o (298,15 \text{ K}) = \Delta_{cr}^g H_m^o (T_m) + \int_{298,15\text{K}}^{T_m} (C_{p,cr}^o - C_{p,g}^o) dT \quad (4.17)$$

Considerando que as capacidades caloríficas padrão são independentes da temperatura, no intervalo de temperaturas em estudo, podemos integrar a expressão anterior, obtendo a expressão (4.18) para o cálculo da entalpia de sublimação molar padrão.

$$\Delta_{cr}^g H_m^o (298,15 \text{ K}) = \Delta_{cr}^g H_m^o (T_m) + [C_{p,cr}^o - C_{p,g}^o] [T_m - 298,15] \quad (4.18)$$

No entanto, a falta de valores disponíveis para as capacidades caloríficas causa uma grande dificuldade ao uso da expressão (4.18). De modo a eliminar essa barreira, podemos estimar as capacidades caloríficas para sólidos pelo método de grupos<sup>[14,1]</sup> e as capacidades caloríficas para gases por um método de grupos aditivo ou calcular por meio da mecânica estatística<sup>[15,16]</sup>.

Quando um composto sólido se encontra à temperatura de 298,15 K e o processo de sublimação a ele associado se dá à temperatura  $T_m$ , as entalpias de sublimação a 298,15 K podem ser calculadas a partir da variação de entalpia total medida para o processo, com base na equação (4.19). Esta equação é deduzida por meio do ciclo termodinâmico anteriormente apresentado e o termo  $[H_{T_m}^o - H_{298,15\text{K}}^o]$  representa a correção entálpica em fase gasosa.

$$\Delta_{cr}^g H_m^o (298,15 \text{ K}) = \Delta_{cr,298,15\text{K}}^{g,T_m} H_m^o + [H_{T_m}^o - H_{298,15\text{K}}^o] (g) \quad (4.19)$$

## 4.2. Equipamento

### 4.2.1. Microcalorímetro Calvet

Neste trabalho o microcalorímetro utilizado foi instalado e testado neste laboratório<sup>[5]</sup>. Em termos de exatidão e precisão, o seu funcionamento foi confirmado pela medição de entalpias de sublimação, a diferentes temperaturas dos compostos: ferroceno, ácido benzoico e antraceno<sup>[6]</sup>.

Na figura 4.4 encontra-se esquematizado o sistema calorimétrico, que pode ser considerado como constituído por quatro partes para uma mais fácil descrição do mesmo:

- bloco calorimétrico;
- células calorimétricas;
- controlo e medição de temperatura;
- sistema de vácuo.

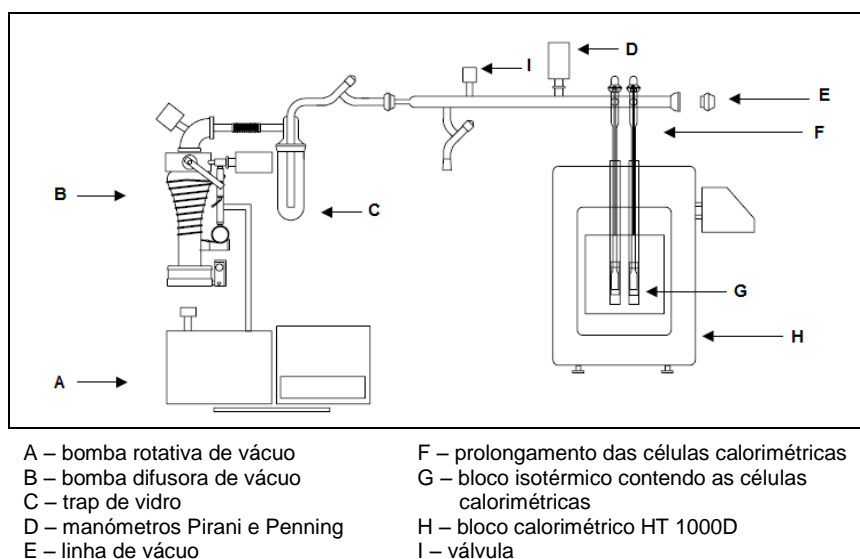


Figura 4.4 - Representação esquemática do sistema de microcalorimetria Calvet<sup>[6]</sup>.

#### 4.2.1.1. Bloco calorimétrico

O bloco calorimétrico do microcalorímetro Calvet, com uma sensibilidade de  $3 \mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$ , foi adquirido comercialmente à Setaram (modelo HT1000D). O bloco isotérmico (G), de elevada capacidade calorífica, é controlado isotermicamente para uma dada temperatura selecionada, onde se incorpora duas cavidades no centro do bloco para suporte das células calorimétricas (F). Em cada cavidade, entre a célula e o bloco isotérmico, existem 496 termopares (Pt-Pt/Rh) agrupados em 16 camadas, colocados segundo uma distribuição regular, de modo a rodear na totalidade a célula calorimétrica.

#### 4.2.1.2. Células calorimétricas

As duas células calorimétricas são idênticas e o respetivo esquema está apresentado na figura 4.5. As células são de vidro pirex, apresentam forma cilíndrica, com um diâmetro de 12 mm e um comprimento de 50 mm. Estão incorporadas num cilindro de *kanthal* (B) que estabelece contacto térmico com a zona quente do calorímetro. De modo a fazer a ligação à linha de vácuo (D), estas possuem um prolongamento até ao exterior do bloco calorimétrico (C), também de vidro pirex.

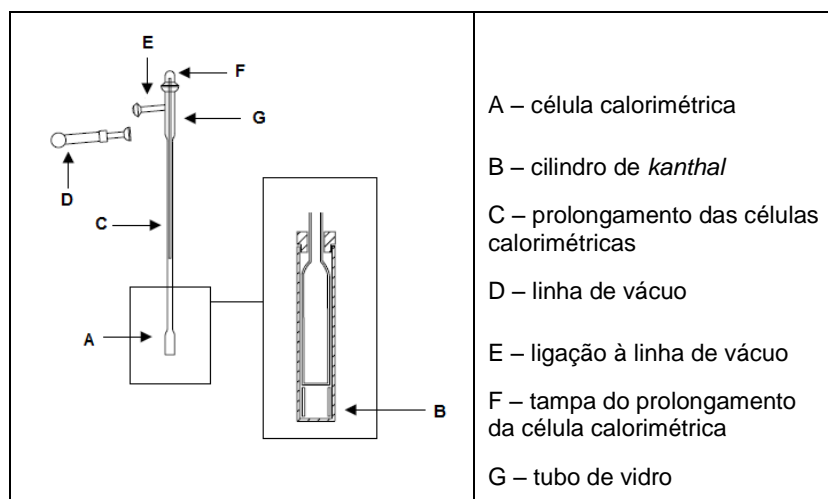


Figura 4.5 - Representação esquemática de uma das células do microcalorímetro Calvet com ampliação da mesma (adaptado de <sup>[6]</sup>).

No prolongamento da célula foi introduzido um tubo de vidro (G), com ambas as extremidades abertas, facilmente removível, a fim de limpar resíduos de composto que tenham cristalizado nas paredes das células calorimétricas aquando do estudo de compostos menos voláteis.

#### 4.2.1.3. Controlo e medição da temperatura

O sistema de controlo G11 é responsável pelo controlo e medição da temperatura, assim como tem a função de ampliar e digitalizar o sinal que provém dos termopares. O sinal obtido à saída do calorímetro, resultante do fluxo de calor,  $\phi$ , proveniente das células calorimétricas, é uma diferença de potencial ( $\mu\text{V}$ ) que é convertida em unidades de potência pela expressão (4.20).

$$\phi(\text{mW}) = \frac{\phi(\mu\text{V})}{S} \quad (4.20)$$

onde  $S$  representa o coeficiente de sensibilidade obtido por calibração do calorímetro, a várias temperaturas.

#### 4.2.1.4. Sistema de vácuo

O sistema de vácuo engloba duas bombas, a bomba rotativa (*Edwards*, modelo RV5) e a bomba difusora (*Edwards*, modelo *Diffstak 63*) (figura 4.4). A bomba rotativa faz um pré-vácuo do sistema, seguindo-se um vácuo mais eficaz através da bomba difusora. Ao sistema, estão adaptados dois manómetros, o manómetro *Pirani* (*Edwards*, modelo APG-M) utilizado na medição do vácuo durante o pré-vácuo e o manómetro *Penning* (*Edwards*, modelo AIM-S) utilizado na medição do vácuo do sistema durante o processo de transição de fase. Entre a linha de vácuo e o sistema de bombas de vácuo é colocada uma trap de vidro (C), que é refrigerada com azoto líquido, de modo a condensar os vapores de compostos que provêm da célula contendo a amostra, evitando que estes passem para o sistema de bombas.

## 4.2.2. Método de Efusão de Knudsen

Neste trabalho, o sistema de efusão de Knudsen utilizado foi desenhado, construído e testado neste laboratório, tendo o seu bom funcionamento sido avaliado, em termos de exatidão e precisão, efetuando medições de pressões de vapor, entre 0,1 e 1 Pa, para intervalos de temperatura de 20 K, dos compostos: ácido benzoico, fenantreno, antraceno, benzatreno e 1,3,5-trifenilbenzeno<sup>[12]</sup>.

Neste sistema é possível operar com nove células de efusão, em simultâneo, distribuídas em grupos de três células com orifícios de diferentes áreas, onde cada grupo é mantido a uma dada temperatura controlada. Assim, num ensaio experimental, podem ser determinadas as pressões de vapor da substância para três diferentes temperaturas.

O sistema de efusão de Knudsen utilizado encontra-se esquematizado na figura 4.6, seguindo-se a respetiva legenda.

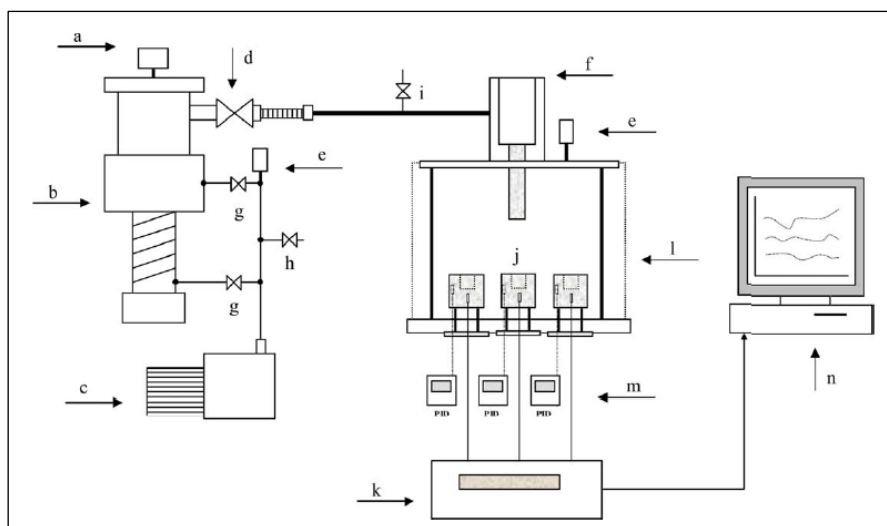


Figura 4.6 - Representação esquemática do sistema de efusão de Knudsen<sup>[12]</sup>.

- a – manómetro *Edwards Active Inverted Magnetron AIM-S*
- b – bomba difusora de óleo *Edwards Cryo-Cooled Diffstak CR160*
- c – bomba rotativa *Edwards RV12*
- d – válvula de diafragma *Edwards IPV40 MKS*
- e – manómetro *Edwards Active Pirani APG-M*
- f – “cold-finger” para o azoto líquido
- g – válvulas *Speedivalves Edwards SP25K*
- h – válvula de admissão de ar *AV10K*
- i – válvula de teflon para admissão de ar *J. Young ALS1*

j – blocos de alumínio (fornos)

k – sistema de aquisição de dados *Agilent 34970A*

l – câmara de sublimação

m – controladores de temperatura *PID Omron E5CN*

n – computador com o programa de aquisição de dados

Em seguida será descrito o sistema de efusão que, para melhor compreensão, será dividido em quatro partes:

- células de fusão;
- câmara de sublimação e linha de vidro;
- controlo e medição da temperatura;
- sistema de vácuo.

#### 4.2.2.1. Células de efusão

As células de efusão são cilíndricas e construídas em alumínio maciço. A tampa tem um orifício central com um diâmetro de 10 mm e enrosca na parte superior da célula. Também na tampa é colocada uma lâmina de platina, de 21 mm de diâmetro e de 0,0125 mm de espessura, com um orifício de efusão no centro. Na tabela 4.2, apresentam-se os valores dos diâmetros, das áreas dos orifícios das células de efusão e os fatores de *Clausing*, utilizados neste trabalho.

Tabela 4.2 - Valores do diâmetro, da área e do fator de *Clausing* de cada uma das células de efusão.

Orifícios	Célula	Diâmetro / mm	$A_0 / \text{mm}^2$	$\omega_0$
pequenos	A1	0,7998	0,5024	0,9884
	A2	0,8050	0,5090	0,9885
	A3	0,8100	0,5230	0,9880
médios	B1	0,9924	0,7735	0,9906
	B2	0,9986	0,7832	0,9907
	B3	1,0040	0,7917	0,9907
grandes	C1	1,1830	1,0992	0,9922
	C2	1,1970	1,1253	0,9922
	C3	1,2000	1,1310	0,9922



O interior das células internas têm um diâmetro de 20 mm e uma altura de 23 mm, enquanto o seu exterior têm dimensões semelhantes às dimensões das cavidades dos fornos, diâmetro de 23 mm e altura de 27 mm, como mostra a figura 4.7.

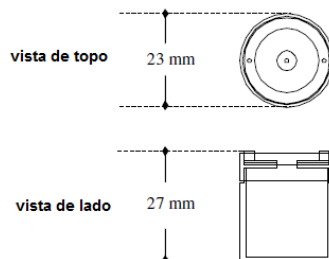


Figura 4.7 - Esquema da célula de efusão vista de topo e de lado<sup>[12]</sup>.

#### 4.2.2.2. Câmara de sublimação e linha de vidro

Os três blocos de alumínio ou fornos, onde são colocadas as nove células de efusão, estão incluídos no sistema de termostatização que se encontram dentro da câmara de sublimação, apoiados numa plataforma deslizante de alumínio (figura 4.8).

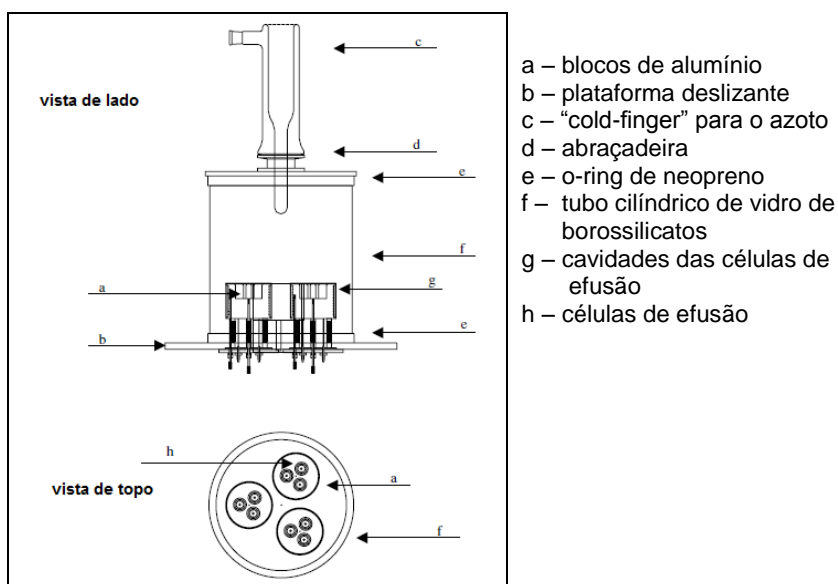


Figura 4.8 - Representação esquemática da câmara de sublimação, vista de topo e de lado<sup>[12]</sup>.

A câmara de sublimação é constituída por um tubo cilíndrico de vidro de borossilicatos, uma tampa de alumínio no topo e está apoiada sobre uma plataforma deslizante de alumínio, facilitando assim a montagem e desmontagem do sistema.

De modo a evitar a contaminação das bombas pelos compostos, a ligação de vidro entre o sistema de vácuo e a câmara de sublimação, é feita por um “cold-finger”, onde se coloca o azoto líquido. Um *o-ring* de neopreno assegura o isolamento nas junções alumínio-vidro.

#### 4.2.2.3. Controlo e medição da temperatura

Os blocos de alumínio podem ser aquecidos até à temperatura pretendida, por duas resistências elétricas da *Ari*, modelo *Aerorod* BXX, de 115  $\Omega$ , ligadas em paralelo a uma tensão de alimentação.

A temperatura de cada forno é mantida por um controlador *PID Omron* E5CN, ao qual se encontra ligado um termómetro de platina Pt-100, colocado junto do elemento de aquecimento (a, figura 4.9).

A medição de temperatura das três células de efusão, existentes em cada bloco, é feita com um termómetro de platina Pt-100, colocado no centro, junto das cavidades que contêm as células (b, figura 4.9). Este termómetro está ligado a um sistema de aquisição de dados, que por sua vez está ligado a um computador que faz um registo contínuo de temperaturas.

Cada bloco está assente em três pilares de cerâmica (g, figura 4.9), de modo a minimizar a condução de calor dos blocos para a base da câmara de sublimação, evitando oscilações na termostabilidade das células.

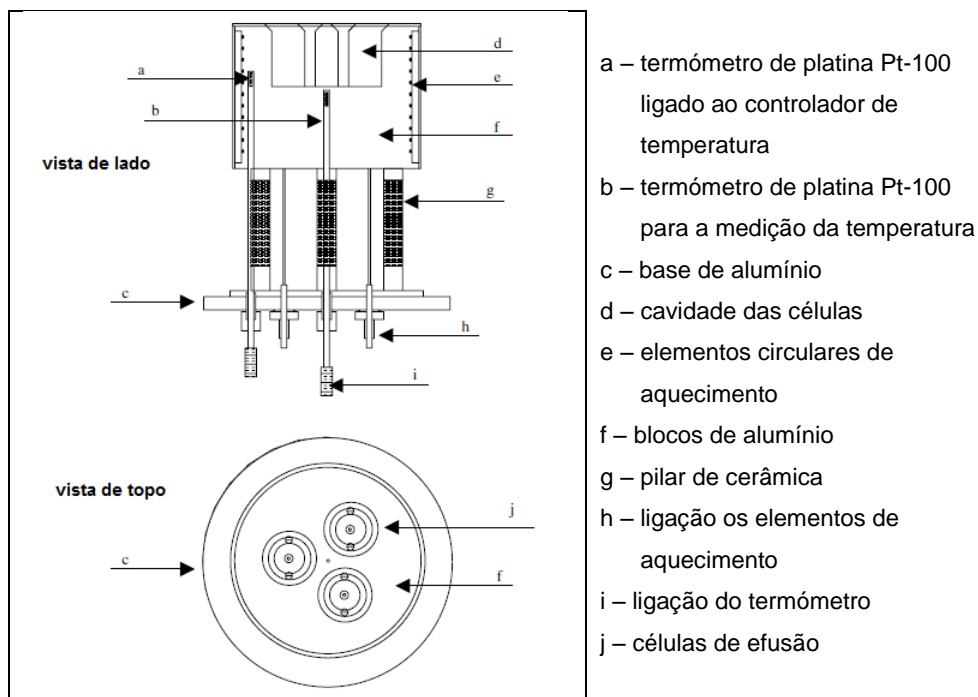


Figura 4.9 - Representação esquemática dos blocos de alumínio, vista de topo e de lado<sup>[12]</sup>.

#### 4.2.2.4. Sistema de vácuo

O sistema de vácuo abrange, essencialmente, duas bombas de vácuo, a bomba rotativa e a bomba difusora.

A bomba rotativa, modelo *Edwards RV12*, assegura o pré-vácuo do sistema e serve de suporte à bomba difusora, *Edwards Cryo-Cooled Diffstak CR160*, que faz um vácuo mais eficaz. Esta última está ligada a uma *trap* para azoto líquido. São utilizados dois manómetros de modo a controlar a pressão de todo o sistema. O manómetro *Edwards Active Pirani APG-M* mede o pré-vácuo e o manómetro *Edwards Active Inverted Magnetron AIM-S* é responsável pela medição do vácuo mais fino. Com este sistema de vácuo é possível alcançar pressões até  $5 \times 10^{-5}$  Pa.

## 4.3. Procedimento

### 4.3.1. Microcalorimetria Calvet

Seguidamente são descritos os procedimentos necessários à realização de um ensaio experimental:

- preparação e seleção dos tubos capilares;
- operações preliminares e processo de sublimação.

#### 4.3.1.1. Preparação e seleção dos tubos capilares

A partir de tubos capilares com comprimento superior a 5 cm, são preparados vários tubos capilares de dimensões inferiores, cortando-os e fechando uma das extremidades. Numa microbalança (*Microbalance Mettler-Toledo UMT2*) com uma resolução de  $\pm 0,1 \mu\text{g}$ , pesam-se os tubos capilares preparados, selecionando os que têm massas compreendidas entre 20 e 30 mg. Em cada conjunto de tubos capilares (amostra e referência), as massas ( $m_{\text{cap\_am}}$  e  $m_{\text{cap\_ref}}$ ), não devem diferir mais do que 0,1 mg.

#### 4.3.1.2. Operações preliminares e processo de sublimação

Para a correta execução experimental é necessário seguir alguns procedimentos sequenciais:

- ligar o sistema de bombas de vácuo;
- colocar a *trap* de vidro num *dewar* com azoto líquido;
- determinar com rigor as massas dos tubos capilares escolhidos;
- colocar a amostra do composto em estudo no capilar da amostra;
- pesar o conjunto capilar mais amostra.

Após estes procedimentos podemos iniciar a aquisição de dados para que surja a linha de base do termograma. Seguidamente, os tubos são lançados em simultâneo nas respetivas células calorimétricas, procedendo-se logo ao isolamento das mesmas com o exterior, por meio da linha de vácuo. A pressão é verificada nos dois

manómetros do sistema. No final do ensaio, termina-se a aquisição dos dados, fecha-se a válvula que se encontra a meio da linha de vácuo e retiram-se as ligações de vidro entre o sistema calorimétrico e a linha de vácuo.

Os dados retirados no final da experiência são a massa da amostra, a quantidade total de calor envolvido no processo e a temperatura da experiência.

### **4.3.2. Método de efusão de Knudsen**

Em seguida são descritos os procedimentos essenciais à determinação de pressões de vapor de um dado composto:

- preparação das células de efusão;
- operações preliminares e processo de sublimação;

#### **4.3.2.1. Preparação das células de efusão**

É necessário pulverizar o composto antes de este ser introduzido nas células. São colocadas quantidades diferentes de composto nas células de efusão, aproximadamente 200, 250 e 350 mg para as células de orifícios pequenos, médios e grandes, respetivamente. Com o auxílio de um pistão, o composto é prensado no fundo da célula, de modo a obter uma superfície uniforme. As células contendo a amostra são pesadas numa balança analítica (*Mettler* AE163, precisão  $\pm 10^{-5}$  g).

#### **4.3.2.2. Operações preliminares e processo de sublimação**

É necessário seguir este conjunto de procedimentos pela seguinte ordem:

- programar a temperatura pretendida de cada bloco calorimétrico;
- ligar o sistema de bombas de vácuo;
- lubrificar o fundo das células de efusão com uma camada fina de Apiezon L e colocá-las na respetiva cavidade do bloco calorimétrico;
- colocar a tampa de alumínio e ajustar ao tubo cilíndrico de vidro;
- ligar o sistema de aquisição de dados no computador de modo a controlar a temperatura dos fornos;

- quando as células se encontrarem à temperatura desejada, coloca-se o “cold-finger”, e quando se verifica a estabilização térmica das células é possível estabelecer o contato entre a câmara de sublimação e a linha de vácuo, usando a válvula de diafragma, de modo a proceder ao pré-vácuo;
- de seguida, a válvula de diafragma é fechada e é necessário que as temperaturas das células voltem a estabilizar.

Para iniciar o processo de sublimação, é feito, novamente, o pré-vácuo e quando a pressão for menor que 10 Pa é colocado azoto líquido no “cold-finger”. O início da contagem do tempo de efusão dá-se quando se inicia o vazio com a bomba difusora.

Após terminar o tempo de efusão estabelecido, a válvula de diafragma é fechada e é admitida a entrada de ar na câmara de sublimação com o auxílio da válvula de teflon. O registo de tempo e de temperaturas termina assim que se admite ar no sistema.

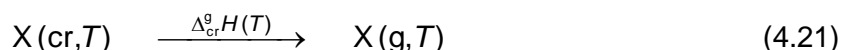
O sistema é desmontado e as células de efusão são limpas cuidadosamente, arrefecidas e pesadas usando a mesma balança analítica.

De cada ensaio podemos retirar os valores de massa de composto efundido em cada célula e a temperatura média registada para cada conjunto de células de efusão.

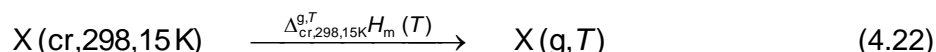
## 4.4. Tratamento de resultados

### 4.4.1. Microcalorimetria Calvet

O processo de sublimação que ocorre na célula da amostra, a uma dada temperatura  $T$ , é traduzido pela equação (4.21), onde  $\Delta_{cr}^g H(T)$  é a variação de entalpia correspondente.



No entanto a entalpia que é medida,  $\Delta_{cr, 298, 15K}^{g, T} H_m$ , corresponde ao processo traduzido por (4.22).



A energia envolvida no processo de sublimação é calculada a partir da integração do termograma obtido em cada ensaio, e para isso é utilizado um programa disponível no computador do laboratório.

#### 4.4.1.1. Calibração

A realização de um ensaio de calibração assemelha-se a um ensaio de um ensaio normal. Portanto, a partir do termograma é possível determinar a energia envolvida do fenómeno térmico,  $\Delta H_{\text{observ}}$ , de cada ensaio de calibração. Neste valor entálpico também são considerados a contribuição da diferença de massa dos tubos capilares e as diferentes sensibilidades das células de medição no que respeita a oscilações térmicas.

O termo da correção entálpica dos brancos,  $\Delta H_{\text{corr}}$  (brancos), determinado pela expressão (4.5), é, então, considerado no valor de entalpia de sublimação medido, obtendo-se o valor entálpico corrigido  $\Delta H_{\text{corrigido}}$ .

$$\Delta H_{\text{corrigido}} = \Delta H_{\text{observ}} + \Delta H_{\text{corr}}(\text{brancos}) \quad (4.23)$$

A entalpia de sublimação do calibrante, para uma dada temperatura de trabalho, é calculada recorrendo ao valor da entalpia de sublimação a 298,15 K e é dada pela expressão (4.24). O termo  $[H_T^0 - H_{298,15K}^0]$  (g) é obtido de acordo com os valores fornecidos por Stull e co-autores.

$$\Delta_{cr}^g H_m^0 (\text{calibrante}, T) = [H_T^0 - H_{298,15K}^0] (g) + \Delta_{cr}^g H_m^0 (298,15 K) \quad (4.24)$$

Assim, tendo em conta a temperatura de cada ensaio experimental,  $T$ , podemos calcular a constante de calibração para cada um dos ensaios, através da expressão (4.25), onde  $m_{am}$  é a massa de calibrante e  $M$  é a massa molar do calibrante. O seu valor médio,  $\bar{\kappa}$ , irá ser utilizado no cálculo das entalpias de sublimação dos compostos em estudo.

$$\kappa = \frac{\Delta_{cr}^g H_m^0 (\text{calibrante}, T) m_{am}}{\Delta H_{\text{corrigido}} M} \quad (4.25)$$

#### 4.4.1.2. Determinação das entalpias de sublimação molar padrão

O valor da entalpia de sublimação observada é calculado a partir da expressão (4.26).

$$\Delta_{cr,298,15K}^{g,T} H_m = \frac{\bar{\kappa} \Delta H_{\text{corrigido}} M}{m_{am}} \quad (4.26)$$

onde  $\bar{\kappa}$  é a constante de calibração,  $M$  é a massa molar do composto,  $\Delta H_{\text{corrigido}}$  é o valor entálpico corrigido e  $m_{am}$  é a massa da amostra do composto em estudo.

De acordo com as correções para o estado padrão (ver 4.1.2), obtém-se a entalpia de sublimação molar padrão, por meio da seguinte expressão:

$$\Delta_{cr,298,15K}^{g,T} H_m \approx \Delta_{cr,298,15K}^{g,T} H_m^0 \quad (4.27)$$



O cálculo da entalpia de sublimação molar padrão a 298,15 K, tendo em conta o ciclo termoquímico da figura 4.3, é expresso em (4.28).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} (298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr},298,15\text{K}}^{\text{g},T} H_{\text{m}}^{\circ} - [H_{\text{T}}^{\circ} - H_{298,15\text{K}}^{\circ}] (\text{g}) \quad (4.28)$$

onde  $[H_{\text{T}}^{\circ} - H_{298,15\text{K}}^{\circ}] (\text{g})$  representa o valor entálpico de correção relativo à diferença de capacidades caloríficas em fase gasosa, e pode ser estimado pelo método de grupos, de acordo com os valores disponibilizados por Stull e co-autores<sup>[17]</sup> ou estimados por via computacional, como foi o caso neste trabalho.

#### 4.4.2. Método de efusão de Knudsen

Os resultados obtidos nos ensaios experimentais permitem o cálculo da pressão de vapor do composto (em cada uma das células) à temperatura considerada. Para isso recorre-se à equação (4.7) e ao correspondente fator de *Clausing* apresentado na tabela 4.2.

Posteriormente, é feita a representação gráfica de  $\ln p$  em função de  $1/T$ , para cada conjunto de valores obtidos para as células de efusão de orifícios pequenos, médio e grandes, seguindo-se a representação gráfica do conjunto de todos os valores. A construção destes gráficos permite analisar os resultados obtidos para os orifícios de vários tamanhos, comparativamente com os resultados globais.

##### 4.4.2.1. Determinação das entalpias de sublimação molar padrão

Da regressão linear feita em cada um dos gráficos, obtemos os parâmetros  $a$  e  $b$  da equação de *Clausius-Clapeyron* (4.29),  $\ln p = a - b(1/T)$ .

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}}{RT} + \text{constante} \quad (4.29)$$

Assim,  $b = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(T_{\text{m}})/R$ , sendo o valor de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(T_{\text{m}})$  o produto do declive obtido na representação gráfica pela constante dos gases.

De acordo com as correções para o estado padrão, podemos determinar a entalpia de sublimação molar padrão à temperatura média, utilizando a expressão (4.16) deduzida em 4.1.2.,  $\Delta_{cr}^g H^o(T_R) \approx \Delta_{cr}^g H(T_R)$ .

A expressão (4.30), de seguida apresentada, é equivalente à equação integrada de *Kirchhoff* (4.18) e permite determinar a entalpia de sublimação molar padrão à temperatura de 298,15 K.

$$\Delta_{cr}^g H_m^o(298,15\text{ K}) = \Delta_{cr}^g H_m^o(T_m) + \Delta_{cr}^g C_{p,m}^o [T_m - 298,15] \quad (4.30)$$

O valor de diferença média de capacidades caloríficas foi de  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o = -(50 \pm 20) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o = -(35 \pm 20) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  para os compostos derivados da fenotiazina e do fluoreno, respetivamente.

#### 4.4.2.2. Determinação da entropia e da energia de Gibbs de sublimação molares padrão

A entropia de sublimação molar, à temperatura e à pressão média, pode ser determinada a partir da seguinte relação:

$$\Delta_{cr}^g S_m(T_m, p_m) = \frac{\Delta_{cr}^g H_m(T_m)}{T_m} \quad (4.31)$$

Num processo de sublimação de uma mole de um dado composto, que se passa de um estado A para um estado B, caracterizados respetivamente por  $p_m$  e  $T_m$  e  $p^o$  e  $T=298,15\text{ K}$ , podemos determinar a variação de entropia de sublimação entre esses dois estados, a partir da expressão (4.32).

$$\Delta_{cr}^g S_m^o(298,15\text{ K}) - \Delta_{cr}^g S^o(T_m, p_m) = \int_{T_m}^{298,15} \Delta_{cr}^g C_{p,m}^o \frac{dT}{T} - \int_{p_m}^{p^o} R \frac{dp}{p} \quad (4.32)$$

Se integrarmos a equação anterior podemos obter a expressão de cálculo da entropia de sublimação molar padrão (4.33), à temperatura de 298,15 K.

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S^{\circ}(T_{\text{m}}, p_{\text{m}}) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,\text{m}}^{\circ} \ln\left(\frac{298,15}{T_{\text{m}}}\right) + R\left(\frac{p_{\text{m}}}{p^{\circ}}\right) \quad (4.33)$$

A partir dos valores de entalpia de sublimação molar e de entropia de sublimação padrão é possível determinar a energia de Gibbs de sublimação molar padrão, à temperatura de 298,15 K, utilizando a expressão (4.34).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) - (298,15)\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) \quad (4.34)$$

## 4.5. Resultados experimentais

### 4.5.1. Microcalorimetria Calvet

Nas tabelas 4.3 a 4.6 são apresentados os resultados obtidos para a determinação de entalpias de sublimação, dos derivados da fenotiazina, por microcalorimetria Calvet.

O intervalo de incertezas associado a cada valor de entalpia de sublimação, é determinado pela relação (3.46), transcrita de seguida, onde  $n$  é o número de ensaios,  $\bar{X}$  é o valor médio e  $X_i$  é o valor individual.

$$\sigma = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)} \right]^{1/2}$$

Os intervalos de confiança associados aos valores de entalpias de transição de fase são, duas vezes o desvio padrão da média do conjunto de determinações e, além de incluírem as incertezas associadas à entalpia de sublimação do composto,  $\sigma_{\Delta_{cr}^g H^o(\text{composto})}$ , também incluem as incertezas associadas à calibração,  $\sigma_{\kappa}$ , e as incertezas associadas aos parâmetros termoquímicos auxiliares,  $\sigma_{[H_T^o - H_{298,15K}^o]}$ , como se verifica na expressão (4.35).

$$\sigma_{\text{total}} = \left[ \sigma_{\Delta_{cr}^g H^o(\text{composto})}^2 + \sigma_{\kappa}^2 + \sigma_{[H_T^o - H_{298,15K}^o]}^2 \right]^{1/2} \quad (4.35)$$

De seguida são apresentados os resultados obtidos no estudo da 10-metilfenotiazina e da 2-metoxifenotiazina, por microcalorimetria Calvet, a diferentes temperaturas, bem como nas respetivas calibrações.

Tabela 4.3 - Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro Calvet, com naftaleno à temperatura de 391-392 K, para a determinação da entalpia de sublimação da 10-metilfenotiazina.

Ensaio	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{cap\_am}} / \text{mg}$	21,605	20,504	20,868	24,109	25,118	23,370
$m_{\text{cap\_ref}} / \text{mg}$	21,612	20,528	20,907	24,186	25,216	23,372
$m_{\text{am}} / \text{mg}$	3,984	2,625	3,564	4,488	4,070	3,982
$T / \text{K}$	391,13	391,11	391,23	391,25	391,16	391,51
$T_{\text{amb}} / \text{K}$	293,1	293,4	293,1	293,4	293,1	291,6
$\Delta H_{\text{corr}}(\text{branco}) / \text{mJ}$	19,970	28,216	27,297	9,504	4,795	8,828
$\Delta H_{\text{observ}} / \text{J}$	2,732	1,748	2,404	3,003	2,720	2,600
$\Delta H_{\text{corrigido}} / \text{J}$	2,752	1,776	2,431	3,013	2,725	2,609
$[H_{\text{T}}^{\circ} - H_{298,15\text{K}}^{\circ}] / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	14,607	14,603	14,625	14,628	14,612	14,675
$\Delta_{\text{cr},298,15\text{K}}^{\text{g,T}} H_{\text{m}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	88,52	86,73	87,44	86,04	85,83	83,98
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{calibrante}, T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	87,21	87,20	87,22	87,23	87,21	87,27
$\kappa$	0,9852	1,0054	0,9976	1,0138	1,0161	1,0393
$\bar{\kappa} = 1,0096 \pm 0,0075$						

Tabela 4.4 - Resultados experimentais obtidos no estudo de sublimação da 10-metilfenotiazina por microcalorimetria Calvet.

Ensaio	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{cap\_am}} / \text{mg}$	25,068	25,213	22,848	25,118	24,429	25,305
$m_{\text{cap\_ref}} / \text{mg}$	25,115	25,304	22,921	25,215	24,439	25,332
$m_{\text{am}} / \text{mg}$	4,134	4,059	3,867	3,855	4,285	3,510
$T / \text{K}$	391,11	391,12	391,12	391,11	391,15	391,11
$T_{\text{amb}} / \text{K}$	293,2	293,4	292,9	293,3	293,3	292,8
$\Delta H_{\text{corr}}(\text{branco}) / \text{mJ}$	0,995	3,543	17,379	4,651	2,103	-2,045
$\Delta H_{\text{observ}} / \text{J}$	2,450	2,393	2,296	2,260	2,524	2,099
$\Delta H_{\text{corrigido}} / \text{J}$	2,451	2,397	2,313	2,265	2,526	2,096
$\Delta_{\text{cr},298,15\text{K}}^{\text{g,T}} H_{\text{m}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	127,68	127,16	128,80	126,50	126,95	128,62
$[H_{\text{T}}^{\circ} - H_{298,15\text{K}}^{\circ}] / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	22,99	22,99	22,99	22,99	23,00	22,99
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	104,69	104,17	105,81	103,51	103,95	105,64
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) = 104,6 \pm 1,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						

Tabela 4.5 - Resultados obtidos nos ensaios de calibração do microcalorímetro Calvet, com antraceno à temperatura de 447-448 K, para a determinação da entalpia de sublimação da 2-metoxifenotiazina.

Ensaio	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{cap\_am}} / \text{mg}$	22,775	20,677	20,183	22,386	22,463	20,644
$m_{\text{cap\_ref}} / \text{mg}$	22,803	20,693	20,205	22,403	22,531	20,699
$m_{\text{am}} / \text{mg}$	3,794	2,606	3,058	3,518	3,040	2,902
$T / \text{K}$	447,45	447,52	447,55	447,55	447,54	447,55
$T_{\text{amb}} / \text{K}$	293,5	294,9	295,5	295,8	296,1	295,8
$\Delta H_{\text{corr}}(\text{branco}) / \text{mJ}$	33,871	52,797	58,170	35,583	41,019	57,543
$\Delta H_{\text{observ}} / \text{J}$	2,760	1,942	2,283	2,614	2,286	2,142
$\Delta H_{\text{corrigido}} / \text{J}$	2,794	1,994	2,341	2,650	2,327	2,199
$[H_{\text{T}}^{\circ} - H_{298,15\text{K}}^{\circ}] / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	34,91	34,93	34,94	34,94	34,93	34,94
$\Delta_{\text{cr},298,15\text{K}}^{\text{g,T}} H_{\text{m}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	131,25	136,40	136,43	134,25	136,41	135,08
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{calibrante}, T) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	135,31	135,33	135,34	135,34	135,33	135,34
$\kappa$	1,0309	0,9922	0,9920	1,0081	0,9921	1,0019
$\bar{\kappa} = 1,0029 \pm 0,0062$						

Tabela 4.6 - Resultados experimentais obtidos no estudo de sublimação da 2-metoxifenotiazina por microcalorimetria Calvet.

Ensaio	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{cap\_am}} / \text{mg}$	22,722	21,487	21,839	21,487	21,383	20,696
$m_{\text{cap\_ref}} / \text{mg}$	22,774	21,487	21,937	21,532	21,450	20,698
$m_{\text{am}} / \text{mg}$	3,589	2,967	2,804	2,930	2,944	3,023
$T / \text{K}$	447,55	447,55	447,55	447,55	447,45	447,55
$T_{\text{amb}} / \text{K}$	293,8	294,2	294,4	293,7	295,3	293,6
$\Delta H_{\text{corr}}(\text{branco}) / \text{mJ}$	37,347	43,038	51,702	48,902	52,284	50,689
$\Delta H_{\text{observ}} / \text{J}$	2,677	2,225	2,104	2,186	2,203	2,267
$\Delta H_{\text{corrigido}} / \text{J}$	2,639	2,182	2,053	2,137	2,151	2,217
$\Delta_{\text{cr},298,15\text{K}}^{\text{g,T}} H_{\text{m}}^{\circ} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	171,51	172,48	172,59	171,58	172,10	172,47
$[H_{\text{T}}^{\circ} - H_{298,15\text{K}}^{\circ}] / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	42,52	42,52	42,52	42,52	42,49	42,52
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	128,99	129,96	130,07	129,06	129,62	129,95
$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298,15\text{K}) = 129,6 \pm 1,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$						

### 4.5.2. Efusão de Knudsen

A tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos, por efusão de Knudsen, da 2-metiltiofenotiazina. Nas figuras 4.10 a 4.13 são apresentadas as representações gráficas de  $\ln p$  em função de  $(1/T)$ , para o conjunto de valores obtidos, para as células pequenas, média e grande e, também, para os valores globais, para o mesmo composto.

Tabela 4.7 - Resultado experimentais obtidos pelo método de efusão de Knudsen para o composto 2-metiltiofenotiazina.

T / K	t / s	células	m / mg			p / Pa		
			$m_A$	$m_B$	$m_C$	$p_A$	$p_B$	$p_C$
386,15	28245	A3-B6-C9	5,69	8,68	12,58	0,1162	0,1123	0,1138
388,17	28245	A2-B5-C8	7,40	11,27	15,62	0,1497	0,1478	0,1424
390,14	28245	A1-B4-C7	9,38	13,30	18,91	0,1927	0,1771	0,1769
392,13	21715	A1-B4-C7	8,56	12,84	17,52	0,2296	0,2230	0,2138
394,15	21715	A2-B5-C8	10,63	15,95	22,51	0,2819	0,2742	0,2689
395,65	21715	A3-B6-C9	11,85	18,50	25,76	0,3187	0,3152	0,3068
396,65	14869	A3-B6-C9	8,81	10,56	10,57	0,3465	0,3508	0,3375
398,20	14869	A2-B5-C8	14,08	16,30	19,50	0,4110	0,4114	0,4009
400,16	14869	A1-B4-C7	19,38	22,86	27,46	0,4179	0,4996	0,4943
402,15	10885	A3-B6-C9	11,19	16,69	24,72	0,6053	0,5720	0,5922
404,22	10885	A2-B5-C8	14,25	21,77	27,51	0,7634	0,7562	0,6640
406,18	10885	A1-B4-C7	16,47	25,57	36,14	0,8961	0,9015	0,8954

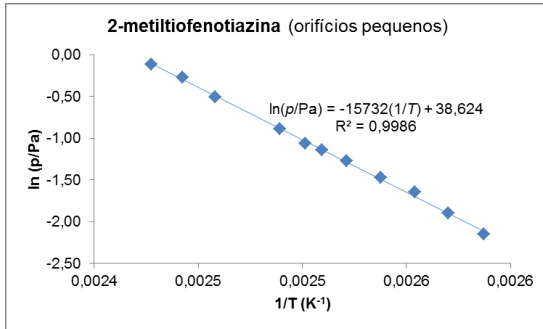


Figura 4.10 - Representação gráfica de  $\ln p$  em função de  $(1/T)$ , para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos, para o composto 2-metilfenotiazina.

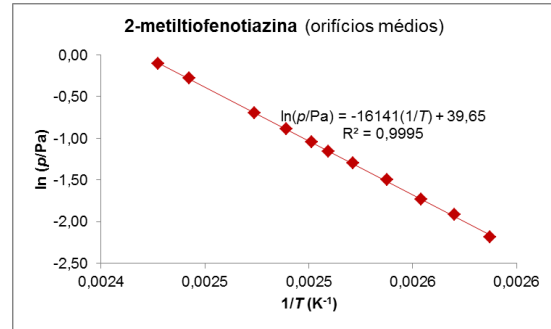


Figura 4.11 - Representação gráfica de  $\ln p$  em função de  $(1/T)$ , para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios médios, para o composto 2-metilfenotiazina.

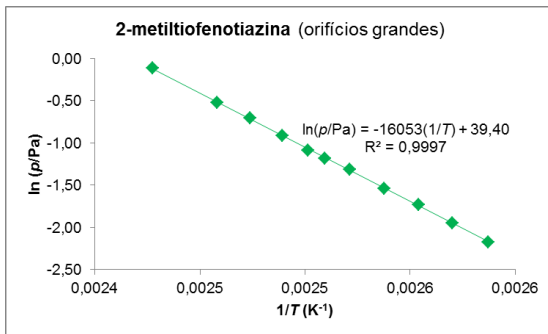


Figura 4.12 - Representação gráfica de  $\ln p$  em função de  $(1/T)$ , para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios grandes, para o composto o 2-metilfenotiazina.

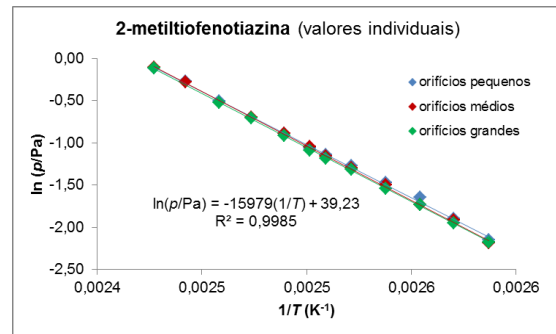


Figura 4.13 - Representação gráfica de  $\ln p$  em função de  $(1/T)$ , para o conjunto de valores obtidos para o composto 2-metilfenotiazina.

A tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos, por efusão de Knudsen, da 2-iodofluoreno. Nas figuras 4.14 a 4.17 são apresentadas as representações gráficas de  $\ln p$  em função de  $(1/T)$ , para o conjunto de valores obtidos, para as células pequenas, média e grande e, também, para os valores globais, para o respetivo composto.



Tabela 4.8 - Resultado experimentais obtidos pelo método de efusão de Knudsen para o composto 2-iodofluoreno.

T / K	t / s	células	m / mg			p / Pa		
			m <sub>A</sub>	m <sub>B</sub>	m <sub>C</sub>	p <sub>A</sub>	p <sub>B</sub>	p <sub>C</sub>
341,17	28962	A3-B6-C9	7,12	10,78	15,44	0,1805	0,1474	0,1173
343,22	28962	A2-B5-C8	8,91	13,67	19,24	0,1783	0,1507	0,1172
345,12	28962	A1-B4-C7	10,42	15,93	22,95	0,1800	0,1515	0,1222
347,16	21765	A3-B6-C9	9,75	14,83	21,40	0,2994	0,2807	0,2183
349,21	21765	A2-B5-C8	12,30	18,72	26,09	0,2945	0,2770	0,2165
350,12	21765	A1-B4-C7	12,74	19,63	28,40	0,2950	0,2683	0,2246
352,17	17180	A3-B6-C9	12,33	19,08	27,26	0,4883	0,3940	0,3548
353,22	17180	A2-B5-C8	14,19	21,59	30,07	0,4874	0,4071	0,3553
355,12	17180	A1-B4-C7	16,28	25,46	36,30	0,4809	0,4126	0,3624
357,16	11547	A3-B6-C9	13,43	20,85	29,49	0,8589	0,7059	0,5752
359,20	11547	A2-B5-C8	16,96	25,80	35,91	0,8628	0,7299	0,5818
361,12	11547	A1-B4-C7	19,30	30,04	42,56	0,8554	0,7400	0,5915

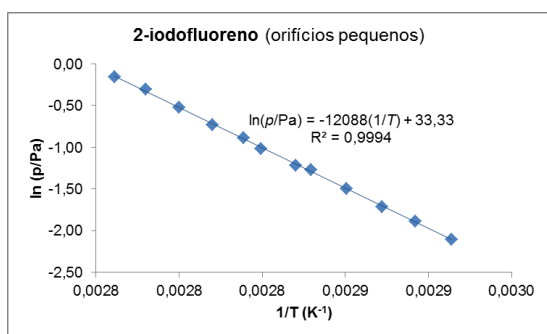


Figura 4.14 - Representação gráfica de ln p em função de (1/T), para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios pequenos, para o composto 2-iodofluoreno.

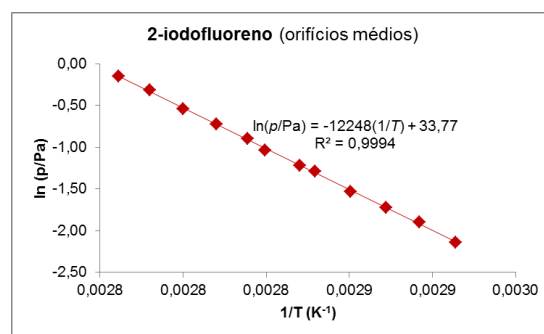


Figura 4.15 - Representação gráfica de ln p em função de (1/T), para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios médios, para o composto 2-iodofluoreno.

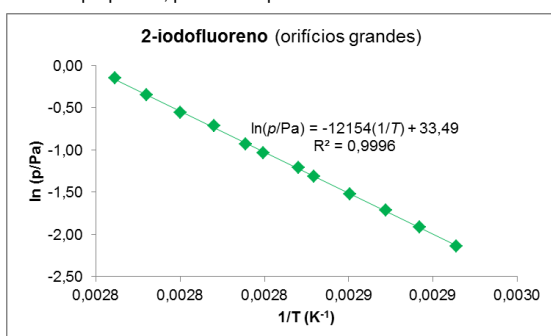


Figura 4.16 - Representação gráfica de ln p em função de (1/T), para o conjunto de valores obtidos, com as células de efusão de orifícios grandes, para o composto 2-iodofluoreno.

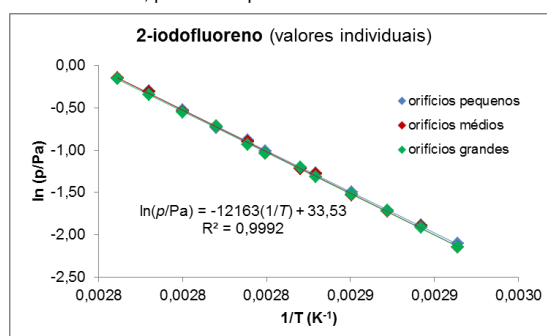


Figura 4.17 - Representação gráfica de ln p em função de (1/T), para o conjunto de valores obtidos para o composto 2-iodofluoreno.

Na tabela 4.9 são apresentados os parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, e os valores calculados para a entalpia e entropia de sublimação à temperatura média, para a 2-metilfenotiazina e o 2-iodofluoreno. A tabela 4.10 apresenta valores de pressão de vapor de 0,1 a 1 Pa com incrementos de 0,1, e as correspondentes temperaturas para cada um dos compostos. A tabela 4.11 apresenta a entalpia, entropia e energia de Gibbs de sublimação molares padrão, à temperatura de 298,15 K dos dois compostos estudados.

Tabela 4.9 - Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, obtidos a partir de regressões lineares, e valores calculados para a entalpia e entropia de sublimação à temperatura média, para cada um dos compostos.

Orifícios	a	b	$\langle T \rangle / K$	$\langle p \rangle / Pa$	$\Delta_{cr}^g H_m^o(\langle T \rangle)$ kJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{cr}^g S_m^o(\langle T \rangle, \langle p \rangle)$ J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
2-metilfenotiazina						
A1-A2-A3	38,63±0,50	15732±200			130,8±1,7	
B1-B2-B3	39,65±0,31	16141±123			134,2±1,0	
C1-C2-C3	39,40±0,22	16053±87			133,5±0,7	
Resultados globais	39,23±0,28	15979±112	396,17	0,331	132,9±0,9	335,5±2,3
2-iodofluoreno						
A1-A2-A3	33,33±0,27	12088±94			100,5±0,8	
B1-B2-B3	33,77±0,28	12248±98			101,8±0,8	
C1-C2-C3	33,49±0,22	12154±76			101,1±0,6	
Resultados globais	33,53±0,17	12163±58	351,15	0,330	101,1±0,5	287,9±1,4

Tabela 4.10 - Valores de pressão de vapor e correspondentes temperaturas para cada um dos compostos.

p/Pa	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
T / K										
2-metilfenotiazina	384,7	391,3	395,2	398,0	400,2	402,1	403,6	405,0	406,2	407,3
2-iodofluoreno	339,4	346,1	350,2	353,1	355,4	357,3	358,9	360,4	361,6	362,7

Tabela 4.11 - Entalpia, entropia e energia de Gibbs de sublimação molares padrão, à temperatura de 298,15 K, para cada um dos compostos.

Composto	$\Delta_{cr}^g H_m^o(298,15K)$ kJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{cr}^g S_m^o(298,15K)$ J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{cr}^g G_m^o(298,15K)$ kJ.mol <sup>-1</sup>
2-metilfenotiazina	137,8 ± 0,9	244,8 ± 2,3	64,8 ± 1,1
2-iodofluoreno	101,1 ± 0,5	188,7 ± 3,6	46,7 ± 1,3

## Bibliografia

- [1] - Grain C. F., em Lyman W. J., Reehl W. F., Rosenblatt D. H. (editors), Washington D. C., 1990 (citado em Chickos, J. S., *Thermochemica Acta*, 313 (1998) 19).
- [2] - Cox J. D., Pilcher G., *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- [3] - Calvet E. em *Experimental Thermochemistry*, Vol. 1, Capítulo 12, F. D. Rossini editor: Interscience Publishers, New York, 1956.
- [4] - Calvet E. em *Experimental Thermochemistry*, Vol. 2, Capítulo 17, H. A. Skinner editor: Interscience Publishers, New York, 1962.
- [5] - Ribeiro da Silva M. A. V., Matos M. A. R., Amaral L. M. P. F., *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 565.
- [6] - Santos L. M. N. B. F., Schröder B., Fernandes O. O. P., Ribeiro da Silva M. A. V., *Thermochim. Acta*, 415 (2004) 15.
- [7] - Sabbah R., Xu-wu A., Chickos J. S., Planas Leitão M. L., Roux M. V., Torres L. A., *Thermochim. Acta*, 331 (1999) 93.
- [8] - <http://webbook.nist.gov> (consulta em Setembro 2013).
- [9] - Knudsen M., *Ann. Phys.* 28 (1909) 75 (citado na referencia [12]).
- [10] - Knudsen M., *Ann. Phys.* 28 (1909) 999 (citado na referencia [12]).
- [11] - Knudsen M., *Ann. Phys.* 29 (1909) 179 (citado na referencia [12]).
- [12] - Ribeiro da Silva M. A. V., Monte M. J. S., Santos L. M. N. B. F., *J. Chem. Thermodyn.* 38 (2006) 778.
- [13] - Dushman, S., *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, 2nd, John Wiley & Sons Inc., New York, 1962 (citado em Monte M. J. S., Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1990).
- [14] - Chickos J. S., Hesse D. G., Liebman J. F., *Struc. Chem.* 4 (1993) 261 (citado em Chickos, J. S., Nichols, G.; Wilson, J., Orf, J., Webb, P., Wang, J., em *Energetics of Stable Molecules and Reactives Intermediates*, Minas da Piedade (editor), NATO Science, 1998).
- [15] - Domalski E. S., Hearing E. D., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17 (1988) 1637 (citado em Chickos J. S., Nichols G., Wilson J., Orf J.; Webb P.; Wang J., em *Energetics of Stable Molecules and Reactives Intermediates*, Minas da Piedade (editor), NATO Science, 1998).
- [16] - Benson S. W.; *Thermochemical Kinetics*, 2.<sup>a</sup> edição, John Wiley and Sons, 1976 (citado em Chickos J. S., Nichols G., Wilson J.; Orf J., Web, P.; Wang J., em

*Energetics of Stable Molecules and Reactive Intermediates*, Minas da Piedade (editor), NATO Science, 1998).

[17] - Stull D. R., Westrum E. F., Sinke G. C., *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1969.

# **Capítulo 5**

## **ESTIMATIVAS DE ENTALPIAS DE FORMAÇÃO NO ESTADO GASOSO POR VIA COMPUTACIONAL**

### **5. Estimativas de entalpia de formação no estado gasoso por via computacional**

---

- 5.1. Descrição do método**
- 5.2. Resultados**  
**Bibliografia**



## 5. Estimativas de entalpias de formação no estado gasoso por via computacional

Adicionalmente ao estudo experimental foram estimadas as entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos três derivados da fenotiazina, objeto de estudo desta dissertação, utilizando métodos computacionais. Neste capítulo, será feita uma breve descrição do método de cálculo utilizado e serão apresentados os resultados obtidos.

### 5.1. Descrição do método G3(MP2)//B3LYP

O método composto G3(MP2)//B3LYP<sup>[1]</sup> é uma variação da teoria Gaussian-3 (G3)<sup>[2]</sup>. Este método é utilizado para o cálculo da energia de moléculas contendo átomos da primeira e segunda séries da tabela periódica, com uma qualidade de resultados e requisitos computacionais satisfatórios.

Os principais passos do cálculo computacional G3(MP2)//B3LYP são apresentados na Tabela 5.1. Inicialmente, é feita a otimização da geometria da molécula com recurso à teoria dos funcionais de densidade, DFT (do inglês *Density Functional Theory*), utilizando o método híbrido B3LYP com a base 6-31G(*d*). A energia vibracional do ponto zero (ZPVE de *Zero Point Vibrational Energy*) é obtida ao mesmo nível teórico e as frequências de vibração são escaladas por um fator de 0.9613<sup>[3]</sup>, para corrigir imperfeições do método que as sobrestimam. De seguida, são determinadas uma série de energias calculadas a geometrias fixas (energias pontuais, do inglês *single point energies*), usando níveis teóricos mais elevados: o método da interação de configurações quadrático, QCISD(T) (do inglês *Quadratic Configuration Interaction Single, Double and Triple*) com a base de funções 6-31G(*d*) e o método Møller-Plesset de ordem de perturbação 2 (MP2), com o conjunto de funções de base G3MP2large. Outras correcções também estão envolvidas como a correcção orbital spin e a correcção de elevado nível.

As energias calculadas para uma temperatura de 0 K foram corrigidas para a temperatura de referência de 298.15 K, utilizando as energias de translação, rotação e vibração (constituem a correção térmica para a energia) e a energia vibracional do ponto zero.

Tabela 5.1 - Níveis de cálculo do método G3(MP2)//B3LYP.

	Método	Base
Geometria	B3LYP	6-31G(d)
Energia de vibração do ponto zero		
Energias pontuais ( <i>Single-point energies</i> )	QCISD(T,FC) MP2(FC)	6-31G(d) G3MP2large

Com base no conhecimento do valor da energia de moléculas é possível estimar a entalpia molar de formação padrão para um dado composto, a partir de reações de trabalho (reações de substituição de grupos) e sabendo os valores experimentais das entalpias de formação para todas as outras espécies intervenientes nessas reações.



## 5.2. Resultados

No estudo computacional de cada um dos derivados da fenotiazina usou-se um conjunto de reações de trabalho que estão apresentadas nas tabelas 5.2 a 5.4. As referências bibliográficas dos compostos utilizados nestas reações de trabalho encontram-se em anexo (Anexo 1).

Estas reações permitem estimar os valores de entalpia de formação no estado gasoso dos correspondentes compostos, também registados nas referidas tabelas.

Tabela 5.2 - Reações de trabalho para a 10-metilfenotiazina e as correspondentes entalpias de reação e de formação no estado gasoso, a  $T=298,15$  K.

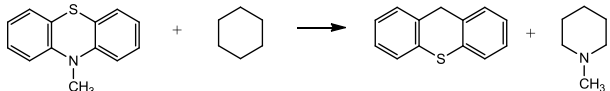
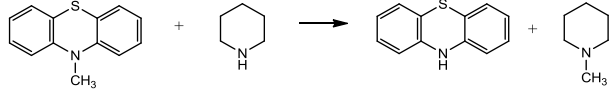
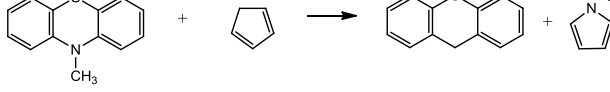
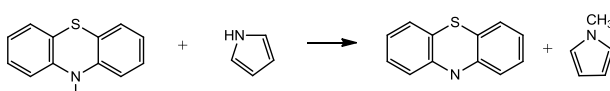
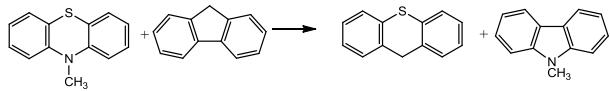
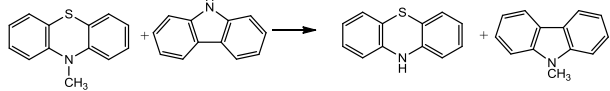
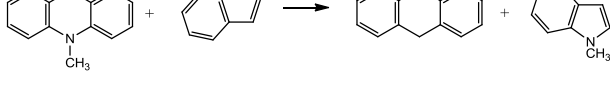
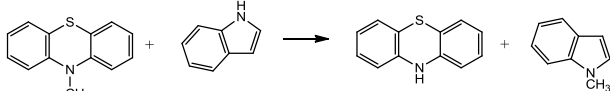
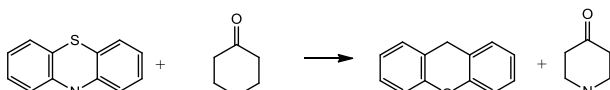
Reações de trabalho	$\Delta_r H(g)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^0(g)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	(1) 10,14	272,8
	(2) -12,34	270,2
	(3) -82,02	269,5
	(4) -6,42	270,9
	(5) -41,97	267,9
	(6) -11,59	275,5
	(7) -58,08	271,4
	(8) -10,05	271,3
	(9) 23,49	260,6

Tabela 5.3 - Reações de trabalho para o 2-metoxifenotiazina e as correspondentes entalpias de reação e de formação no estado gasoso, a  $T=298,15$  K.


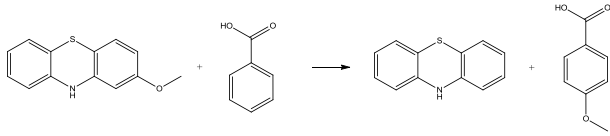
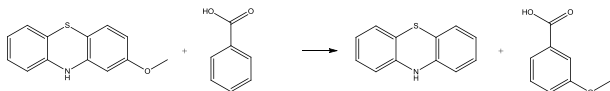
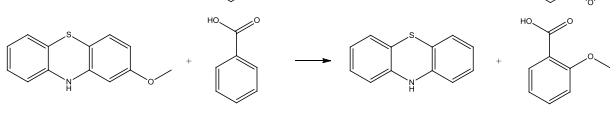
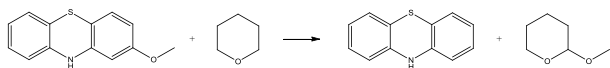
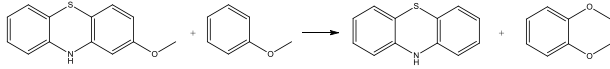
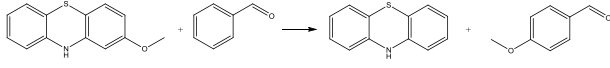
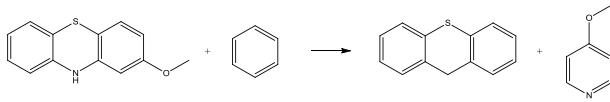
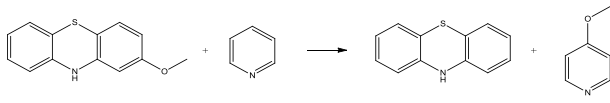
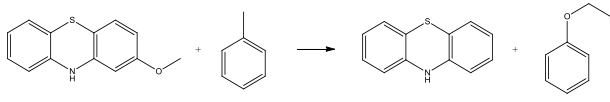
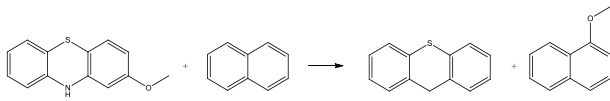
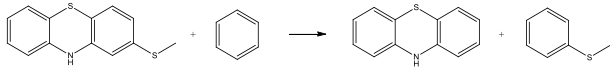
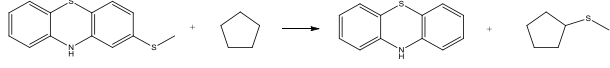
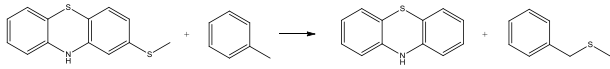
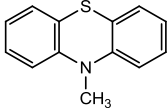
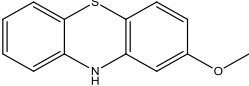
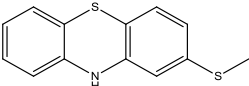
Reações de trabalho	$\Delta_r H(g)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^o(g)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 (10)	-0,45	119,8
 (11)	-4,96	116,9
 (12)	-1,31	119,0
 (13)	17,39	112,6
 (14)	-10,06	103,7
 (15)	12,53	101,9
 (16)	-5,40	109,2
 (17)	-3,76	121,7
 (18)	-8,36	119,6
 (19)	-2,96	120,7
 (20)	-2,69	119,2

Tabela 5.4 - Reações de trabalho para o 2-metilfenotiazina e as correspondentes entalpias de reação e de formação no estado gasoso, a  $T=298,15$  K.

Reações de trabalho	$\Delta_r H(g)/\text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^o(g)/\text{kJ.mol}^{-1}$
	0,45	284,0
	0,95	280,5
	12,95	285,7

Na tabela 5.5, registam-se os valores médios dos resultados estimados computacionalmente para os compostos 10-metilfenotiazina e 2-metilfenotiazina e o intervalo de valores estimados para o 2-metoxifenotiazina.

Tabela 5.5 - Valores médios e intervalos de valores de entalpia de formação molar padrão, no estado gasoso, estimados via cálculos computacionais.

Composto	Estrutura	$\Delta_f H_m^o(g)/\text{kJ.mol}^{-1}$
10-metilfenotiazina		271,2 <sup>a</sup>
2-metoxifenotiazina		[116,9 – 121,7] <sup>b</sup>
2-metilfenotiazina		283,4 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> valor médio determinado a partir das reações (1) a (8); <sup>b</sup> intervalo de valores definido a partir das reações (10) a (12) e (17) a (20); <sup>c</sup> valor médio determinado a partir das reações (21) a (23).

## Bibliografia

- [1] – Baboul A. G., Curtiss L. A., Redfern P. C., Raghavachari K., *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7650.
- [2] – Curtiss L. A., Raghavachari K., Redfern P. C., Rassolov V., Pople J. A., *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 7764
- [3] – Merrick J. P., Moran D., Radom L., *J. Phys. Chem.*, 111 (2007) 11683.

# **Capítulo 6**

## **Conclusões**

### **6. Conclusões**

---

- 6.1. Entalpias de formação molares padrão, no estado gasoso**
  - 6.2. Análise de resultados dos derivados da fenotiazina**
- Bibliografia**



## 6.1. Entalpias de formação molares padrão, no estado gasoso

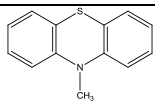
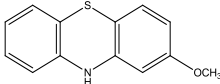
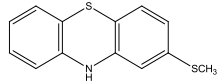
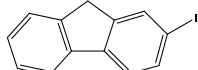
Os valores experimentais das entalpias molares padrão de formação, na fase cristalina,  $\Delta_f H_m^o(\text{cr})$ , e de sublimação,  $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o$ , obtidos em 3.6 e 4.5, respetivamente, de todos os compostos estudados nesta dissertação, encontram-se registados na tabela 6.1. A partir destes dois parâmetros experimentais, e por recurso à equação (1.1), a seguir transcrita, calculou-se os valores das entalpias de formação molares padrão, em fase gasosa,  $\Delta_f H_m^o(\text{g})$ , a 298,15 K, para os três derivados da fenotiazina, que também se encontram registados na referida tabela. Na mesma tabela, para os compostos 10-metilfenotiazina e 2-metoxifenotiazina, no parâmetro da entalpia de sublimação além do valor determinado pela técnica de microcalorimetria Calvet nesta dissertação, surge um outro valor determinado pelo método de efusão de Knudsen, por outro investigador<sup>[1]</sup>.

$$\Delta_f H_m^o(\text{g}) = \Delta_f H_m^o(\text{cr}) + \Delta_{\text{cr}}^g H_m^o$$

Comparando os resultados experimentais para a 10-metilfenotiazina, verifica-se que os valores de entalpia de sublimação obtidos pelas técnicas de microcalorimetria Calvet e efusão de Knudsen,  $(104,6 \pm 1,7)$  kJ·mol<sup>-1</sup> e  $(108,9 \pm 0,8)$  kJ·mol<sup>-1</sup>, são razoavelmente próximos e, por essa razão, neste trabalho, optou-se por considerar o valor médio dos dois resultados,  $(106,8 \pm 1,9)$  kJ·mol<sup>-1</sup>.

No que se refere à 2-metoxifenotiazina, verifica-se que os resultados obtidos para a entalpia de sublimação pelas duas técnicas supracitadas são discrepantes, diferindo de 9,5 kJ·mol<sup>-1</sup>; por esta razão, cada um destes valores foi usado individualmente no cálculo da entalpia de formação do composto, em fase gasosa.

Tabela 6.1 - Valores de entalpias de formação molares padrão, nos estados cristalino e gasoso, e entalpias de sublimação, a 298,15 K.

Composto	Estrutura	$\Delta_f H_m^o$ (cr) / kJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{cr}^g H_m^o$ / kJ.mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f H_m^o$ (g) / kJ.mol <sup>-1</sup>
10-metilfenotiazina		165,0 ± 3,3	104,6 ± 1,7 <sup>a</sup> 108,9 ± 0,8* <sup>b</sup> <106,8 ± 1,9>	269,6 ± 3,7 273,9 ± 3,4 <271,8 ± 3,8> <sup>c</sup>
2-metoxifenotiazina		3,9 ± 3,4	129,6 ± 1,6 <sup>a</sup> 139,1 ± 1,8* <sup>b</sup>	133,5 ± 3,8 143,0 ± 3,8
2-metilfenotiazina		150,6 ± 2,5	137,8 ± 0,9 <sup>b</sup>	288,4 ± 2,7 <sup>c</sup>
2-iodofluoreno		—	101,1 ± 0,5 <sup>b</sup>	—

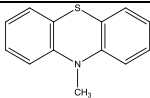
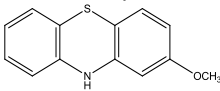
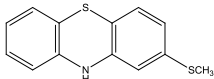
\*valores determinados por outro investigador<sup>(1)</sup>;<sup>a</sup>valor determinado por microcalorimetria Calvet; <sup>b</sup>valor determinado por efusão de Knudsen; <sup>c</sup>valor escolhido para esta dissertação.

Na tabela 6.2, encontram-se compilados os valores das entalpias de formação molares padrão, no estado gasoso, estimados por via computacional e obtidos experimentalmente, para os três compostos derivados da fenotiazina (valores resumidos nas tabelas 5.5 e 6.1, respetivamente). A comparação dos dois conjuntos de resultados permite afirmar que para a 10-metilfenotiazina há uma boa coerência entre os resultados; no caso da 2-metilfenotiazina há uma diferença de 5 kJ.mol<sup>-1</sup> entre os valores experimentais e os computacionais, que poderá ser justificada pelo menor número de reações de trabalho construídas, devido à pouca disponibilidade de valores experimentais fiáveis de entalpias de formação no estado gasoso, de compostos com estruturas afins. Este facto influenciou a definição do intervalo de valores, e, conseqüentemente, o seu valor médio. Contudo, a convergência dos resultados para estes dois compostos suportam a sua credibilidade.

No caso da 2-metoxifenotiazina, verifica-se que não há concordância entre os dois valores experimentais obtidos, calculados com base em dados determinados por diferentes técnicas, o que se propaga para o intervalo de valores estimados computacionalmente. Uma revisão de toda a informação disponível sobre este composto, conduziu a uma dúvida que poderá vir a esclarecer esta situação: foram encontrados dois compostos diferentes, com o mesmo valor de CAS, a 2-metoxifenotiazina e a 2-metoxi-10-metilfenotiazina. Há, assim, dúvidas relativamente ao composto que foi encomendado, 2-metoxifenotiazina, e o que foi fornecido, de facto.



Tabela 6.2 - Valores de entalpias de formação molares padrão, no estado gasoso, estimadas por via computacional.

Composto	Estrutura	$\Delta_f H_m^0$ (g)/ kJ.mol <sup>-1</sup> (exp)	$\Delta_f H_m^0$ (g)/ kJ.mol <sup>-1</sup> (teórica)
10-metilfenotiazina		271,8 ± 3,8	271,2*
2-metoxifenotiazina		133,5 ± 3,8 <sup>a</sup> 143,0 ± 3,8 <sup>b</sup>	[116,9 – 121,7]
2-metiltofenotiazina		288,4 ± 2,7	283,4*

\*Valor médio de resultados.

## 6.2. Análise de resultados dos derivados da fenotiazina

Nas figuras 6.1 a 6.3 estão apresentados os incrementos entálpicos para a “introdução” de grupos metilo, metoxi e metiltio, respetivamente, em compostos cíclicos cujos valores de entalpia de formação no estado gasoso estão disponíveis na literatura. Os valores obtidos no presente trabalho também estão incluídos para efeitos comparativos. Os incrementos são calculados como a diferença entre as entalpias de formação molares padrão, na fase gasosa, dos respetivos compostos nos esquemas das reações apresentadas.

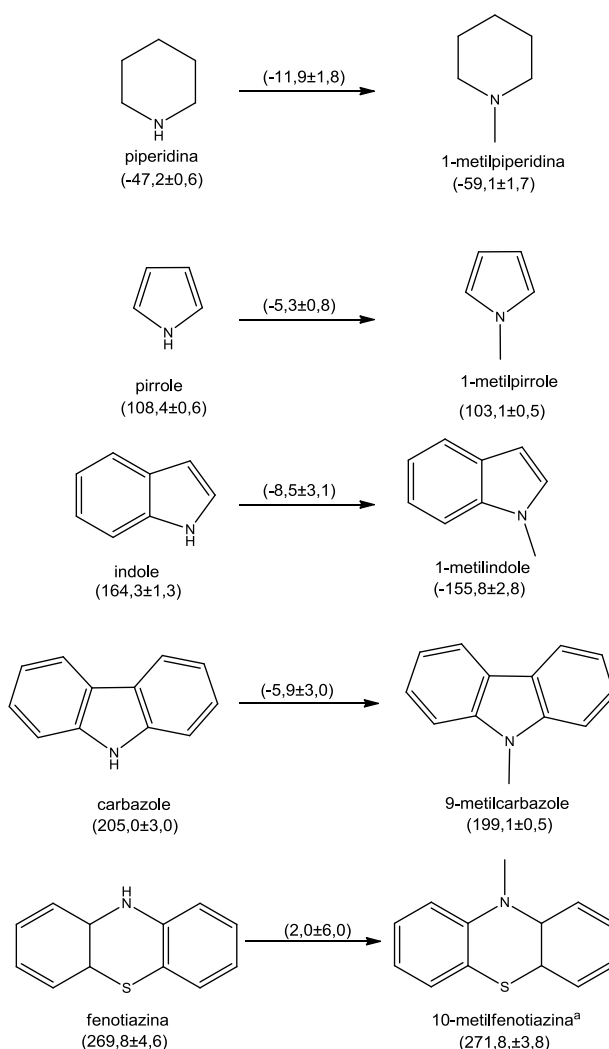


Figura 6.1 - Efeito entálpico (valores em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) da introdução do grupo metilo em compostos cíclicos. <sup>a</sup>Este trabalho.

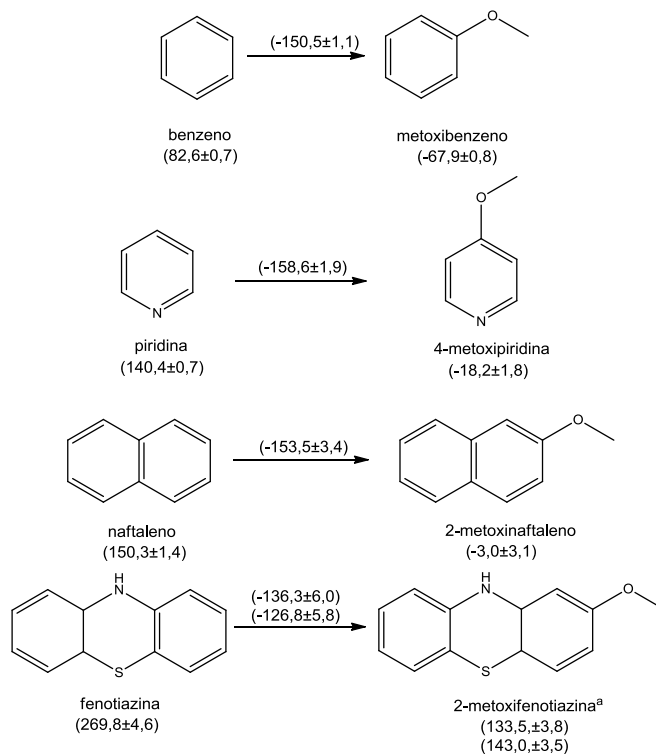


Figura 6.2 - Efeito entálpico (valores em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) da introdução do grupo metoxi em compostos cíclicos. <sup>a</sup>Este trabalho.

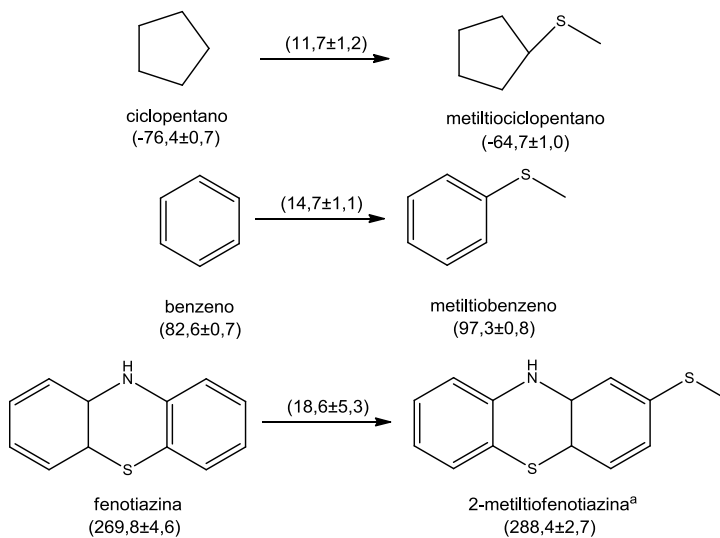


Figura 6.3 - Efeito entálpico (valores em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) da introdução do grupo metiltio a compostos cíclicos. <sup>a</sup>Este trabalho.

Reconhecendo que há heterogeneidade, em termos estruturais, em cada um dos conjuntos de moléculas, considerados nas figuras, o que não permite uma comparação direta dos incrementos entálpicos para cada grupo funcional, a discrepância dos valores obtidos impede uma conclusão sobre a sistematização dos resultados.

Analisando o primeiro conjunto de incrementos entálpicos (figura 6.1) correspondentes à substituição do hidrogénio do grupo amina pelo grupo metilo, verifica-se que para o conjunto de compostos cujo grupo amina se encontra inserido num anel pentagonal (pirrole→1-metilpirrole, indole→1-metilindole e carbazole→9-metilcarbazole) a diferença entálpica varia entre  $-8,5$  e  $-5,3$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , e quando inserido num anel hexagonal saturado (piperidina→1-metilpiperidina) essa diferença é superior  $-11,9$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , denotando uma maior estabilização entálpica. A estabilização entálpica verificada nos dois conjuntos de compostos pode ser explicada pelo facto do grupo metilo ser um dador  $\sigma$ , doando, assim, densidade eletrónica por efeito indutivo, ao átomo de azoto a que está ligado, provocando, de um modo geral, um efeito estabilizante na molécula. Esta mesma estabilização não se verifica no caso da fenotiazina→10-metilfenotiazina, cuja diferença entálpica é de  $2,0 \pm 6,0$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , talvez devido ao ambiente químico que o grupo amina possui nestas estruturas, atendendo a que se encontra em posição *para* em relação a um heteroátomo enxofre, que possui um tamanho, uma eletronegatividade e polaridade de ligações diferentes do átomo de carbono.

A introdução de grupos metoxi e metiltio em compostos cíclicos tem efeitos diferentes, respetivamente, estabilizante e instabilizante, conforme se verifica na gama de valores de incrementos obtidos para os dois conjuntos de compostos, nas figuras 6.2. e 6.3 correspondentes.

## Bibliografia



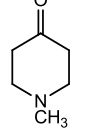
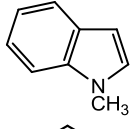
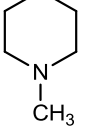
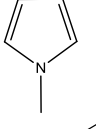
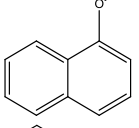
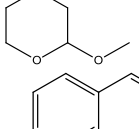
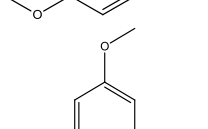
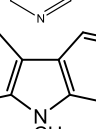
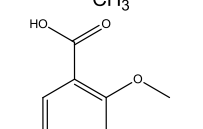
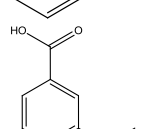
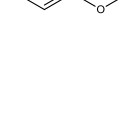
[1] - Freitas V. L. S., comunicação pessoal (2013).



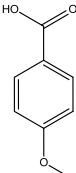
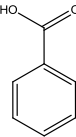
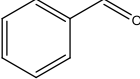

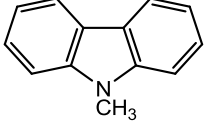

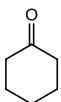


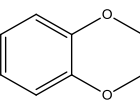
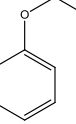
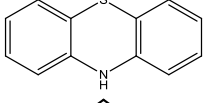
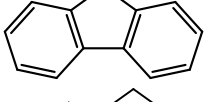
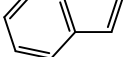
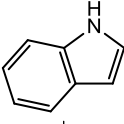
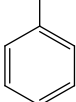
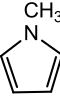
# **ANEXOS**

# Anexo 1

Referências bibliográficas dos valores de entalpia de formação molar padrão, no estado gasoso, de todos os compostos utilizados nos cálculos computacionais.

Composto	Estrutura	Referência
1 - metilpirrole		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
1,3 - ciclopentadieno		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
1-metil-4-piperidona		Ribeiro da Silva, M. A. V., Cabral, J. I. T. A., J. Chem. Eng. Data 51 (2006) 1556.
1-metilindole		Ribeiro da Silva, M. A. V., Cabral, J. I. T. A., Gomes, J. R. B., J. Phys. Chem 41 (2009) 119.
1-metilpiperidina		Ribeiro da Silva, M. A. V., Cabral, J. I. T. A., Gomes, J. R. B., J. Phys. Chem 71 (2005) 3677.
1-metilpirrole		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
2-metoxinaftaleno		Silva, A. L. R., Comunicação pessoal (2013).
2-metoxitetrahidropirano		<a href="http://webbook.nist.gov">http://webbook.nist.gov</a>
4-metoxibenzaldeído		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
4-metoxipiridina		<a href="http://webbook.nist.gov">http://webbook.nist.gov</a>
9-metilcarbazole		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
ácido 2-metoxibenzoico		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
ácido 3-metoxibenzoico		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.



ácido 4-metoxibenzoico		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
ácido benzoico		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
benzaldeído		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
benzeno		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
carbazole		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
ciclohexano		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
ciclohexanona		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
ciclopentadieno		<a href="http://webbook.nist.gov">http://webbook.nist.gov</a>
ciclopentano		<a href="http://webbook.nist.gov">http://webbook.nist.gov</a>
dimetoxibenzeno		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
etoxibenzeno		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
fenotiazina		Freitas, V. L. S., Dissertação de Doutorado (2011).
fluoreno		Freitas, V. L. S., Dissertação de Doutorado (2011).
indeno		Roux, M. V., Temprado, M., Chickos, J. S., Nagano, Y., J. Phys. Chem. Ref. Data, 37 (2008) 1855.
indole		Ribeiro da Silva, M. A. V., Cabral, J. I. T. A., Gomes, J. R. B., J. Phys. Chem A 112 (2009) 12263
metilbenzeno		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
metilciclopentadieno		<a href="http://webbook.nist.gov">http://webbook.nist.gov</a>

metiltiobenzeno		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
metiltiociclopentano		<a href="http://webbook.nist.gov">http://webbook.nist.gov</a>
metiltimetilbenzeno		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
metoxibenzaldeído		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
metoxibenzeno		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
naftaleno		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
piperidina		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
piridina		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
pirrole		Pedley, J. B., Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamics Research Centre, College Station, Texas, 1994.
tetrahidropirano		<a href="http://webbook.nist.gov">http://webbook.nist.gov</a>
tioxanteno		Freitas, V. L. S., Monte, M. J. S., Santos, L. M. N. B. F., Gomes, J. R. B., Ribeiro da Silva, M. D. M. C., <i>J. Phys. Chem. A</i> 113 (2009) 12988.

---